

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

А.С. Федотов

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Рекомендовано Ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия, для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по техническим направлениям подготовки

Оренбург
2013

УДК 547(075.6)

ББК 24.2 я 73

Ф 34

Рецензенты

профессор, доктор биологических наук Г.В.Карпова

доцент, кандидат химических наук Н.Н.Залесова

Федотов А.С.

Ф34 Лабораторный практикум по органической химии: учебное пособие/
А.С.Федотов; - Оренбургский гос. ун-т. ОГУ, 2013 – 173 с.

В учебном пособии изложены методы и приемы работы с органическими веществами и материалами. Даны определения важнейших констант, качественный анализ элементного состава органических веществ и их функциональных групп, Каждая лабораторная работа состоит из краткого теоретического материала, описания опытов и заканчивается контрольными вопросами, на которые должен ответить студент.

Учебное пособие предназначено для студентов обучающихся по техническим направлениям подготовки.

УДК 547 (075.8)

ББК 24.2 я 73

© Федотов А.С., 2013

© ОГУ, 2013

Содержание

Введение	10
1 Организация работы и ведение лабораторного журнала.....	11
2 Правила работы в лаборатории органической химии и меры предосторожности.....	13
3 Опасные вещества.....	15
4 Химическая посуда.....	17
4.1 Сорты стекла.....	17
4.2 Виды посуды.....	18
5 Лабораторная работа № 1. Выделение и очистка органических соединений...	24
5.1 Опыт 1. Получение чистого вещества методом перекристаллизации.....	26
5.2 Опыт 2. Кристаллизация из смешанного растворителя.....	27
5.3 Опыт 3. Сублимация (Возгонка).....	28
5.4 Опыт 4. Экстракция (Извлечение).....	29
5.5 Опыт 5. Извлечение гидрохинона из воды.....	29
5.6 Опыт 6. Разделение жидких смесей и очистка жидкостей (Перегонка).....	30
5.7 Опыт 7. Перегонка смеси при атмосферном давлении.....	31
6 Лабораторная работа №2. Определение важнейших констант органических соединений.....	33
6.1 Опыт 1. Определение температуры плавления органических веществ...	33
6.2 Опыт 2. Определение показателя преломления.....	35
6.3 Опыт 3. Определение плотности исследуемого вещества.....	37
6.4 Опыт 4. Определение молекулярной массы.....	39
6.5 Опыт 5. Определение температуры кипения веществ.....	41
7 Лабораторная работа № 3. Качественный анализ элементного состава органических соединений и обнаружение функциональных групп.....	42
7.1 Опыт 1. Определение углерода и водорода в сахаре или в вазелиновом	

масле.....	42
7.2 Опыт 2. Определение серы, азота, галоидов сплавления с натрием.....	44
7.3 Опыт 3. Открытие азота и серы.....	44
7.4 Опыт 4. Открытие галоидов (Проба Бейльштейна).....	46
7.5 Опыт 5. Открытие галоидов нитратом серебра.....	46
7.6 Опыт 6. Открытие фосфора.....	47
8 Лабораторная работа №4. Анализ органических соединений на функциональные группы.....	48
8.1 Опыт 1. Открытие кратных углерод-углеродных связей.....	48
8.2 Опыт 2. Открытие ароматических систем.....	49
8.3 Опыт 3. Открытие гидроксильных групп.....	50
8.4 Опыт 4. Открытие фенольного гидроксила.....	51
8.5 Опыт 5. Открытие карбоксильной группы.....	51
8.6 Опыт 6. Открытие карбонильной группы в альдегидах и кетонах.....	52
9 Лабораторная работа №5. Алканы, Алкены, Алкадиены, Алкины.....	54
9.1 Предельные углеводороды (алканы).....	54
9.1.1 Опыт 1. Получение метана и его свойства.....	55
9.2 Непредельные углеводороды (алкены).....	57
9.2.1 Опыт 2. Получение этилена и его свойства.....	58
9.3 Диеновые углеводороды (алкадиены).....	60
9.3.1 Опыт 3. Отношение каучука и резины к растворителям.....	61
9.3.2 Опыт 4. Открытие сера в резине.....	61
9.3.3 Опыт 5. Обнаружение двойной связи в резиновом клее.....	62
9.4 Ацетиленовые углеводороды (алкины).....	62
9.4.1 Опыт 6. Получение ацетилена и его свойства.....	63
10 Лабораторная работа №6. Галогенирование.....	65
10.1 Опыт 1. Получение бромистого этила.....	66
10.2 Опыт 2. Получение иодоформа из этилового спирта.....	67
10.3 Опыт 3. Получение хлористого этила.....	68

10.4 Опыт 4. Получение бромбензола.....	69
10.5 Опыт 5. Бромирование толуола.....	70
11 Лабораторная работа №7. Ароматические углеводороды и их производные	71
11.1 Опыт 1. Проба на ароматическую структуру.....	73
11.2 Опыт 2. Нитрование ароматических углеводородов	73
11.3 Опыт 3. Получение орто- и пара-нитротолуолов.....	74
11.4 Опыт 4. Получение стирола.....	75
11.5 Опыт 5. Окисление ароматических углеводородов.....	76
12 Лабораторная работа №8. Спирты (Алкоголи).....	77
12.1 Опыт 1. Обнаружение присутствия воды в спирте и обезвоживание его...	78
12.2 Опыт 2. Получение и гидролиз алкоголятов.....	78
12.3 Опыт 3. Окисление спиртов.....	79
12.4 Опыт 4. Получение глицерата меди.....	80
12.5 Опыт 5. Дегидратация глицерина.....	81
13 Лабораторная работа №9. Альдегиды и кетоны.....	82
13.1 Опыт 1. Получение ацетальдегида.....	83
13.2 Опыт 2. Цветная реакция на альдегиды с фуксинсернистой кислотой.....	84
13.3 Опыт 3. Полимеризация формальдегида	84
13.4 Опыт 4. Конденсация альдегидов с гидразином.....	85
13.5 Опыт 5. Получение пенопласта –мипора.....	85
13.6 Опыт 6. Реакция серебряного зеркала	87
13.7 Опыт 7. Получение ацетона.....	87
13.8 Опыт 8. Цветные реакции на ацетон с нитропруссидом натрия	88
14 Лабораторная работа №10. Карбоновые кислоты.....	89
14.1 Опыт 1. Растворимость карбоновых кислот в воде и щелочи.....	90
14.2 Опыт 2. Определение непредельности жирных кислот, входящих в состав олифы	91
14.3 Опыт 3. Получение метакриловой кислоты.....	92
14.4 Опыт 4. Получение изоамилацетата.....	92

14.5 Опыт 5. Разложение щавелевой кислоты при нагревании.....	93
14.6 Опыт 6. Определение кислотного числа омыления и эфирного числа.....	93
14.7 Опыт 7. Определение числа омыления и эфирного числа.....	94
14.8 Опыт 8. Определения бромного числа.....	95
14.9 Опыт 9. Определение бромного числа масел и олиф.....	96
15 Лабораторная работа № 11. Фенолы	97
15.1 Опыт 1. Растворимость фенола в воде и щелочах.....	98
15.2 Опыт 2. Взаимодействие фенола с бромной водой.....	99
15.3 Опыт 3. Взаимодействие фенолов с хлорным железом.....	99
15.4 Опыт 4. Получение резорциноформальдегидной смолы.....	100
16. Лабораторная работа №12. Амины.....	102
16.1 Опыт 1 Получение анилиноформальдегидной смолы.....	102
16.2 Опыт 2. Взаимодействие анилина с хлорной известью.....	103
16.3 Опыт 3. Бромирование анилина	104
16.4 Опыт 4. Реакция с раствором сульфата меди.....	104
16.5 Опыт 5. Получение аминов из селедочного рассола.....	104
17 Лабораторная работа №13. Алкилирование.....	106
17.1 Опыт 1. Получение диэтилового эфира	106
17.2 Опыт 2. Получение диметилового эфира фталевой кислоты.....	107
17.3 Опыт 3. Получение изопропилтолуолов (цимолов)	108
18 Лабораторная работа №14. Реакции окисления.....	109
18.1 Опыт 1. Получение уксусной кислоты.....	110
18.2 Опыт 2. Получение ацетона	110
18.3 Опыт 3. Синтез хинона	111
19 Лабораторная работа №15. Ацилирование	113
19.1 Опыт 1. Получение изоамилацетата	113
19.2 Опыт 2. Получение уротропина.....	114
19.3 Опыт 3. Получение ацетанилида	115
19.4 Опыт 4. Получение метилметакрилата.....	115

19.5 Опыт 5. Получение бензойноэтилового эфира.....	116
19.6 Опыт 6. Получение α -метилнафталина.....	117
20 Лабораторная работа №16. Реакция полимеризации	118
20.1 Опыт 1. Демполимеризация и полимеризация стирола	119
20.2 Опыт 2. Получение метилметакрилата из полиметилметакрилата.....	120
20.3 Опыт 3. Получение полиметилметакрилата	121
21 Лабораторная работа №17. Поликонденсация	123
21.1 Опыт 1. Получение глифталевой и пентафталевой смол.....	124
21.2 Опыт 2. Получение новолачной смолы	125
21.3 Опыт 3. Получение резорциноформальдегидной смолы.....	126
22 Лабораторная работа №18. Сульфирование	128
22.1 Опыт 1. Получение сульфаниловой кислоты	129
22.2 Опыт 2. Получение п-толуолсульфокислоты	130
23 Лабораторная работа №19. Мыла.....	131
23.1 Опыт 1. Получение хозяйственного мыла	131
23.2 Опыт 2. Растворимость и обменные реакции	132
23.3 Опыт 3. Гидролиз мыла	133
23.4 Опыт 4. Эмульгирующие и моющие свойства мыла	133
24 Лабораторная работа №20. Гетероциклические соединения	135
24.1 Опыт 1. Получение фурфурола	136
24.2 Опыт 2. Качественные реакции на фурфурол	137
24.2.1 Опыт 2.1 Окисление фурфурола	137
24.2.2 Опыт 2.2 Реакция с фуксинсернистой кислотой	138
24.2.3 Опыт 2.3 Получение фенилгидразина фурфурола.....	138
25 Лабораторная работа №21. Углеводы	139
25.1 Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе	139
25.2 Опыт 2. Окисление глюкозы гидроксидом меди (II) в присутствии щелочи	140
25.3 Опыт 3. Окисление глюкозы реактивом Фелинга.....	141

25.4 Опыт 4. Окисление глюкозы аммиачным раствором серебра (реакция серебряного зеркала)	142
25.5 Опыт 5. Образование озаона глюкозы	143
25.6 Опыт 6. Реакция Селиванова на кетоны	145
25.7 Опыт 7. Образование фурфурола из пентазанов	146
25.8 Опыт 8. Доказательство наличия гидроксильных групп в сахарозе	147
25.9 Опыт 9.Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы	147
25.10 Опыт 10. Кислотный гидролиз сахарозы	148
25.11 Опыт 11. Наличие восстанавливающей способности у лактозы	149
25.12 Опыт 12. Реакция крахмала с иодом	150
25.13 Опыт 13. Кислотный гидролиз крахмала	151
25.14 Опыт 14. Ферментативный гидролиз крахмала	153
25.15 Опыт 15. Растворимость клетчатки в реактиве Швейцера	153
25.16 Опыт 16. Взаимодействие клетчатки со щелочью	154
25.17 Опыт 17. Получение амилоида из клетчатки	154
25.18 Опыт 18. Кислотный гидролиз клетчатки	155
25.19 Опыт 19. Получение азотнокислых эфиров клетчатки	156
25.20 Опыт 20. Получение триацетата клетчатки	157
26. Лабораторная работа 22. Аминокислоты и белки.....	160
26.1 Опыт 1. Отношение аминокислот к индикаторам	162
26.2 Опыт 2. Образование медной соли аминокислотной кислоты	163
26.3 Опыт 3. Действие муравьиного альдегида на аминокислоты	164
26.4 Опыт 4. Действие азотистой кислоты на аминокислоты	164
26.5 Опыт 5. Озонирование воздуха пиненом	165
26.6 Опыт 6. Цветные реакции на белки	166
26.7 Опыт 7. Буферные свойства раствора белка	167
26.8 Опыт 8. Обратимое осаждение белков из растворов.....	168
26.9 Опыт 9.Свертывание белков при нагревании	168
26.10 Опыт 10. Осаждение белков концентрированными минеральными	

кислотами.....	169
26.11 Опыт 11. Осаждение белков солями тяжелых металлов	169
26.12 Опыт 12. Обнаружение азота и серы в белках	170
26.13 Опыт 13. Свертывание белков при действии различных веществ	170
Список использованных источников	173

Введение

Данное учебное пособие предназначено для выполнения лабораторных работ по курсу органической химии. Его основной задачей является ознакомление студентов на опыте с общими и характерными реакциями различных классов органических соединений, а также с их индивидуальными особенностями.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой лабораторных работ по органической химии.

Перед каждой лабораторной работой кратко излагается теоретический материал, перечисляются необходимые реактивы и оборудование для проведения тех или иных лабораторных опытов, что в значительной степени облегчает подготовку к занятию, но ни в коем случае не освобождает студента от предварительной домашней подготовки по соответствующим разделам.

Каждая лабораторная работа заканчивается вопросами, способствующими развитию умения логично и последовательно излагать мысли, самостоятельно пополнять свои знания и использовать их на практике.

1 Организация работы и ведение лабораторного журнала

Методы, характер и приемы работы в лаборатории органической химии, а также используемое оборудование имеют резкое отличие от известных студенту работ в лаборатории неорганической химии. Большинство органических соединений являются неэлектролитами, и реакции с их участием протекают гораздо медленнее, чем обычные ионные реакции. Кроме того, помимо желаемых реакций могут протекать вторичные процессы, которые будут требовать дополнительного времени на очистку основного продукта от примесей.

Поэтому при работе с органическими веществами необходимо точно соблюдать все условия предусмотренные опытом, а именно соотношение реагирующих веществ, температуру, давление, продолжительность процесса.

Перед выполнением лабораторной работы каждый студент должен быть подготовлен к ней. Подготовка проводится до занятий по учебникам, методическим пособиям и лекционным записям, затем необходимо внимательно прочитать и самостоятельно усвоить описание работы по данному пособию. В рабочем журнале /общая тетрадь/ для лабораторных работ должны быть: дата, тема, краткое описание опытов, возможные уравнения реакций, четкие выводы и расчеты, а также ответы на контрольные вопросы.

Приступая к выполнению любого опыта, предусмотренного лабораторной работой, студент обязан внимательно ознакомиться с его описанием, с приборами, реактивами и наличием их на рабочем месте. Особое внимание следует обращать на пункты, в которых указано: **ОСТОРОЖНО, ОГНЕОПАСНО, РАБОТАТЬ ПОД ТЯГОЙ, ЯД** и т.д.

В процессе работы следует внимательно следить за ходом опыта, отмечать все изменения и сразу же записывать в лабораторный журнал все свои наблюдения и возможные уравнения протекающих реакций.

В процессе работы необходимо использовать только чистую химическую посуду, так как даже малейшие примеси могут привести не только к срыву опыта, но

и к несчастному случаю. Рабочее место следует содержать в чистоте и ни в коем случае не загромождать посторонними предметами.

Каждый студент всегда должен быть хорошо осведомлен о степени чистоты исходных соединений, с которыми он работает.

После выполнения всех опытов студенты обязаны привести рабочие места в порядок, ответить на контрольные вопросы и защитить лабораторную работу.

При описании опыта не следует дословно переписывать текст данного пособия. Необходимо научиться применять собственные четкие формулировки, пользоваться структурными формулами. Записи должны быть лаконичными.

Для иллюстрации приводится образец записи в лабораторном журнале:

- а) дата проведения опыта /опытов/;
- б) тема: Очистка органических соединений;
- в) название опыта: кристаллизация;
- г) кристаллизация щавелевой кислоты,

д) краткое описание опыта: в стаканчик или коническую колбочку емкостью от 75 до 100 мл помещают 22,0 г щавелевой кислоты, 5,0 мл дистиллированной воды и содержимое стаканчика нагревают до кипения, при этом щавелевая кислота полностью растворяется, горячий раствор быстро фильтруют через маленький складчатый фильтр и фильтрат делят на 2 части. Одну часть быстро охлаждают, погружая в холодную воду. Что наблюдается? Вторую часть горячего раствора оставляют медленно охлаждаться при комнатной температуре в течение 20-25 минут. Что наблюдается? Отличительные признаки.

Полученные кристаллы щавелевой кислоты отфильтровывают с отсасыванием через фильтр фильтровальной бумаги в воронке со стеклянным вкладышем и, не прекращая отсасывания, отжимают кристаллы плоской стеклянной пробкой. После этого осадок промывают несколькими каплями холодной дистиллированной воды, снова отсасывают, переносят его на листок фильтровальной бумаги и отжимают досуха.

Определяют температуру плавления перекристаллизованной и высушенной кислоты.

2. Правила работы в лаборатории органической химии и меры предосторожности

Для обеспечения безопасности работы в лаборатории необходимо, чтобы внимание студента было полностью сосредоточено на выполнении работы.

Каждый студент обязан знать, какими средствами противопожарной защиты (индивидуальными и др.) располагает лаборатория, и где они находятся.

При выполнении лабораторных опытов необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, стремиться к тому, чтобы вещества не попадали на кожу, одежду, нельзя прикасаться к лицу, особенно к глазам, нельзя принимать пищу, громко разговаривать с работающими по соседству студентами. На рабочем месте иметь только ручку, карандаш, рабочую тетрадь, методичку и вычислительную машинку. После выполнения опытов и перед едой тщательно вымыть руки.

Используя реактивы общего назначения, поддерживать на полках порядок в расположении склянок с растворами и веществами, чтобы надпись на склянках была хорошо видна всем работающим за столом. Склянки с летучими веществами тотчас после использования закрывать пробками. Не переносить пробки и пипетки из одних склянок в другие.

Категорически запрещается: работать в лаборатории одному, пробовать химические вещества на вкус, проводить опыты в загрязненной посуде, оставлять опыт и действующие приборы без присмотра, проводить опыты, не связанные с лабораторной работой, приступать к проведению опытов без принятия мер, исключающих возможность травмирования. Проводить опыты в застёгнутом халате, который обеспечивает некоторую индивидуальную защиту.

Нельзя нюхать выделяющиеся, газы или жидкости, близко наклоняясь к сосуду. При определении запаха осторожно вдыхать воздух, слегка направляя к себе пары жидкости или газа легким движением кисти руки. Категорически запрещается выливать в раковину (канализацию) отходы различных растворителей, в том числе и смешивающиеся с водой продукты реакций: кислоты, щелочи и т.д. Данные отходы необходимо сливать в специальные емкости.

При смешивании двух жидкостей, имеющих различные плотности, приливают необходимое количество жидкости имеющей большую плотность к жидкости, имеющей меньшую плотность, при тщательном перемешивании после каждого добавления.

При нагревании и кипячении растворов в пробирке необходимо пользоваться штативами или пробиркодержателями, а отверстие пробирки не направлять на себя или в сторону соседей. Во избежание растрескивания стекла не проводить нагрев пробирки у мениска жидкости и выше его.

При работе с легковоспламеняющимися жидкостями (диэтиловый и петролейный эфиры, бензин, толуол, ацетон, сероуглерод и др.) не должно быть поблизости огня и включенных плиток. Нагревание производить только на предварительно нагретой водяной бане, в колбе, снабженной обратным холодильником.

В случае вспышки горючих веществ в пробирке не бросать её, а закрыть отверстие пробкой.

При разливе горючей жидкости по поверхности рабочего стола, необходимо стол вытереть ветошью или засыпать песком. В случае пожара не следует тушить пламя водой, так как это во многих случаях приводит лишь к расширению очага пожара, а применить углекислотный огнетушитель, песок или противопожарное одеяло.

При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать, правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла.

При разламывании надрезанных стеклянных трубок их необходимо растягивать, а не сгибать, чтобы избежать пореза рук.

Вставляя стеклянную трубку в просверленную резиновую пробку, трубку нужно держать как можно ближе к вставляемому концу, не проталкивать ее, а ввинчивать, смочив водой, вазелином маслом или глицерином. Конец трубки нужно предварительно оплавить.

Работать со щелочными металлами (литий, калий, натрий и др.) необходимо при отсутствии самых незначительных количеств воды, а также дальше от открытых водопроводных кранов, брызгающих шлангов. Резать щелочные металлы

только на сухой белой бумаге, надев очки, не прикасаясь к ним незащищенными руками. По окончании работы тщательно собрать их остатки в банку с керосином или с вазелиновым маслом; остатки не прореагировавшего щелочного металла уничтожают в реакционных сосудах путем добавления этилового спирта.

С ядовитыми веществами «бромом, хлором, сероводородом, фенолом, анилином и др. ядовитыми и дурно пахнущими веществами» работать только в вытяжном шкафу с включенной и исправной вентиляцией

При попадании на лицо, руки и глаза едких веществ необходимо сразу смыть их обильным количеством воды.

Особенно осторожно нужно работать с газами, образующими взрывчатые смеси с воздухом (метан, этилен, ацетилен и др.).

Перед уходом из лаборатории привести рабочее место в порядок и сдать его дежурному, который назначается старостой группы. Дежурный сдает рабочее место лаборанту или инженеру данной аудитории.

При термических ожогах первой степени «краснота, незначительная припухлость» обожженное место смочить от 5 % до 10 % - ным раствором перманганата калия или 5 % - ным раствором танина и наложить повязку, смоченную тем же раствором. При ожоге фенолом - обожженное место обработать спиртом.

При порезах стеклом нужно удалить осколки стекла из раны, края раны смазать йодом и наложить стерильную повязку. При сильных кровотечениях следует наложить выше раны жгут и отправить пострадавшего в медпункт.

3. Опасные вещества

Ниже перечислены некоторые опасные вещества, с которыми студент может столкнуться при выполнении лабораторных работ, дана их краткая характеристика, а также приемы первой помощи при поражении ими.

Азотная, серная кислоты и щелочи сильно разъедают кожу, одежду. Первая помощь: промыть большим количеством чистой воды.

Акрилонитрил, этилен оксид, синильная кислота, цианиды, сильнейшие яды, действующие на кровь и органы дыхания. Первая помощь - искусственное дыхание, кислород, Немедленно вызвать врача.

Ароматические амины - очень токсичны, абсорбируются кожей. При частом контакте развивается хроническое поражение кожи, имеет место опасность заболевания раком, (бензидин, нафтиламин, бензпирен).

Ацетилен, четыреххлористый углерод, хлороформ, метилбромид, тетрахлоран, ароматические, галоидопроизводные обладают наркотическим действием. Первая помощь: свежий воздух, кислород, искусственное дыхание. При попадании на кожу ароматических, галоидпроизводных углеводородов тщательно промыть пораженный участок водой с мылом.

Бензол и его гомологи, нитриты неорганические - яды, действующие на кровь, нарушающие кровообращение. Первая помощь: вызвать рвоту, вдыхать кислород, принимать активированный уголь.

Бром. Смертельная концентрация - 0,04 мг на литр воздуха. Разъедает кожу и органы дыхания. Первая помощь: кожу промыть большим количеством спирта, свежий воздух, вдыхать кислород.

Гидразин и его производные токсичны, вызывают судороги, а фенилгидразин является сильным кожным ядом. Первая помощь: промыть кожу разбавленной уксусной кислотой, принять глюкозу.

Диазометан, изонитрилы, фосген, фосфины, хлор, оксиды азота - сильные яды, действующие на органы дыхания. Первая помощь: свежий воздух, кислород.

Сероводород в больших количествах действует подобно синильной кислоте. Первая помощь: свежий воздух, кислород, искусственное дыхание.

Пиридин и его гомологи, соединения ртути вызывают функциональные нарушения желудочно-кишечного тракта, и центральной нервной системы. Первая помощь: вызвать рвоту, молоко, свежий воздух.

Фосфор желтый - сильный яд. Первая помощь: пить 0,1 % - ный раствор медного купороса, затем вызвать рвоту. При попадании на кожу - соскабливают

под водой, и пораженное место промывают 2 % - ным раствором медного купороса.

Фенолы разъедают кожу и абсорбируются ею. Первая помощь: промыть кожу разбавленными щелочами, большим количеством воды, пить молоко, принимать активированный уголь.

4. Химическая посуда

4.1. Сорты стекла

Наиболее употребительным материалом для изготовления приборов и посуды для химических лабораторий является стекло. Для химической посуды применяются стекла, обладающие относительно малым коэффициентом линейного расширения, устойчивостью к воде, кислотам, щелочам, и достаточно устойчивые к изменениям температуры. Таково, например, молибденовое стекло. На изломе оно имеет желтый цвет. Приборы, работающие при высоких температурах делают, из термостойкого стекла «пирекс», которое на изломе имеет черный цвет. У него меньший коэффициент расширения, чем у молибденового стекла, и оно выдерживает резкий температурный перепад до 250 °С. Его недостаток - малая устойчивость к действию щелочей.

Приборы, требующие максимальной термостойкости, готовят из кварцевого стекла, температура размягчения которого 1400 °С. Это стекло имеет очень малый коэффициент расширения « $6 \cdot 10^{-7}$ см/°С». В отличие от обычного, кварцевое стекло проницаемо для ультрафиолетовых лучей. Поэтому, когда реакции проводят под воздействием ультрафиолетовых лучей, приборы для них готовят из кварцевого стекла.

4.2. Виды посуды

Стаканы.

В стаканах выполняют вспомогательные работы с водными растворами. Они могут служить в качестве сосудов для реакций при температуре не выше 100 °С, если не нужно изолировать процесс от доступа воздуха и влаги. Колбы бывают плоскодонные, круглодонные, грушевидные. В первых в основном готовят и хранят растворы. Работать с ними при повышенных температурах и при работе под вакуумом нельзя. Выше 100 °С пользуются круглодонными колбами, изготовленными из высококачественного стекла. Эти колбы могут быть снабжены форштосами, холодильниками, хлоркальциевыми трубками и другими вспомогательными деталями. Для сложных процессов, когда надо одновременно нагревать, равномерно перемешивать смесь, добавлять один из компонентов по каплям, используют колбы, имеющие два, три, четыре горла. Если таких колб нет, то применяют круглодонные колбы со специальными насадками - форштосами (см. рисунок 1).

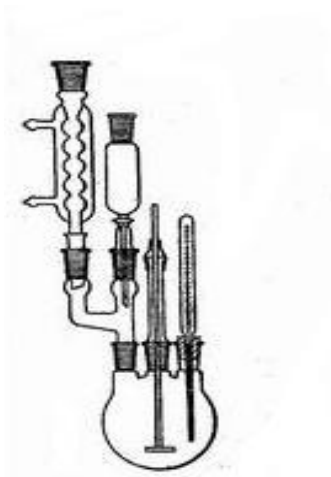


Рисунок 1 – Прибор для определения синтезов

Трехгорлая колба с мешалкой, термометром и двурогим форштосом к которому присоединены обратный холодильник и капельная воронка

Для отсасывания в вакууме служат специальные толстостенные колбы - колбы Бунзена. Для перегонки под атмосферным давлением применяют колбы Вюрца, снабженные отводной трубкой. Для перегонки низкокипящих жидкостей, а также для перегонки в вакууме применяют колбы Кляйзена (см. рисунок 2).

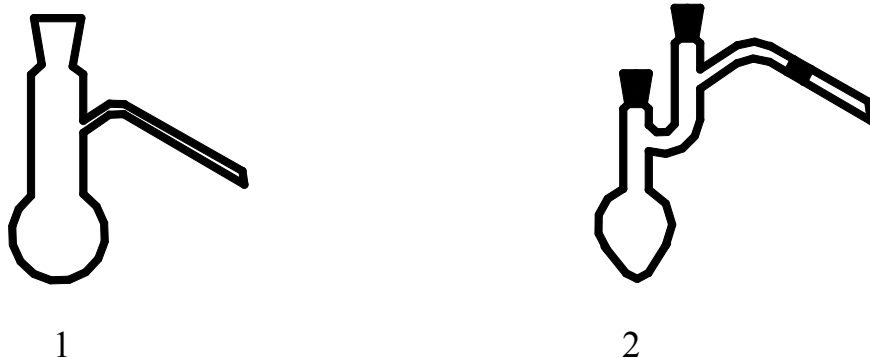


Рисунок 2 – Колбы: 1 – колба Вюрца; 2 – колба Кляйзена

Холодильники.

При перегонке высококипящих жидкостей применяют воздушные холодильники, а при перегонке низкокипящих жидкостей – холодильники Либиха.

В зависимости от целей эксперимента холодильник используют как обратный или нисходящий. Как обратный холодильник Либиха менее эффективен, поэтому для этих целей применяют шаровые и спиральные холодильники. Спиральные холодильники бывают как с охлаждаемой спиралью, так и с неохлаждаемой спиралью (см. рисунок 3).

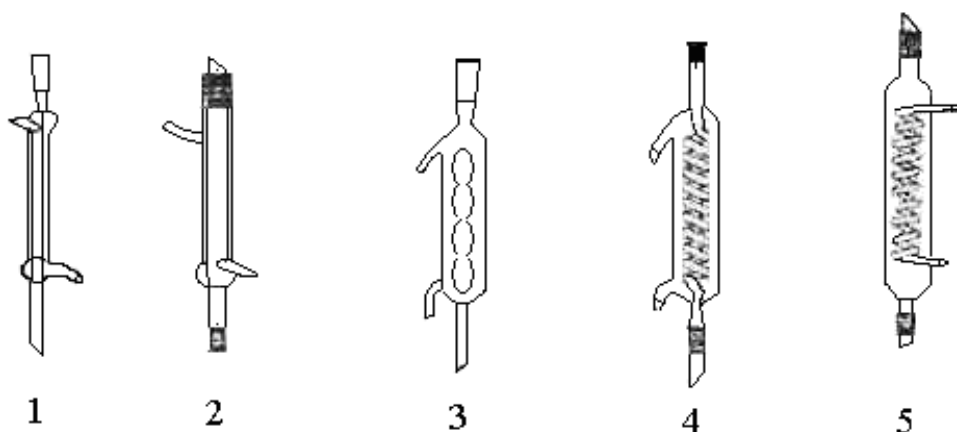


Рисунок 3 - Холодильники: 1 -воздушный ; 2 – Либиха; 3 – обратный шаровой; 4 – с охлаждающей спиралью; 5 - не охлаждающей спиралью

Для соединения холодильника с приемником используют алонжи. Для работы под вакуумом применяют алонжи с боковым отводом, которые представлены на рисунке 4.

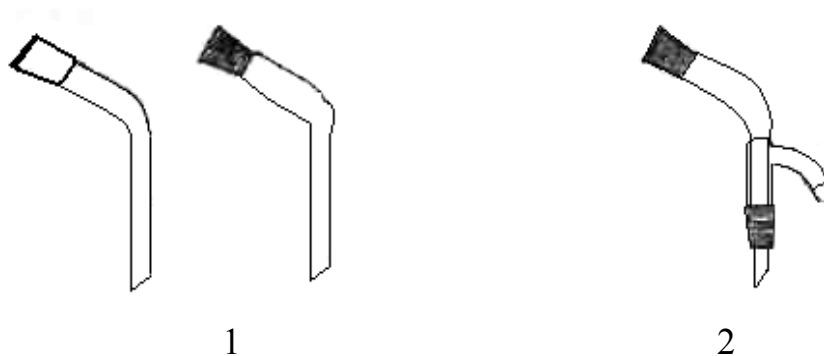


Рисунок 4 – Алонжи: 1 - обычный; 2 – с боковым отростком

Хлоркальциевые трубки

Для предохранения содержимого приборов от доступа влаги из воздуха применяют трубки, заполненные хлористым кальцием или другим веществом, поглощающим водяной пар. Хлоркальциевая трубка изображена на рисунке 5.

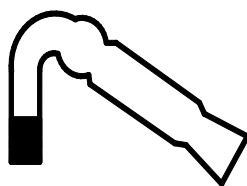


Рисунок 5 - Хлоркальциевая трубка

Капельные и делительные воронки.

Для добавления жидкости к реакционной смеси служат капельные воронки – цилиндрические, шарообразные или грушевидные, а также делительные воронки.

Воронки такой же формы, но с более короткой трубкой, изготовленные из толстого стекла, применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и для экстракции и называются делительными воронками (см. рисунок 6).

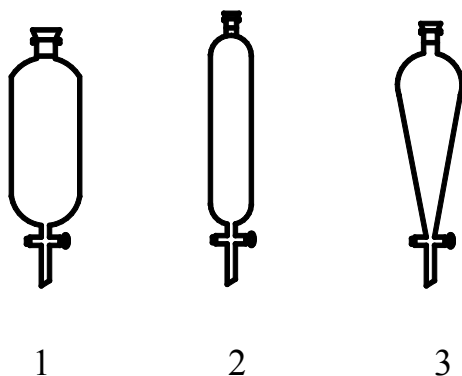


Рисунок 6 – Воронки: 1 – капельная воронка; 2 – делительная воронка цилиндрическая; 3 – делительная воронка грушевидная

Приборы на шлифах.

Корковые и резиновые пробки, а также резиновые трубки, применяемые для соединения частей приборов, малоустойчивы к действию температур и многих химических реагентов. Поэтому очень удобно соединять отдельные части химических приборов стеклянными шлифами. Препараты, при работе с такими приборами получаются чистыми. Кроме того, значительно сокращается время сборки и разборки аппаратуры. Наиболее распространены конусные шлифы, которые обычно имеют стандартные размеры (нормальные шлифы, сокращенно НШ).

Наиболее часто встречаются шлифы размера 10; 14,5; 19; 29. Их выполняют таким образом, чтобы они были плотными и обеспечивали герметичность при работе в вакууме. Перед сборкой приборов шлифы слегка смазывают вазелином или вакуумной смазкой. При необходимости соединение частей приборов с разными размерами шлифов применяют переходы (см. рисунок 7).

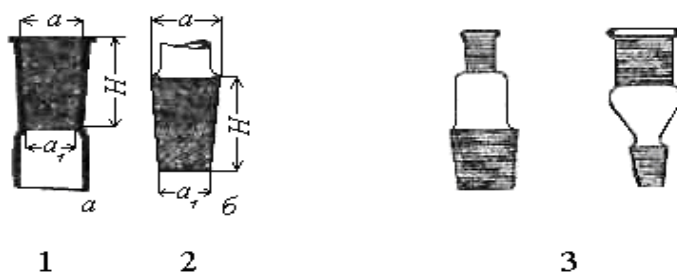


Рисунок 7 – Нормальные конусные шлифы и переходы: 1 – муфта нормального шлифа; 2 – kern нормального шлифа; 3 - переходы

Запекшиеся «заевшие» шлифы нужно осторожно раскачивать или осторожно постучать по ним куском дерева. Если это не помогает - муфту можно слегка нагреть в коптящем пламени горелки, при этом kern должен оставаться по возможности холодным. Шлифы долго не бывшие в употреблении разъединяются после кипячения в разбавленных растворах соляной или уксусной кислот.

Приборы и аппаратура для перемешивания.

Часто для лучшего протекания процесса необходимо перемешивание реакционной смеси. Перемешивание осуществляется с помощью мешалок, соединенных с валом электромотора. Для перемешивания в открытых цилиндрических сосудах применяют обыкновенные стеклянные мешалки. Мешалки для узкогорлых сосудов подбирают такой формы и размера, чтобы они проходили через узкое горло и вместе с тем обладали достаточной эффективностью. Рабочая часть таких мешалок изготовлена в виде подвижных пластин, которые при вращении под действием центробежной силы принимают горизонтальное положение. Для взмучивания тяжелых твердых веществ применяют проволочные мешалки Хершберга.

Затворы.

Во многих реакциях необходимо предотвратить утечку из реакционного сосуда паров летучих жидкостей или попадания туда воздуха. В этих случаях мешалку снабжают затвором. Затвор заполняют инертной жидкостью. Различные виды мешалок и затвор представлены на рисунке 8.

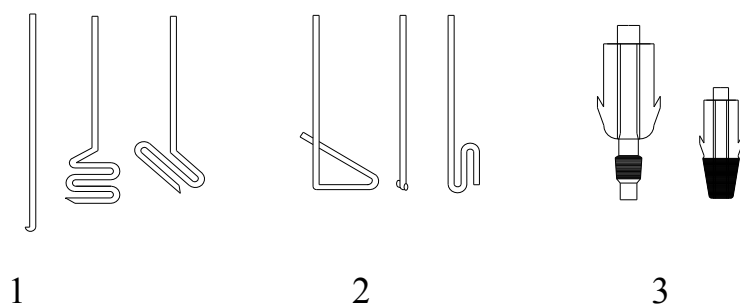


Рисунок 8 – Виды мешалок и затворов: 1 – мешалки для узкогорлых сосудов; 2 – обычные стеклянные мешалки; 3 - затворы

Ответственным моментом работы по сборке, установки, снабженной мешалкой, является её центрирование. Прежде всего, для этого нужно добиться неподвижности штатива. Важно и то, чтобы стержень мешалки не колебался при вращении. Правильное направление стержню мешалки может придать кусок стеклянной трубки, или даже просверленная пробка, соединенная со штативом при помощи лапки. Стержень мешалки соединяют с валом мотора при помощи кусочка вакуумного шланга, Моторы укрепляют в верхней части штатива. В качестве моторов мешалок используют легкие швейные моторы. Перед включением мешалок их предварительно прокручивают рукой, чтобы удостовериться, что при вращении она не касается стенок сосуда. Скорость вращения мешалки регулируют с помощью лабораторного автотрансформатора.

Дефлегматоры.

Дефлегматоры применяют при фракционной разгонке. Их нижний патрубок вставляют в пробку, укрепленную в горле колбы, в верхнее отверстие помещают термометр, отводную трубку дефлегматора соединяют с холодильником. Дефлегматоры обеспечивают ряд частичных конденсаций пара и частичного испарения конденсата. Одна перегонка с дефлегматором заменяет серию последовательных перегонки из обычной перегонной колбы. Очень удобны в работе дефлегматоры на шлифах. Один из видов дефлегматоров представлен на рис.9.

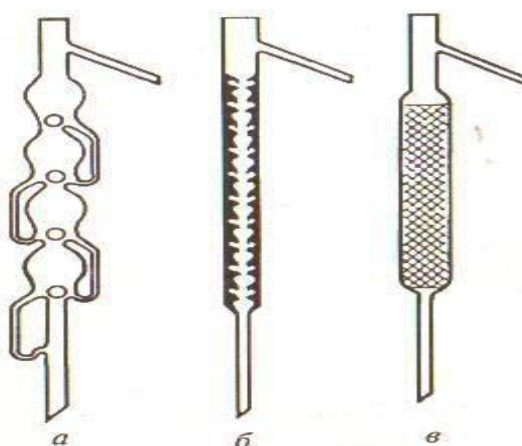


Рисунок 9 – Дефлегматоры: а – шариковый; б – елочный; в – с насадкой

Контрольные вопросы

1. Какие сорта стекол применяются в химических лабораториях и области их использования?

2. Какие Вам известны виды посуды, используемых для проведения лабораторных работ? Назовите их области применения каждого в отдельности.

3. В каких случаях применяются плоскодонные и круглодонные колбы?

4. В чем отличие капельных воронок от делительных воронок?

5. Какие холодильники Вам известны и в чем их отличие?

6. Для каких целей применяются колбы: Бунзена, Вюрца, Кляйзена?

7. В каких случаях используются хлоркальциевые трубки?

8. Для каких целей применяются дефлегматоры? Их классификация.

9. В каких случаях используют приборы на шлифах?

10. В каких случаях используют аллонжи и форштосы?

11. В каких случаях используют кипелки (битый фарфор)?

12. Каким образом можно осуществить нагрев до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше? Можно ли вещество, имеющее температуру кипения выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ довести до кипения на водной бане?

13. Какими охлаждающими смесями можно довести охлаждение до минус $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, минус $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, минус $50\text{ }^{\circ}\text{C}$?

14. В каких случаях используются в лаборатории эксикаторы, сушильные шкафы, муфельные печи?

15. Для каких целей в лаборатории применяют переходы?

16. Каким образом можно освободить запекшие шлифы?

5. Лабораторная работа №1. Выделение и очистка органических соединений

Вещества, получаемые в процессе реакции, бывают, загрязнены многими продуктами: не прореагировавшими исходными веществами, продуктами осмоления, растворителями, катализаторами и т.д. Поэтому очистка химических соединений играет важную роль.

Одним из наиболее важных методов очистки твердых веществ является кристаллизация (перекристаллизация) и сублимация (возгонка).

Кристаллизация – (перекристаллизация) - процесс образования и роста кристаллов из раствора, расплава или газовой фазы. Перекристаллизация основана на насыщении подходящего растворителя неочищенным веществом при нагревании, фильтровании горячего раствора, в результате чего происходит отделение нерастворимых примесей, с последующим охлаждением раствора, вследствие чего из раствора выкристаллизуется более чистое вещество. В том случае, когда вещество загрязнено продуктами окисления (смолами), которые могут придавать окраску растворам, перекристаллизацию проводят в присутствии адсорбентов (активированный уголь, цеолиты, животный уголь, окись алюминия) и др.

Для успешного проведения перекристаллизации решающее значение имеет правильный выбор растворителя.

Основные требования к растворителю следующие: должен быть инертным по отношению к перекристаллизуемому веществу, иметь температуру кипения на 10 - 15 градусов ниже предполагаемой температуры плавления перекристаллизуемого вещества; должен обладать максимальной растворимостью в избранном растворителе при температуре его кипения и минимальной - при 20 °С или 0 °С должен хорошо растворять вещество и слабо растворять примеси, или наоборот, слабо растворять вещество и хорошо растворять примеси.

В лабораторной практике наиболее часто применяют следующие растворители: вода, спирты (метанол, этанол), этиловый и петролейный эфиры, ацетон, бензол, бензин, хлороформ, дихлорэтан и др. Для труднорастворимых веществ – нитробензол, фенол, пиридин, анилин, диоксан и др.

Окончательный выбор растворителя может быть сделан лишь на основе эксперимента. Для этого берут несколько пробирок, помещают в каждую

примерно от 0,1 до 0,2 г вещества, прибавляют от 0,5 до 1 мл различных растворителей и нагревают до полного растворения. Лучшим растворителем будет

тот, из которого после охлаждения выделяется наибольшее количество хорошо оформленных кристаллов.

Если подходящий растворитель подобрать не удастся, то используют смесь растворителей, из которых один хорошо, а другой плохо растворяет очищаемое вещество. Чаще всего применяют следующие смеси растворителей: петролейный эфир - бензол, спирт - вода, спирт - эфир, бензол - предельные углеводороды, эфир - хлороформ.

Сублимация (возгонка) – это процесс перехода кристаллического вещества в парообразное состояние, минуя жидкую фазу и наоборот.

Для очистки органических соединений возгонка удобна в том случае, когда возгоняется лишь основной продукт, а примеси не возгоняются. Возгонка применяется для очистки хинонов, нафталина, многоядерных углеводородов; органических кислот (бензойная, салициловая и др.) Возгонку ведут при температуре, которая ниже точки возгонки данного вещества, так как именно при такой температуре получают чистый продукт.

Ввиду того, что при температуре несколько ниже точки возгонки испарение происходит лишь с поверхности вещества, его надо тонко измельчать. Методом возгонки можно очищать небольшие количества вещества, а при повторной возгонке добиться высокой степени чистоты продукта.

Преимуществом возгонки перед кристаллизацией является то, что для возгонки требуется небольшое количество вещества, и чистый продукт получается сразу же.

5.1. Получение чистого вещества методом перекристаллизации

Реактивы и оборудование: салициловая, бензойная или щавелевая кислоты (техн.) - 1,0 г; дистиллированная вода - 50 мл; технические весы - 1 шт.; штатив с лапкой - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.; воронка конусовидная - 1 шт.; складчатый фильтр; сушильный шкаф; коническая колба, емк. 100 мл - 1 шт.; воронка Бюхнера - 1 шт.; стакан емк. 250 мл - 1 шт.

На технических весах взвешивают одно из указанных технических веществ и помещают в коническую колбу; затем приливают 50 мл дистиллированной воды. Колбу закрепляют в штативе. Затем колбу со смесью осторожно нагревают до полного растворения кислоты, если смесь окрасится то её охлаждают от 50 до 80 °С прибавляют от 0,1 до 0,2 г активированного угля и кипятят от 5 до 10 минут, чтобы удалить окрашенные примеси. Горячий раствор быстро фильтруют через складчатый бумажный фильтр. Фильтрат собирают в стакан. Собранный фильтрат охлаждают холодной водой или водой со льдом. После 30 - 40 минутного охлаждения выделение кристаллов прекращается. Кристаллы отфильтровываются на воронке Бюхнера с отсасыванием, их дважды промывают холодной дистиллированной водой /по 5 мл/ и не прекращая отсасывания отжимают плоской стеклянной пробкой. Содержимое воронки переносят на лист фильтровальной бумаги накрывают другим листом фильтровальной бумаги и отжимают между двумя листами до полного удаления растворителя. Затем кристаллы сушат от 30 до 40 минут в сушильном шкафу, предварительно нагретом от 50 до 60 °С. После высушивания кристаллы охлаждают до комнатной температуры, взвешивают, определяют температуру плавления и выход вещества в процентах.

Критерием чистоты вещества является постоянная температура его плавления.

Температура плавления бензойной кислоты 122,5 °С; салициловой кислоты – от 155 до 156 °С; щавелевой кислоты - 101,5 °С; безводной - 189,5 °С.

5.2. Опыт 2. Кристаллизация из смешанного растворителя

Реактивы и оборудование: ацетанилид - 2,0 г, этиловый спирт (ректификат) - 10 мл; дистиллированная вода; стаканчик емк. 25 мл - 2 шт.; спиртовка - 1 шт.; штатив с лапкой -1 шт.

В предварительно взвешенные стаканчики помещают по 1,0 г ацетанилида и по 5,0 мл спирта-ректификата. Стаканчики закрепляют в штативе и осторожно нагревают на спиртовке (лучше на горячей водяной бане) до начала кипения смеси,

периодически перемешивая до полного растворения ацетанилида. В охлажденный стаканчик добавляют при встряхивании теплую дистиллированную воду (от 12 до 15 мл) до появления слабой мути, после чего слегка подогревают до просветления, затем охлаждают, а второй стаканчик сразу охлаждают. В стаканчике, где растворителем был чистый этанол кристаллизация ацетанилида не происходит, в то время как в стаканчике, содержащем водно - спиртовой раствор при встряхивании начинается осаждение красивых блестящих кристаллов ацетанилида, пронизывающих всю жидкость.

Чем можно объяснить данное явление? Определите выход ацетанилида в процентах, и температуру его плавления. В литературе приводится температура плавления ацетанилида 115 °С.

5.3. Опыт 3. Сублимация (Возгонка)

Реактивы и оборудование: нафталин, или фталевый ангидрид технический - 1,0 г; теххимические весы - 1 шт.; фарфоровая чашка -1 шт.; спиртовка - 1 шт.; штатив с кольцом -1 шт.; простая воронка - 1 шт.; фильтровальная бумага с отверстиями - 1 лист.

На теххимических весах отвешивают одно из указанных выше веществ, помещают в фарфоровую чашку и покрывают кружком фильтровальной бумаги, имеющей отверстия. На чашку с фильтром помещают опрокинутую воронку, носик которой закрыт ватным тампоном. Прибор помещают в кольцо штатива и осторожно нагревают пламенем спиртовки в течение 15-20 минут. Спиртовку устанавливают так, чтобы расстояние от верхнего конца пламени до дна чашки составляло 2 - 5 см. По окончании возгонки прибору дают охладиться, затем снимают с кольца штатива в собранном виде и осторожно при помощи скальпеля переносят полученные кристаллы на заранее взвешенную фильтровальную бумагу.

Далее определяют выход в процентах и температуру плавления. По литературным данным нафталин имеет температуру плавления 80 °С, фталевый ангидрид - 130,8 °С.

5.4. Опыт 4. Экстракция (Извлечение)

Экстракцией называют перевод вещества из одной фазы, в которой оно растворено или суспензировано, в другую жидкую фазу.

Экстракцию применяют для очистки веществ от примесей или разделения смеси веществ. Данный метод основан на различной растворимости подвергаемых обработке соединений в каком-либо подходящем растворителе.

В качестве экстрагентов применяют серный и петролейный эфир, хлороформ, бензол, спирт и др.

Растворитель, используемый для экстракции, должен лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого это вещество извлекается.

Экстракция органических веществ из водного слоя осуществляется с помощью делительных воронок, экстракторов Тинпале и Сокслета. Вещество, подвергаемое экстракции, должно быть тяжелее, чем растворитель.

5.5. Опыт 5. Извлечение гидрохинона из воды

Реактивы и оборудование: гидрохинон - 2,0 г; дистиллированная вода - 40 мл; диэтиловый эфир - 20 мл, делительная воронка емк. от 100 до 150 мл; водяная баня - 1 шт.; электроплитка закрытого типа - 1 шт.; колбы ёмк. от 50 до 100 мл - 2 шт.; штатив с кольцами - 1 шт.

В колбу помещают 2,0 г гидрохинона и 40 мл дистиллированной воды, нагретой до 50 °С. Содержимое колбы встряхивают до полного растворения гидрохинона. Затем содержимое колбы охлаждают в холодной воде и переливают его в делительную воронку. Приливают туда же 10 мл эфира, воронку закрывают пробкой и переворачивают её краном вверх, придерживая одной рукой пробку, а другой кран. Для выпуска паров эфира кран воронки на 3 - 5 с открывают, затем закрывают, сильно встряхивают воронку несколько секунд, удерживая её в положении краном вверх, и снова приоткрывают кран на 3 - 5 с. Эту операцию проводят от 3

до 4 раза. После чего воронку поворачивают пробкой вверх и ставят её в кольцо штатива от 5 до 10 минут до четкого разделения водного и эфирного слоев.

Затем вынимают пробку и через кран медленно сливают весь водный слой в колбу, в которой растворяли гидрохинон, а эфирный слой - в тарированную колбочку и закрывают корковой пробкой. Водный слой из колбочки переносят в делительную воронку, наливают 10 мл эфира и экстрагируют ещё раз. Обе эфирные вытяжки объединяют, сушат хлоридом кальция, быстро фильтруют. Осушенную эфирную вытяжку выпаривают досуха на водяной бане, нагретой до 50 °С. Выпаривание ведут в вытяжном шкафу. **(Осторожно! Огнеопасно! Работать вдали от огня!)**.

Затем колбу протирают фильтровальной бумагой и взвешивают на технико-химических весах с точностью до 0,01 г. Определяют выход в процентах и температуру плавления. По литературным данным температура плавления гидрохинона от 169 °С до 171 °С.

5.6. Опыт 6. Разделение жидких смесей и очистка жидкостей (Перегонка)

Перегонка является удобным способом выделения и очистки продуктов реакции. Она возможна лишь в том случае, когда перегоняемое вещество достаточно устойчиво к нагреванию и не разлагается, при нагревании до температуры кипения.

В зависимости от условий различают следующие виды перегонки: простая перегонка, перегонка в вакууме и перегонка с водяным паром. Перегонку с водяным паром используют для удаления растворителя и примесей.

Простую перегонку проводят при атмосферном давлении для разделения жидкостей, температуры кипения которых значительно отличаются. Перегоняемые вещества должны быть устойчивы при атмосферном давлении и при нагревании до температуры кипения.

Перегонку в вакууме проводят для разделения тех смесей, компоненты которых имеют слишком высокие температуры кипения, или разлагаются до достиже-

ния температуры кипения при атмосферном давлении. Для разделения смесей с малой разницей в температурах кипения компонентов используют дефлегматоры или ректификационные колонки, или дробную перегонку.

5.7. Опыт 7. Перегонка смеси при атмосферном давлении

Реактивы и оборудование: смесь спиртов, их эфиров и продуктов осмоления (отход при получении изопропилового спирта) - от 40 до 50 мл; термометр с диапазоном температур от 0 °С до 380 °С - 1 шт.; колба Вюрца емк. от 100 до 150 мл - 1 шт.; холодильник - 1 шт.; алонж - 1 шт.; приемник - 3 шт.; колбонагреватель - 1 шт.; водяная баня - 1 шт.; корковые пробки - 2 шт.; штатив с лапкой - 2 шт.

В тарированную колбу Вюрца - помешают смесь, отвешенную с точностью до 0,01 г. Колбу закрывают пробкой с термометром так, чтобы верх ртутного резервуара термометра находился немного ниже уровня отводной трубки и не касался стенок колбы. Колбу помешают в колбонагреватель и закрепляют в лапке штатива. К отводной трубке колбы присоединяют при помощи пробки холодильник с водяным охлаждением, закрепляя его в лапке другого штатива. К свободному концу холодильника при помощи пробки присоединяют алонж, который опускают в колбу - приемник, а колбу - приемник в стакан с холодной водой. Приемники заранее нумеруют и тарируют. Для того, чтобы кипение было равномерным и не было перегрева смеси, перед началом перегонки в колбу Вюрца бросают несколько кусочков битого фарфора (кипелок). Колбонагреватель включают в сеть, в холодильник начинают подавать воду. Необходимо внимательно следить за равномерностью кипения, за показаниями термометра. Температуру, при которой в приемник поступает первая капля отгона, - записывают. Перегонку ведут со скоростью - одна капля в 1 - 2 с на резервуаре термометра в ходе перегонки все время должна быть капля. Исчезновение капли свидетельствует о перегреве смеси. Как только произойдет резкое падение температуры по показанию термометра, приемник убирают, а на его место помещают другой, и т.д.

После окончания перегонки вытирают приемники и взвешивают их. После того, как колба Вюрца остынет, установку разбирают, а колбу с остатком вещества взвешивают. Определяют выход каждой фракции в процентах. Определяют также, какой процент от количества перегонявшегося вещества составил остаток.

Контрольные вопросы

1. Что такое растворимость и чем она отличается от процентной массовой доли?

2. В каких единицах выражают растворимость вещества?

3. Почему нельзя использовать для перекристаллизации растворитель растворимость перекристаллизуемого вещества в котором не зависит от температуры?

4. Какой из растворителей - спирт, эфир, или вода пригодны для перекристаллизации мета - нитрофенола?

Данные о растворимости мета - нитрофенола: в спирте - 195,0 г при 25 °С, в эфире легко растворим при комнатной температуре; в воде - 1,35 г при 25 °С и 13,3 г при 90 °С. При 15 °С растворимость щавелевой кислоты 9,5 г. Чему равна массовая доля щавелевой кислоты в этом растворе в процентах?

5. Сколько граммов технического орто - нитрофенола нужно взять для получения 40 г чистого орто - нитрофенола, если перекристаллизация его будет проводиться между 100 °С и 20 °С, 38 °С и 20 °С?

6. Какой объём воды требуется, чтобы потери орто - нитрофенола были минимальными?

7. Что называется возгонкой? Каково её практическое значение?

8. В чем преимущество возгонки по сравнению с перекристаллизацией?

9. Почему подвергаемое возгонке вещество следует растереть в порошок?

10. Почему возгонку следует проводить при температуре, лежащей несколько ниже температуры возгонки?

11. Какие твердые вещества подвергаются возгонке?

12. Почему более целесообразно проводить экстракцию многократно небольшими объемами экстрагента, чем сразу использовать весь объем экстрагента?
13. Что называется экстракцией, каково ее значение?
14. Какие экстрагенты применяют при экстракции?
15. Почему при достижении температуры кипения не испаряется мгновенно вся жидкость?
16. Почему перегонку нельзя проводить досуха?
17. Что называется азеотропом?
18. Почему ректификационную колонку нужно тщательно оберегать от потерь тепла, а иногда даже обогревать?
19. Какую функцию выполняет ректификационная колонка?

6. Лабораторная работа №2. Определение важнейших констант органических соединений

К важнейшим константам органических соединений следует отнести температуру плавления, кипения, плотность, показатель преломления, относительная молекулярная масса.

6.1. Опыт 1. Определение температуры плавления органических веществ

Температурой плавления вещества называют температуру, при которой твердое вещество находится в равновесии с собственным расплавом.

Температура плавления является критерием чистоты вещества. Органическое вещество является чистым, если оно плавится в интервале не более 1°C . Для определения температуры плавления используют чистое, сухое, измельченное в порошок вещество. Температуру плавления вещества определяют в приборе для определения температуры плавления (см. рисунок 10)

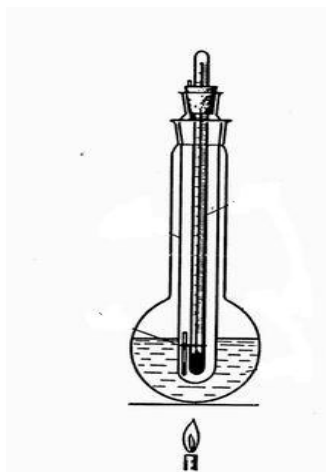


Рисунок 10 - Прибор для определения температуры плавления

Он представляет собой колбу, которую заполняют на 1/2 объёма серной кислотой (**Осторожно! Кислота!**) силиконовым маслом, или глицерином к пришлифованному горлу колбы присоединяют специальную пробирку, снабженную каучуковой или корковой пробкой с закрепленным в ней термометром. Обычно на шлифованных частях пробирки и колбы имеются отверстия, которые при сборке прибора совмещают для того, чтобы внутренняя часть прибора сообщалась с атмосферой.

Реактивы и оборудование: ацетальдегид или салициловая кислота, подойдет и бензойная кислота; капилляр диаметром от 0,8 до 1,0 мм – 3 шт.; колбонагреватель или спиртовка – 1 шт.; прибор для определения температуры плавления - 1 шт.

Вещество, температуру плавления которого надо определить помещают в капилляр, запаянный с одного конца. Капилляр изготавливают из не тугоплавкой стеклянной трубки диаметром от 5 до 8 мм. Трубку нагревают в средней её части на горелке до размягчения и, вынув её из пламени, растягивают в вертикальном положении до получения длинного капилляра с внутренним диаметром от 0,8 до 1,0 мм. Затем его разрезают напильником на кусочки длиной от 40 до 50 мм, следя за тем, чтобы линия отреза была ровной, затем полученные короткие капилляры запаивают с одного конца на спиртовке. Открытым концом капилляра заби-

рают небольшое количество порошкообразного перекристаллизованного вещества и затем осторожным постукиванием перемещают его в запаянный конец и уплотняют. Для этого капилляр с веществом несколько раз бросают запаянным концом вниз в стеклянную трубку длиной от 90 до 100 см, поставленную вертикально на пластинку из стекла или на часовое стекло. Операцию повторяют до тех пор, пока в капилляре не образуется столбик порошка высотой от 3 до 5 мм.

Капилляр с веществом с помощью резинового колечка закрепляют на термометре так, чтобы столбик вещества находился на уровне центра ртутного резервуара термометра. Прибор нагревают на спиртовке сначала быстро, а когда показания термометра достигнет величины на 10 - 15 °С ниже предполагаемой температуры плавления, нагрев регулируют так, чтобы столбик ртути поднимался со скоростью не более 1 - 2 °С в минуту. В противном случае шарик термометра не будет успевать нагреваться также быстро, как вещество в капилляре.

Наблюдая за состоянием вещества в капилляре, отмечают и записывают все его изменения - перемену окраски, разложение, слипание, спекание, уплотнение, переход в жидкость, и т.д. Когда столбик вещества начинает заметно сжиматься и мокнуть, спиртовку убирают. Началом плавления считают появление первой жидкой капли в капилляре, а окончанием - исчезновение последних кристалликов. Полученную температуру плавления записывают в рабочем журнале и сравнивают её с температурой плавления этого вещества приведенной в литературных источниках.

На основании полученных данных делают вывод о чистоте вещества.

6.2. Опыт 2. Определение показателя преломления

Для идентификации жидких веществ, проверки их чистоты и определения концентрации веществ в растворе, а также для расчета молекулярной рефракции, определяют показатель преломления, используя рефрактометры.

Практическое применение имеют рефрактометры: лабораторный РЛ и универсальный РЛУ, а также прецизионный типа РПЛ - 2, УРФ - 22 и др. Пределы измерения показателей преломления 1,3 - 1,7.

Величины показателя преломления зависят от:

- а) природы вещества;
- б) температуры;
- в) концентрации раствора;
- г) длины волны света.

Обычно рефракцию определяют при натриевом свете и температуре 20 °С, показатель преломления тогда обозначают n_D^{20} .

При повышении температуры показатель преломления уменьшается, при понижении - увеличивается. Поправку рассчитывают по формуле:

$$n_t = n_{20^\circ\text{C}} + (20 - t) \times 0,0002,$$

где $n_{20^\circ\text{C}}$ - показатель преломления при 20 °С;

t – температура, °С.

Источником света может служить дневной свет или электрическая лампочка. Пучок света, отраженный зеркалом, направляется в окно измерительной призмы. Для создания постоянной температуры (20 °С) через камеру пропускают воду в течение 15 минут.

Реактивы и оборудование: исследуемое вещество – от 0,5 до 0,1 мл; дистиллированная вода - от 0,5 до 0,1 мл; эфир – от 0,5 до 1,0 мл, рефрактометр - 1 шт.; стеклянная палочка – 1 шт.; вата.

Перед началом работы устанавливается нулевая точка прибора. Для этого от 2 до 3 капель дистиллированной воды наносят на поверхность нижней призмы и камеру осторожно закрывают так, чтобы жидкость равномерно смочила поверхность призмы. Окуляр шкалы и окуляр зрительной трубы устанавливают на резкость так, чтобы визирные линии были четко видны. Если при установке на резкость в окуляре зрительной трубы наблюдается дисперсия, её устраняют вращением рукоятки с делениями.

Визирную линию окуляра шкалы устанавливают на отметке 1,333 и в зрительную трубу наблюдают границу света и тени по отношению к точке пересечения двух взаимно перпендикулярных линий. Если граница света и тени проходит через точку пересечения этих линий, прибор установлен на нулевой точке. В противном случае при помощи ключа границу света и тени приводят к точке пересечения визирных линий.

После установления рефрактометра на нулевую точку приподнимают верхнюю половину камеры, обе половинки вытирают фильтровальной бумагой или фланелевой салфеткой. Затем наносят от 1 до 2 капли исследуемого раствора (при помощи стеклянной палочки) камеру закрывают и поворачивают её до тех пор, пока граница света и тени не совпадет с точкой пересечения двух визирных линий. Вращением лимба устраняют окраску поля и добиваются четкой границы. По шкале, при помощи вмонтированной в прибор лупы производят отсчет коэффициента преломления раствора.

После каждого определения необходимо обе половины камеры промыть водой или эфиром и вытереть досуха фильтровальной бумагой и мягкой салфеткой, а также заложить между камерами прокладку из тонкого слоя ваты.

Полученный показатель преломления сравнивают с таковым приведенным в литературных источниках и на основе сравнения их делают соответствующий вывод.

6.3. Опыт 3. Определение плотности исследуемого вещества

Реактивы и оборудование: исследуемые чистые жидкие органические вещества (толуол, декан, изоамиловый спирт) - от 10 до 20 мл каждого; пикнометр ёмк. от 1 до 2 мл; водяная баня 1 шт.; штатив с лапками - 2 шт.; дистиллированная вода - 50 мл; фильтровальная бумага; стаканчик - 1 шт.

Плотность жидких органических веществ определяют при помощи пикнометра емкостью 1 - 2 мл. Чистый, сухой и пустой пикнометр взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем определяют водное число пикнометра, т.е. массу воды в объёме пикнометра, приведенную к массе воды при 4 °С.

Для этого кипятят в стаканчике около 50 мл. дистиллированной воды (для удаления воздуха) в течение от 10 до 15 мин. и, охладив воду до 20 °С, наливают ее в пикнометр с помощью пипетки. Воду наливают на 0,3 - 0,5 см выше отметки, находящейся на шейке пикнометра. Наполненный водой пикнометр закрепляют в штативе и погружают в стакан с водой так, чтобы уровень воды в шейке пикнометра был ниже уровня воды в стакане (см. рисунок 11).

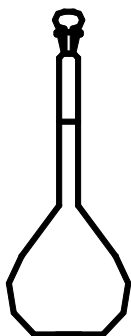


Рисунок 11 - Пикнометр с меткой для жидкостей

В стакан, используемый в качестве термостата, опускают термометр, и выдерживают пикнометр в стакане в течение 20 мин при температуре 20 °С. Воду в стакане периодически перемешивают стеклянной палочкой. По истечении 20 мин уровень воды в шейке пикнометра доводят до метки по нижнему мениску, отбирая лишнюю воду с помощью кусочков фильтровальной бумаги. Верхняя часть шейки пикнометра и шлиф должны быть сухими. После этого пикнометр закрывают пробкой, вынимают из стакана - термостата, тщательно вытирают снаружи чистым полотенцем или фильтровальной бумагой и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, а затем определяют водное число (N):

$$N = m - m_{\text{п}},$$

где m – масса пикнометра, наполненного дистиллированной водой, г;

$m_{\text{п}}$ - масса пустого пикнометра, г.

После определения водного числа пикнометр высушивают, наполняют исследуемым веществом и с соблюдением всех приемов, подробно описанных выше, взвешивают и вычисляют по формуле:

$$d_{4}^{20} = m - m_{п}/N + 0,0012 ,$$

где m - масса пикнометра с исследуемым веществом, г;

$m_{п}$ - масса пустого пикнометра на воздухе, г;

N - водное число;

0,0012 - плотность воздуха, г/см³.

Измерения следует проводить дважды. В том случае, если точная плотность вещества не нужна, определяют приближенную плотность вещества с помощью ареометра. Однако, для определения плотности ареометром требуется относительно большое количество жидкости.

Определение плотности при помощи ареометра осуществляют следующим образом: в цилиндр ёмкостью не менее 100 мл наливают исследуемую жидкость и осторожно опускают в неё ареометр. Ареометр не должен касаться стенок цилиндра. По шкале, имеющейся на ареометре, определяют плотность жидкости.

6.4. Опыт 4. Определение молекулярной массы

Молекулярную массу веществ экспериментально определяют методом криоскопии с использованием в качестве растворителей: бензола, нафталина, камфоры и др. Этот метод основан на определении понижения точки замерзания растворов и описывается законом Рауля. Для определения применяют особо чувствительный термометр - термометр Бекмана.

Наиболее простым и удобным методом определения молекулярной массы является метод Раста. Определение молекулярной массы по этому методу проводят в приборе для определения температуры плавления (см. лабораторную работу 6.1), заполненной серной кислотой, глицерином, или силиконовым маслом.

Реактивы и оборудование: камфора, бензойная кислота «химически чистая»; пробирка - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.; капилляр - 2 шт.; прибор для определения температуры плавление - 1 шт.; штатив с лапкой - 1 шт.

В короткую чистую, сухую, тарированную пробирку на аналитических весах отвешивают от 30 до 50 мг бензойной кислоты и от 0,4 до 0,6 г камфоры. Содержимое пробирки осторожно нагревают на спиртовке до получения жидкости. Затем, удалив пробирку из пламени, тщательно перемешают полученную жидкость твердой проволочкой, расплющенной на конце. После чего смеси дают затвердеть и извлекают её той же проволочкой из пробирки и помещают на часовое или покровное стекло.

Полученную массу тщательно растирают в порошок и набирают в капилляр прибора для определения температуры плавления и уплотняют на дне слоем 2 - 4 мм. Оставшуюся часть сплава сохраняют до конца работы на случай повторения опыта.

В другой такой же капилляр набирают чистой камфоры. Укрепив оба капилляра на термометре прибора рядом, медленно нагревают прибор, внимательно наблюдая за состоянием проб вещества отмечают температуры, при которых плавится сплав и чистое вещество (камфора) вычисляют молекулярную массу исследуемого вещества, в данном случае бензойной кислоты по формуле:

$$M = 40 \times 1000 \times m / m_k \times (t_{пл} - t_{см}),$$

где m – масса навески исследуемого вещества, г;

$t_{пл}$ – температура плавления чистой камфоры, $^{\circ}\text{C}$;

$t_{см}$ – температура плавления смеси, $^{\circ}\text{C}$;

m_k – масса навески камфоры, г;

40 – криоскопическая константа камфоры.

6.5. Опыт 5. Определение температуры кипения веществ

Температура кипения, как и температура плавления, является важной константой исследуемого вещества. По ней, и температурному интервалу, в котором перегоняется вещество, можно судить о его индивидуальности и чистоте.

Реактивы и оборудование: толуол или ксилол, или бутиловый спирт от 20 до 40 мл; прибор для перегонки (см пункт 5.7.) - 1 шт.; колба нагретель - 1 шт.; штатив с лапкой - 2 шт.

Температуру кипения вещества можно определить путем его перегонки (см. пункт 5.7). При падении в приемник первой капли отгона отмечают температуру и условно считают её температурой начала кипения. Чистое вещество перегоняется полностью, или почти полностью в пределах от 1 °С до 2 °С.

Контрольные вопросы

1. Как определяют температуру плавления веществ, которые плавятся вблизи точки разложения?
2. Почему при определении температуры плавления нельзя быстро повышать температуру?
3. Каковы причины ошибок при определении температуры плавления на ртутном резервуаре термометра? Когда применяют этот способ?
4. В чем отличие температуры кипения вещества от температуры плавления?
5. Какие приборы применяются для определения показателя преломления?
6. Как влияет температура на показатель преломления?
7. В чем различие между плотностью и относительной плотностью?
8. В чем преимущество пикнометрического способа определения плотности в сравнении с ареометрическим?
9. Для каких целей применяется показатель преломления и зависит ли он от концентрации растворов?
10. Как определяют молекулярную массу вещества?

11. Какие способы определения молекулярной массы вам известны и в чем их преимущества?

12. Как определяют температуру кипения?

7. Лабораторная работа №3. Качественный анализ элементного состава органических соединений и обнаружение функциональных групп

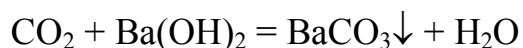
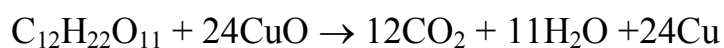
Качественный анализ позволяет установить, какие элементы входят в состав исследуемого органического вещества. Непременной составной частью молекулы любого органического вещества является углерод. Помимо углерода в состав органического вещества входит водород и в ряде случаев кислород, азот, сера, галогены и некоторые другие элементы

Исследования органического вещества начинается с качественного определения элементов, содержащихся в этом веществе. Для этого данное вещество подвергают минерализации. Минерализацию обычно осуществляют сжиганием в среде сильных окислителей (серной или азотной кислот, перекиси водорода и др.).

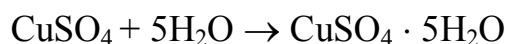
7.1. Опыт 1. Определение углерода и водорода в сахаре или в вазелиновом масле

Наиболее точным способом обнаружения углерода и водорода является сжигание органического вещества в смеси с порошком оксида меди. Углерод образует с кислородом оксида меди диоксид углерода, а водород - воду. Оксид меди восстанавливается при этом до металлической меди.

При нагревании смеси сахара или вазелинового масла с избытком порошка оксида меди (1 часть мелко раздробленного сахара и от 3 до 4 частей оксида меди) образуется диоксид углерода, который улавливается известковой или баритовой водой. Первоначальное помутнение, а затем образование осадка (CaCO_3 или BaCO_3) указывает на присутствие углерода:



Водород определяется косвенным путем при определении углерода. В присутствии водорода на стенке пробирки или газоотводной трубки конденсируется вода, что можно констатировать, например, по посинению бесцветного порошка сульфата меди:



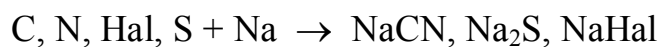
Реактивы и оборудование: сахар или вазелиновое масло - 0,2 г; оксид меди - 1,0 г; баритовая или известковая вода - от 3 до 5 мл; безводный сульфат меди - 0,25 г; пробирки - 2 шт.; газоотводная трубка - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.; штатив с лапкой - 1 шт.

В сухую, чистую пробирку помещают оксид меди и сахар или вазелиновое масло. Содержимое пробирки тщательно перемешивают, для образования однородной смеси.

При помощи лапки укрепляют пробирку в горизонтальном положении на штативе, насыпают на край пробирки безводного сульфата меди и отверстие пробирки закрывают пробкой с газоотводной трубкой так, чтобы порошок сульфата меди находился возле пробки. Свободный конец газоотводной трубки опускают в пробирку с баритовой или известковой водой. Вначале смесь осторожно нагревают, а затем нагрев усиливают, наблюдая при этом изменение окраски сульфата меди и помутнение баритовой или известковой воды.

7.2. Опыт 2. Определение серы, азота, галоидов сплавлением с натрием

Чтобы открыть серу, азот и галоиды исследуемое вещество сплавляют с металлическим натрием, благодаря чему происходит переход их в водорастворимое состояние:



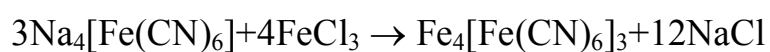
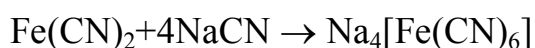
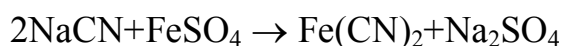
7.3. Опыт 3. Открытие азота и серы

Осторожно! Нитропарафины, органические азиды, диазоэфиры и некоторые алифатические полигалогениды реагируют со взрывом! Реакцию проводить в закрытом вытяжном шкафу и в защитных очках!

Реактивы и оборудование: сульфаниловая кислота - 0,05 г; металлический натрий - 0,05 г; дистиллированная вода - 5 мл; сульфат железа двухвалентного; хлорное железо; 10 %- ная соляная кислота; нитропруссид натрия; или 10 % -ный водный раствор нитрата свинца; пробирки - 4 шт.; штатив с лапкой - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.; стаканчик ёмк. от 50 до 100 мл - 1 шт.; воронка простая конусовидная - 1 шт.; фильтр (синяя лента) - 2 листа.

В сухую, жаростойкую пробирку помещают сульфаниловую кислоту. Затем пробирку наклонно закрепляют в штативе и вносят в неё несколько выше слоя сульфаниловой кислоты чистый кусочек металлического натрия (**Осторожно! Легко воспламеняется!**) в виде полоски длиной от 3 до 4 мм или с пшеничное зерно. После этого натрий вместе с сульфаниловой кислотой расплавляют на остром пламени спиртовки. После этого содержимое пробирки нагревают до появления темного кроваво - красного окрашивания (или до сильного обугливания). Горячую пробирку осторожно опускают в стакан с дистиллированной водой (**Осторожно! Дальше от лица! Защитные очки!**). Пробирка растрескивается и сплав растворяется в воде. Водный раствор сплава фильтруют и фильтрат поровну разливают в три пробирки. К фильтрату первой пробирки прибавляют от 2 до 3 капель 10 % -ного раствора сульфата железа двухвалентного и от 2 до 3 капель 10 % -ного раствора хлорного железа. Среда раствора должна быть щелочная (лакмусовая бумага

га), если нет, то добавляют от 3 до 4 капель щелочи. Раствор доводят до кипения и кипятят в течение 1 минуты, затем охлаждают до комнатной температуры, подкисляют соляной кислотой (от 6 до 8 капель). Появление синей, или зеленовато-синей окраски, а затем выпадение осадка берлинской лазури указывает на наличие азота:



Желтая окраска раствора свидетельствует об отсутствии азота. Если вещество содержит много серы, берлинская лазурь может не образоваться. Если вещество содержит серу, то используют удвоенное количество щелочного металла, или исследуемые вещества на азот пропитывают нафталином, а затем подвергают разложению щелочным металлом. Этот способ позволяет обнаружить азот в исследуемом веществе массой менее 1 мг.

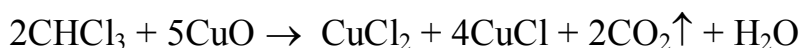
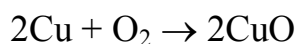
К фильтрату второй пробирки добавляют от 2 до 3 капель раствора нитропруссид натрия. Появление красно-фиолетового или ярко-фиолетового окрашивания указывает на присутствие серы:



К фильтрату третьей пробирки добавляют от 2 до 3 капель раствора нитрата свинца. Появление черного осадка сульфида свинца указывает на содержание серы в исследуемом веществе. Напишите схему уравнения реакции.

7.4. Опыт 4. Открытие галоидов (Проба Бейльштейна)

Наличие галогенов можно обнаружить при нагревании органического вещества с медью. Они, кроме фтора, образуют с медью летучие соли, окрашивающие пламя в зеленый, или голубовато-зеленый цвет.



Реактивы и оборудование: хлороформ; проволока из красной меди; спиртовка – 1 шт.

Толстую, красную медную проволоку ($D \approx 3$ мм) прокалывают в пламени спиртовки до прекращения окрашивания пламени. После охлаждения кончик проволоки смачивают хлороформом и вносят в пламя спиртовки. Если в соединении присутствует галогид, пламя окрашивается в зеленый, голубовато-зеленый или сине-зеленый цвет. Напишите схему уравнения реакции.

Проведите контрольный опыт, опуская прокаленную медную проволоку в дистиллированную воду или спирт. Происходит ли окрашивание пламени?

Проба очень чувствительна на хлор, бром, йод и не чувствительна на фтор. Учитывая, что органические азотсодержащие соединения также дают эту реакцию данную пробу на содержание галогенов можно считать ориентировочной. Поэтому существуют другие методы качественного определения галогенов, например, при помощи нитрата серебра.

7.5. Опыт 5. Открытие галогидов нитратом серебра

Реактивы и оборудование: полихлорвиниловая пленка или полихлорвиниловая крошка 2,0 г; 10 % - ный раствор нитрата серебра - 2 кап.; пробирки - 2 шт.; спиртовка - 1 шт.; пробиркодержатель - 1 шт.

В сухую, чистую, жаростойкую пробирку, снабженную газоотводной трубкой, укрепленной на пробке, помещают полихлорвиниловую пленку или крошку. Свободный конец газоотводной трубки погружают в 10 % - ный раствор нитрата

серебра. Затем пробирку укрепляют в пробиркодержателе и вносят в пламя спиртовки. Нагревают до полного разложения полихлорвинила. Образование белого, хлопьевидного осадка хлорида серебра, который темнеет на свету, указывает на наличие в пробе хлора. Напишите уравнение реакции.

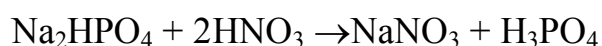
7.6. Опыт 6. Открытие фосфора

Наличие фосфора в фосфорорганических соединениях можно обнаружить при помощи раствора нитрата серебра, или молибдата аммония. Выпадает осадок желтого цвета.

Реактивы и оборудование: метилфосфат или глицерофосфорная кислота - 0,5 мл; 10 % - ный раствор нитрата серебра от 1 до 2 мл; молибдат аммония – от 2 до 3 мл; нитрат аммония – от 0,5 до 1,0 г; азотная кислота концентрированная – от 1 до 2 мл; пробирки – 2 шт.; пробиркодержатель -1 шт.; спиртовка - 1 шт.

В первую пробирку помещают от 1 до 2 капель исследуемого вещества и от 5 до 7 капель нитрата серебра. Содержимое пробирки встряхивают. Появление желтого осадка указывает на наличие фосфора в исследуемом веществе. Напишите схему реакции.

В другую пробирку помещают от 2 до 3 капель исследуемого вещества, наливают 2 мл концентрированной азотной кислоты, **(Осторожно! Кислота!)** 0,5 г нитрата аммония, 2 мл раствора молибдата аммония. Содержимое пробирки осторожно нагревают до кипения. Раствор окрашивается в желтый цвет и постепенно выделяется желтый кристаллический осадок:



Раствор молибдата аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}]$ готовят следующим образом: смешивают 100 мл 6 % - ного раствора молибдата аммония со 100 мл 10 М раствора серной кислоты.

8. Лабораторная работа №4. Анализ органических соединений на функциональные группы

При помощи функционального анализа можно выявить порядок связей атомов в молекуле, т.к. отдельные группировки атомов обладают специфической реакционной способностью.

В функциональном анализе применяют: химические, физические и инструментальные (Ж-, УФ-, ПМР-, ЯМР-, спектроскопия) методы. Из всех названных методов наиболее доступными являются химические способы, которые приводятся ниже.

8.1. Опыт 1. Открытие кратных углерод - углеродных связей

Множество органических соединений, содержащих кратную связь (двойную, тройную, их комбинации, за исключением ароматических систем), легко обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия.

Реактивы и оборудование: октен или стирол - около 1 мл; бутилацетилен - 1,0 мл, или ацетилен; 1 % - ный раствор брома 1 мл; 2% - ный раствор перманганата калия - 1,0 мл; аммиачный раствор хлорида меди - 0,5 - 1,0 мл; пробирки - 3 шт.; 5 % - ный раствор щелочи - 0,5 мл.

В первую пробирку наливают бромную воду (**Осторожно! Яд!**) и от 2 до 3 капель октена или стирола. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают. Что происходит? Напишите схему реакции. Во вторую пробирку наливают октен или стирол, добавляют от 5 до 7 капель водного раствора щелочи, а затем по каплям добавляют раствор перманганата калия. Содержимое пробирки после каждой капли встряхивают. Что наблюдается? Напишите схему реакции.

В третью пробирку наливают аммиачный раствор хлорида меди двухвалентной, затем по каплям при осторожном встряхивании добавляют бутилацетилен. Что наблюдается? Напишите схему реакции.

8.2. Опыт 2. Открытие ароматических систем

Ароматические соединения вступают в реакции нитрования или алкилирования, образуя окрашенные соединения.

Реактивы и оборудование: толуол или ксилол - 2,0 мл; нитрующая смесь (концентрированные кислоты азотная и серная в соотношении 1:1) - 3 мл; хлороформ - 2 мл; безводный хлористый алюминий – от 0,5 до 0,8 г; пробирка - 1 шт.; колба емк. 50 мл - 1 шт.; водяная баня - 1 шт.

В пробирку наливают сухой хлороформ и толуол. Содержимое пробирки перемешивают. Затем осторожно вносят безводный хлорид алюминия так, чтобы незначительное его количество попало на стенки пробирки. Появление окраски порошка на стенке пробирки и в растворе говорит о наличии ароматического кольца.

В колбу помещают около 0,5 мл ароматического соединения и при непрерывном встряхивании добавляют 3 мл нитрующей смеси (**Осторожно! Концентрированные кислоты!**). Затем под тягой смесь нагревают 5 мин на водяной бане при температуре от 45 до 50 °С и выливают в холодную воду (температура воды от 2 °С до 3 °С). Выпадение твердого вещества или малорастворенного вещества, нерастворимого в воде говорит о наличии ароматического ядра.

8.3. Опыт 3. Открытие гидроксильных групп

Спирты образуют с органическими кислотами в присутствии катализаторов кислотного типа (серная, фосфорная, ПФК) сложные эфиры, обладающие специфическим запахом, а при взаимодействии с концентрированными галоидводородными кислотами - образуют нерастворимые в воде галогенопроизводные. В зави-

симости от условий реакции первичные, вторичные и третичные спирты реагируют с галоидводородными кислотами с различной скоростью.

Многоатомные спирты определяют реакцией с гидроокисью меди, которые образуют комплексные соединения синего цвета.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт - 5 мл; ледяная уксусная кислота - 1 мл; концентрированная серная кислота - 2 мл; соляная кислота - 3 мл; глицерин - 1,0 мл; 5 % - ный раствор едкого натра - 2 мл; 5 % - ный раствор сульфата меди - 5 мл; пробирка - 2 шт.; спиртовка - 1 шт.; колба ёмк. 50 мл - 1 шт.

К 2 мл этилового спирта добавляют 0,5 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/мл. Содержимое пробирки нагревают до кипения, - ощущается характерный запах этилацетата (запах свежих яблок). Напишите схему реакции.

В колбу ёмк. 50 мл наливают смесь первичных, вторичных и третичных спиртов - 1,5 мл и прибавляют 9 мл реактива Лукаса (насыщенный раствор безводного хлорида цинка в концентрированной соляной кислоте) (**Осторожно! Кислота!**). Содержимое колбы встряхивают и оставляют стоять на 10 мин.

Первичные спирты в реакцию не вступают. Вторичные образуют капельку маслянистого вещества, а третичные образуют осадок, хлористый алкил.

Во вторую пробирку наливают 5 % - ный раствор сульфата меди, 5 % - ный раствор едкого натра и от 5 до 7 капель глицерина. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают. Что наблюдается? Каков цвет раствора? Напишите схему реакции.

8.4. Опыт 4. Открытие фенольного гидроксила

Характерной реакцией на фенолы и их производные является цветная реакция на фенолы и их производные реакция с хлорным железом в водном или водно-спиртовом растворе. Появление окраски объясняется образованием комплексных ионов $C_6H_5OFe^{2+}$, которые имеют определенный цвет, зависящий от количества и расположения гидроксильных групп и их расположения в ароматическом кольце.

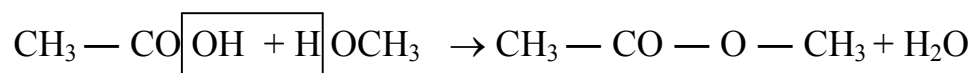
Например, фенол, резорцин дают соответственно окраски фиолетовую и сине-фиолетовую; хингидрон дает осадок радужно - зеленых игольчатых кристаллов.

Реактивы и оборудование: фенол, резорцин - по 0,1 г, дистиллированная вода - 6 мл; 1 % - ный раствор хлорного железа; пробирка - 2 шт.

В первую пробирку помещают 0,1 г перекристаллизованного фенола, во вторую - такое же количество свежеперекристаллизованного резорцина, и к ним добавляют по 3 мл дистиллированной воды. Содержимое пробирок встряхивают до полного растворения фенола и резорцина. Затем добавляют при встряхивании по каплям раствор хлорного железа. Что наблюдается? Напишите схемы реакций.

8.5. Опыт 5. Открытие карбоксильной группы

Карбоксильную группу можно обнаружить по образованию различно окрашенных растворов и осадков при действии солей тяжелых металлов, а также по образованию сложных эфиров при взаимодействии их со спиртами. Например:



Реактивы и оборудование: салициловая, уксусная и бензойная кислоты по 0,1 г; 0,1 М раствор едкого натра - 5 мл, фенолфталеин: 1 % - ные растворы: хлорного железа; сульфата меди; хлорида кобальта; пробирки - 9 шт.

В первую, вторую и третью пробирки помещают по 0,1 г: салициловой кислоты, уксусной кислоты и бензойной кислоты. К содержимому пробирок добавляют по 1 мл дистиллированной воды, встряхивают до полного растворения этих кислот, после чего добавляют по каплям 0,1 М раствор едкого натра до слабо розового окрашивания по фенолфталеину. Полученный раствор каждой пробирки разливают поровну в оставшиеся пробирки, затем в три пробирки, содержащие салициловую кислоту добавляют соответственно от 5 до 7 капель раствора хлорного железа, от 5 до 7 капель раствора хлорида кобальта, от 5 до 7 капель раствора сульфата меди. Пробирки встряхивают. Что наблюдается?

С остальными растворами кислот проводят те же реакции, что и с раствором салициловой кислоты.

8.6. Опыт 6. Открытие карбонильной группы в альдегидах и кетонах

Для альдегидов и кетонов характерны четыре типа реакций:

- а) окисления и восстановления;
- б) присоединения;
- в) замещения;
- г) полимеризации и конденсации.

Наиболее распространенными реакциями для альдегидов являются реакции восстановления металлов (меди, ртути, серебра) из их соединений в щелочной среде.

Реактивы и оборудование: 10 % - ный раствор нитрата серебра – от 1 до 2 мл; 2 М раствор едкого натра от 1 до 2 мл; 25 %-ный раствор аммиака; альдегиды: салициловый, масляный, или формальдегид - 0,5 мл; пробирка - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.

В сухую, совершенно чистую пробирку наливают 1 мл свежеприготовленного раствора нитрата серебра и добавляют 1,0 мл раствора едкого натра. Полученный осадок оксида серебра растворяют в 25 % - ный растворе аммиака, добавляя последний по каплям и при встряхивании пробирки. Затем добавляют от 3 до 4 капель одного из вышеуказанных альдегидов. Смесь нагревают до кипения. Если пробирка очень чистая, то свободное серебро осаждается на стенках пробирки в виде зеркала. Подобную реакцию дают дикетоны, многоатомные фенолы, некоторые ароматические амины. **(Внимание! Аммиачные растворы нитрата серебра НЕ МЕДЛЕННО ПОСЛЕ РЕАКЦИИ** вылить в соляную кислоту (отходы серебра), а посуду промыть водой, т.к. при стоянии образуется чрезвычайно взрывчатое гремящее серебро, взрывающееся самопроизвольно). Напишите схему реакции.

Карбоксильную группу можно обнаружить действием на кетон раствора сульфата фенилгидразина.

Реактивы и оборудование: ацетон - 2 мл; 2 % - ный раствор сульфата фенилгидразина от 5 до 6 мл; пробирка – 1 шт.; водяная баня – 1 шт.; пробиркодержатель – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку наливают ацетон, добавляют 5 мл раствора сульфата фенилгидразина и нагревают на водяной бане до появления желтого окрашивания. Напишите схему уравнения реакции.

Формальдегид легко вступает в реакцию конденсации с фенолами или салициловой кислотой в присутствии серной кислоты.

Реактивы и оборудование: перекристаллизованная салициловая кислота - 0,05 г; концентрированная серная кислота - 5,0 мл; формалин, пробирка или колба емк. 50 мл - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.; пробиркодержатель - 1 шт.

В пробирку или колбу помещают салициловую кислоту, добавляют концентрированную серную кислоту 5,0 мл (**Осторожно! Кислота!**) и от 2 до 3 капель формалина. Смесь нагревают при периодическом перемешивании (встряхивании) до появления красного окрашивания.

Контрольные вопросы

1. Какими качественными реакциями определяют углерод, водород, азот, серу, галоиды и фосфор? Напишите их.
2. В какой цвет окрашивается пламя спиртовки в присутствии галоидов и почему?
3. Чем объяснить, что проба Бейльштейна не чувствительна на фтор, а для других галоидов ориентировочна?
4. При сгорании 9,67 мг метана выделяется 26,53 мг диоксида углерода и 21,56 мг воды. Чему равен процентный состав углерода и водорода?
5. Какие функциональные группы вам известны?
6. Как отличить двойную связь от тройной?
7. Как отличить карбоксильную группу от карбонильной?

8. Как отличить спиртовую гидроксильную группу от фенольной?
9. Почему отходы, образующиеся после реакции серебряного зеркала, необходимо выливать в соляную кислоту?
10. Что такое реактив Лукаса?
11. Какие качественные реакции на amino-, имидо- группы, сложные и простые эфиры вам известны?

9. Лабораторная работа №5. Алканы, алкены, диены, алкины

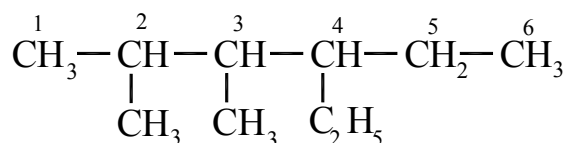
9.1. Предельные углеводороды (алканы)

Предельными углеводородами называют – углеводороды, в молекуле которых атомы углерода связаны между собой простой (ординарной) связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода. Они образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} . Родоначальником гомологического ряда является метан.

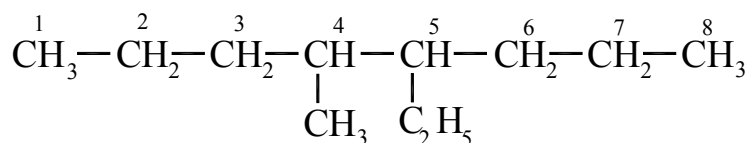
За свою инертность в химическом отношении предельные углеводороды получили название парафины.

По современной номенклатуре (ИЮПАК) согласно которой выбирается наиболее длинная цепь, нумерация начинается с того конца, где ближе располагается заместитель. Цифрой указывают при каком углеродном атоме находится заместитель или заместители, а затем наиболее длинную цепь. Если заместители находятся на равных расстояниях от конца цепи, то нумерацию начинают с более разветвленного конца.

Например:



2,3-диметил-4-этилгексан



4-метил-5-этилоктан

В алканах атомы углерода находятся в sp^3 – гибридизации и образуют четыре прочных сигма – связи. В связи с этим при обычных условиях весьма инертны. Поэтому реакции могут протекать в особых условиях за счет разрыва связей C – C или C – H. Несмотря на то, что связь C – C энергетически менее прочна чем C – H, реакции легче протекают с разрывом C – H. Это объясняется тем, что связи C – H пространственно более доступны для химических реагентов, тогда как связи C – C менее доступны, так как они расположены глубже в молекуле.

В зависимости от характера разрыва связей в алканах различают в основном два типа реакций: реакции замещения водорода (с разрывом C – C - H связи); реакции расщепления (с разрывом C – H - связи или C – C – связи).

Ввиду насыщенности всех связей углерод в молекулах алканов не способен к реакциям присоединения.

9.1.1. Опыт 1. Получение метана и его свойства

Наиболее простым и удобным лабораторным методом получения метана является сплавление сухого ацетата натрия с едкими щелочами :



Метан при обычных условиях - инертное газообразное вещество. Он не взаимодействует с концентрированными кислотами, щелочами и сильными окислителями: перманганатом калия, хромовой смесью и др. Горит светлоголубым некоптящим пламенем.

Реактивы и оборудование: свежепрокаленный уксуснокислый натрий -1 г; свежепрокаленная натронная известь 3г; водный раствор перманганата калия с молярной массой эквивалента 5 моль/л – 2-3 мл; бромная вода – 2-3 мл; пробирка – 3 шт.; спиртовка – 1шт.; пробиркодержатель с газоотводной трубкой – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку помещают смесь измельченного уксуснокислого натрия и натронной извести. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают.

Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Закрепляют в пробиркодержателе. Затем берут две пробирки: в одну из них наливают раствор перманганата калия, другую - бромную воду. Вначале смесь осторожно нагревают на спиртовке, затем более интенсивно, при этом начинается выделяться метан. Не прекращая нагревание смеси, подожгите выделяющийся газ у конца газоотводной трубки, предварительно повернув ее вверх. Каким пламенем горит метан? После этого поочередно пропускают метан через растворы перманганата калия и бромную воду. Что наблюдается в первом и втором случаях? Объясните причину явления. Запишите результаты опыта в рабочий журнал и схему уравнения реакции горения метана.

Контрольные вопросы

1. Почему при получении метана применяют натронную известь вместо щелочи?
2. Почему натронная известь берется в избытке?
3. Что такое радикал? Приведите два примера.
4. Что такое гомологический ряд?
5. В чем заключается явление изомерии?
6. Какие соединения называют гомологами, а какие изомерами? Приведите по два примера.
7. Приведите основные методы получения алканов.
8. Сколько необходимо взять йодистого метила и металлического натрия, чтобы получить 5,6 л этана (условия нормальные).
9. Какое количество уксуснокислого натрия необходимо взять, чтобы получить 5 л метана (условия нормальные)?

9.2. Непредельные углеводороды (алкены)

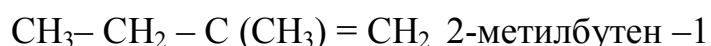
Алкены – это углеводороды, в молекуле которых имеются углеродные ато-

мы, затрачивающие на связь с соседними атомами углерода две или три валентности, т.е. образующие кратные (двойные, тройные) связи.

По числу и характеру кратных связей алкены делятся на: этиленовые (алкены, олефины) углеводороды - с одной двойной связью; диеновые (диолефины, алкадиены) углеводороды – двумя двойными связями и ацетиленовые (алкины) – с одной тройной связью.

В химическом отношении они более реакционноспособны, чем алканы.

Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} , родоначальником которого является этилен. Так как при взаимодействии с хлором этилен образует маслянистое вещество (хлористый этилен) этиленовые углеводороды получили еще латынское название олефины (маслоподобный), а по номенклатуре ИЮПАК – алкены. Согласно номенклатуры ИЮПАК выбирается наиболее длинная углеродная цепь, которая имеет двойную связь. Нумерация начинается с того конца, где ближе находится двойная связь. Цифрой или цифрами указывают при каком углеродном атоме находятся заместитель, его название, а затем название наиболее длинной цепи, как и у алканов, с той лишь разницей, что окончание «ан» меняется на окончание «ен». Например:



Повышенную реакционную способность алкенов можно объяснить, исходя из их строения. В алкенах имеется одна двойная связь между двумя углеродами. Образование двойной связи происходит за счет δ -связи и π -связи (Sp^2 -гибридизация). Так как на образование π -связи значительно меньше энергии (61 ккал/моль), чем на δ -связь (81 – 83 ккал/моль), этим объясняется высокая реакционная способность алкенов.

Для алкенов, в отличие от алканов, характерны реакции присоединения, окисления, алкилирования, полимеризации и др. Реакции присоединения и полимеризации в алкенах происходят по радикальному или ионному механизму. Кро-

ме того реакции полимеризации могут протекать и в присутствии катализаторов. За счет разрыва двойной связи происходит присоединение галогенов, галогеноводородов (реакция протекает по правилу В.В.Марковникова).

Алкены легко подвергаются окислению. При окислении в мягких условиях образуются гликоли (реакция Е.Е.Вагнера), в жестких условиях – кислоты, кетоны и т. п. Для обнаружения двойной углерод-углеродной связи в органических соединениях применяются цветные реакции с бромной водой и перманганатом калия. Обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия указывает на наличие двойной углерод – углеродной связи.

9.2.1 Опыт 2. Получение этилена и его свойства

Наиболее доступный и распространенный лабораторный метод получения этилена – нагревание смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой. При нагревании реакционной смеси помимо этилена образуется небольшое количество серного эфира, а также оксид углерода, диоксид углерода, уголь. В связи с этим содержимое пробирки чернеет. Кроме того, происходит восстановление серной кислоты до сернистого газа, который обесцвечивает растворы перманганата калия и брома подобно этилену. Поэтому образующийся этилен предварительно пропускают через натронную известь, которая связывает углекислый и сернистый газы.

Реактивы и оборудование: этанол – 1 мл; концентрированная серная кислота – 3 мл; 5 % - ный водный раствор перманганата калия – от 2 до 3 мл; бромная вода – от 2 до 3 мл; сухой, чистый речной песок – 0,01 г; натронная известь; пробирки – 3 шт.; газоотводная трубка – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.; штатив с лапкой или пробиркодержатель – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку наливают этанол и по каплям при встряхивании концентрированную серную кислоту (**Осторожно кислота!**). В смесь насыпают песка и закрывают пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой со-

единяют с трубкой, содержащей натронную известь в виде мелких кусочков с закрытым неплотно ватным тампоном.

Пробирку укрепляют в штативе горизонтально (рисунок 12).

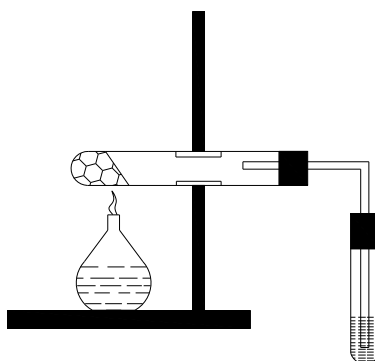


Рисунок 12 – Получение этилена

Затем берут две пробирки: в одну из них наливают раствор перманганата калия, в другую бромную воду. Укрепленную в штативе пробирку нагревают, вначале быстро, чтобы перейти «порог» образования этилового эфира (140°C), затем медленно, поддерживая равномерный ток газа и по возможности не допуская вспенивания.

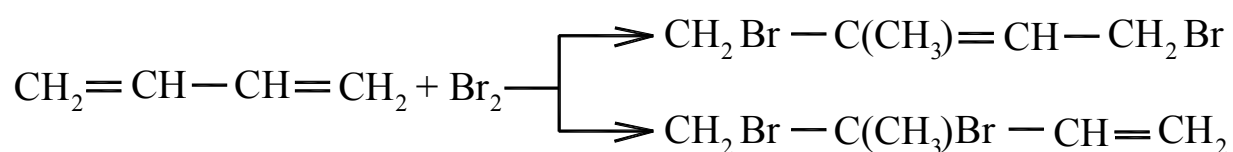
Не прекращая нагревать смесь, поворачивают газоотводную трубку вверх и поджигают выделяющийся газ. Каким пламенем он горит? Затем погружают газообразную трубку, поочередно в бромную воду, затем в перманганат калия. Что происходит? Объясните это явление. Занесите результаты опыта в рабочий журнал, напишите схемы уравнений реакций получения и горения этилена, а также схемы реакций с бромной водой и перманганатом калия.

9.3 Диеновые углеводороды (алкадиены)

Углеводороды в молекуле которых имеются две двойные связи называются диеновыми углеводородами. Они образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

В зависимости от расположения двойных связей различают три типа диеновых углеводородов: кумулированные (алленовые); сопряженные (конъюгированные) и изолированные двойные связи.

Наибольший теоретический и практический интерес представляют диеновые углеводороды с сопряженными связями. Вследствие ярко выраженной способности к полимеризации, приводящей к образованию каучукоподобных веществ. Две сопряженные π -связи в диеновых углеводородах образуют общее электронное облако, которое приводит к укорачиванию ординарной (простой) связи и к стабилизации молекулы. Так, в реакциях присоединение идет не только по двойным связям (в положения 1-2 и 3-4), но и по концам молекулы (1-4 положение) с перемещением двойной связи:



При полимеризации диеновых углеводородов образуются так называемые синтетические каучуки.

Натуральный и синтетический каучук – пластичный материал, при охлаждении становится хрупким, при незначительном нагревании приобретает вязкотекучее состояние. Он растворим во многих органических растворителях, а при нагревании разлагается на продукты с минимальным молекулярным весом неопределенного характера, имеет небольшую прочность и поэтому не может быть использован широко в технике.

Важнейшим процессом превращения каучука в технический продукт – резину – является вулканизация, в результате которой резко изменяются физико-химические свойства: повышается термостойкость, механическая прочность, устойчивость к действию растворителей и т.д.

Вулканизацию каучука производят наполнителей (сажа, тальк и др.) с серой или ее соединениями. Вследствие вулканизации происходит «сшивание» линейных макромолекул в более крупные сетчатые (трехмерные макромолекулы – резина). При сильном нагревании вулканизированного каучука (сухая перегонка) происходит разрушение его с выделением сероводорода, который легко обнаруживается солями свинца.

9.3.1 Опыт 3. Отношение каучука и резины к растворителям

Реактивы и оборудование: каучуковая пластина (5,0 x 1,5 x 10); резиновая пластина (5,0 x 1,5 x 10); толуол – от 5 до 6 мл; бензин – от 5,0 до 6,0 мл; пробирки – 4 шт.; спиртовка – 1шт.; корковые пробки – 4 шт.

В четыре пробирки помещают по пластине каучука и резины. К ним приливают одинаковое количество толуола в 1-ую и 2-ую пробирки, и во 2-ую и 3-ю такое же количество бензина. Пробирки закрывают корковыми пробками и при периодическом встряхивании осторожно нагревают до кипения растворителей. Что наблюдается? Запишите результаты опыта.

9.3.2 Опыт 4. Открытие серы в резине

(Внимание! Реакцию проводить в вытяжном шкафу!)

Реактивы и оборудование: резиновая крошка от 3 до 4 г; 2,0 %- ный раствор перманганата калия; 5 % -ный раствор нитрата свинца или уксуснокислого свинца от 2 до 3 мл; газоотводная трубка – 1 шт.; пробирки – 3 шт.; пробиркодержатель – 1шт.

В сухую, жаростойкую пробирку помещают резиновую крошку слоем от 2 до 3 см.

Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют в пробиркодержателе. После этого берут две пробирки: в одну из них наливают раствор перманганата калия, в другую - раствор уксуснокислого свинца или азотнокислого свинца. Пробирку с резиновой крошкой интенсивно нагревают.

Образующиеся газообразные продукты деструкции поочередно пропускают через растворы перманганата калия и уксуснокислого или азотнокислого свинца. Что наблюдается? Напишите схему уравнения реакции.

9.3.3 Опыт 5. Обнаружение двойной связи в резиновом клее

Так как резиновый клей представляет собой раствор каучука в бензине, то с ним можно провести ряд опытов, характерных для каучука.

Реактивы и оборудование: резиновый клей от 1 до 2 мл; толуол – 0,5 мл; раствор перманганата калия – от 1 до 2 мл; бромная вода – от 1 до 2 мл; пробирки – 2 шт.

В сухую, чистую пробирку наливают бромную воду, резиновый клей и толуол. Содержимое пробирки встряхивают. Исчезновение окраски указывает на непредельный характер каучука. В другую пробирку наливают раствор перманганата калия и к нему добавляют резиновый клей. Полученную смесь интенсивно встряхивают. Что наблюдается? Запишите результаты опыта в рабочий журнал.

9.4 Ацетиленовые углеводороды (алкины)

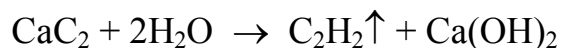
Углеводороды, в молекуле которых имеется одна тройная связь $C \equiv C$ называют ацетиленовыми углеводородами или алкинами. Свое название они получили от первого представителя гомологического ряда – ацетилена. Они образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n-2} .

Образование тройной связи происходит за счет двух π -связей и одной σ -связи (sp – гибридизации).

В алкинах электроны орбит углеродных атомов более глубоко втянуты внутрь молекулы и поэтому менее реакционноспособны. Большое влияние при соударении с другими молекулами оказывают положительно заряженные ядра. В связи с этим алкины, несмотря на большую непредельность, менее активно реагируют с электрофильными реагентами (галоидами), чем олефины и в тоже время более склонны по сравнению с олефинами к реакциям с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, амины). Этим же объясняется значительная подвижность ацетиленового водорода. Помимо реакции присоединения для них характерны реакции полимеризации и замещения.

9.4.1 Опыт 6. Получение ацетилена и его свойства

Самый доступный метод получения ацетилена – взаимодействие карбида кальция с водой:



Реактивы и оборудование: карбид кальция – один кусочек; бромная вода – от 2 до 3 мл; раствор перманганата калия – от 2 до 3 мл; вода обычная – от 2 до 3 мл; пробирки – 4 шт.; газоотводная трубка – 1 шт.; металлический шпатель – 1 шт.

(Внимание! Опыт проводить в вытяжном шкафу! Остатки непрореагировавшего карбида кальция не выбрасывать!)

В сухую пробирку помещают кусочек карбида кальция и приливают воду. Пробирку сразу же закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Поверните газоотводную трубку вверх и подожгите выделяющийся газ. Каким пламенем он горит? Выделяющийся ацетилен поочередно пропускают через заранее приготовленные растворы: бромной воды, перманганата калия, аммиачного раствора хлорида меди. Что наблюдается? Объясните происходящее явление.

Составьте схемы уравнений реакций с бромом, горение ацетилена и его взаимодействие с аммиачным раствором хлорида меди.

Контрольные вопросы

1. Почему поток этилена вначале пропускают через натронную известь, затем только через бромную воду и раствор перманганата калия?
2. Что называется реакцией полимеризации? Ее значение в народном хозяйстве.
3. Сколько граммов 1,6 % -ной бромной воды может обесцветит пропилен объемом 1,12 л при нормальных условиях?
4. Напишите схему получения бутадиена-1,3 из этилового спирта (по методу С. В. Лебедева).
5. Напишите схему получения дивинила и изопрена.

6. Что собой представляет каучук? Напишите основные методы получения натурального и синтетического каучука.

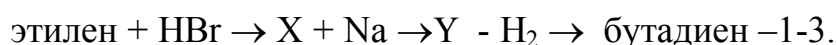
7. Каково значение имеет ацетилен в народном хозяйстве? Основные методы получения ацетилена.

8. Почему ацетиленовые углеводороды труднее вступают в реакцию с галогенами чем олефины и легче с водой, спиртами, аминами?

9. При помощи каких реагентов можно различить следующие газы: пропан, пропен и пропин? Напишите схемы уравнений реакций.

10. Карбид кальция массой 20 г обработали избытком воды, выделившейся ацетилен пропустили через бромную воду, получив 86,5 г 1,1,2,2-тетрабромэтана. Определите выход продукта реакции.

11. Напишите схемы уравнений реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Назовите вещества X и Y, укажите условия протекания реакций.

10. Лабораторная работа №6. Галогенирование

Галогенированием называют введение атома галогена в молекулу органического вещества.

Существуют два типа реакций галогенирования: прямое галогенирование и косвенное.

К реакциям первого типа относятся реакции замещения на галоген атомов водорода (металепсия) или присоединения атомов галогена по двойным и тройным связям.

К реакциям второго типа относятся реакции замещения на галоген других, кроме водорода, атомов и атомных групп, или присоединения галогенсодержащих веществ по кратным связям.

Агентами галогенирования могут быть свободные галогены: галогеноводороды, хлористый сульфурил (SO_2Cl_2) хлористый тионил (SOCl_2) и др.

Условия реакции галогенирования:

- галогенирование алканов протекает под воздействием УФ-лучей или при температуре 300 °С и выше. Замещение атомов водорода на галоген в алканах протекает последовательно;

-галогенирование ароматических соединений также протекает по двум направлениям:

а) введение галогена в бензольное кольцо;

б) введение галогена в боковую цепь.

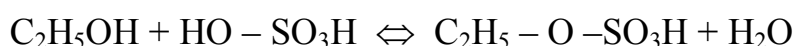
В присутствии в качестве катализатора железа, хлорида алюминия, хлорного железа и др. без нагревания галогенирование идет непосредственно в ядро, в присутствии катализаторов и при нагревании - в боковую цепь.

Галогенопроизводные нашли широкое применение как растворители, инсектициды, в производстве высокомолекулярных соединений как наркотические вещества, лекарственные препараты, хладоагенты и т.д.

10.1 Опыт 1. Получение бромистого этила

Наиболее удобным способом получения галогенов является замещение гидроксильной группы спиртов R – OH на галоген. Получение галогенопроизводных из спиртов применяется в больших масштабах, так как спирты – легкодоступные и хорошо изученные соединения

Реакция образования бромистого этила из бромистого калия в присутствии концентрированной серной кислоты протекает по схеме:



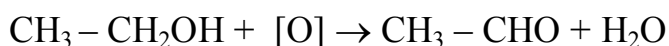
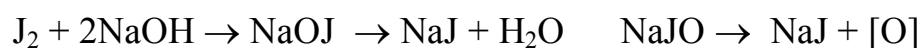
Реактивы и оборудование: этиловый спирт; бромид калия (порошок); концентрированная серная кислота; пробирка - 1 шт.; пробирка с газоотводной трубкой – 1 шт.; пробиркодержатель – 1 шт.; спиртовка -1 шт.

В пробирку с газоотводной трубкой помещают 3 капли спирта, 2 капли дистиллированной воды и 3 капли серной кислоты. Охладив разогревшуюся спиртокислотную смесь, в нее помещают на конце микролопатки несколько кристаллов хлорида калия, пробирку закрепляют в пробиркодержателе и осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения. Конец газоотводной трубки погружают в другую пробирку, содержащую 6 – 7 капель дистиллированной воды и охлаждаемую льдом. Нагревание ведут до исчезновения кристаллов бромида калия в реакционной пробирке.

В приемнике образуется два слоя: нижний бромистый этил, верхний вода с не вошедшими в реакцию продуктами. С помощью пипетки удаляют верхний слой. Стеклопалочкой вносят 1 каплю бромистого этила в пламя горелки. Пламя окрашивается по краям в зеленый цвет.

10.2 Опыт 2. Получение иодоформа из этилового спирта

Йодоформ получают взаимодействием этилового спирта с йодом. Реакция протекает при температуре от 67 °С до 70 °С, в щелочной среде:



Йодоформ образует кристаллы желтого цвета с температурой плавления 119 °С, обладает сильным специфическим запахом. Является прекрасным антисептиком.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт; едкий натр, 2 н раствор; раствор йода в йодиде калия; пробирка – 1 шт.; спиртовка -1 шт.

В пробирку помещают 1 каплю этилового спирта и 3 капли раствора иода в йодиде калия, и 3 капли раствора едкого натра. Содержимое пробирки нагревают до кипения, так как в кипящем растворе йодоформ расщепляется щелочью. Появляется беловатая муть, из которой постепенно при охлаждении образуются кристаллы йодоформа. Если муть растворяется, то добавляют еще от 2 до 4 капель раствора иода к теплой реакционной смеси и тщательно перемешивают содержимое пробирки, пока не начнется выделение кристаллов желтого цвета, имеющих $t_{пл.} 119\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Реакция протекает по приведенной выше схеме.

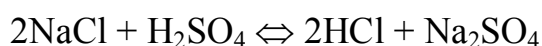
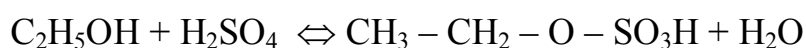
Йодоформ нашел применение для доказательства строения органических соединений, количественного определения ацетона, спирта, молочной кислоты, метилкетонов, винилпирролидона и др., а также в медицине в качестве анитисептика.

Йодоформ обладает сильным специфическим запахом, является антисептиком.

10.3 Опыт 3. Получение хлористого этила

Хлористый этил представляет собой бесцветную, летучую жидкость с резким эфирным запахом и сладким вкусом, с температурой кипения $12,27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Хлористый этил нашел применение при получении тетраэтилсвинца и этилцеллюлозы, применяется также для экстрагирования жиров и эфирных масел и как хладоагент. В медицине его используют для кратковременного наркоза, для местного обезболивания.

В лабораторных условиях его получают из этилового спирта и хлористого водорода в присутствии катализаторов кислотного типа:





Реактивы и оборудование: этиловый спирт - ректификат - 1 мл; концентрированная серная кислота - 1 мл; хлористый натрий - 1,5 г; пробирка с газоотводной трубкой - 1 шт.; штатив с лапкой - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.

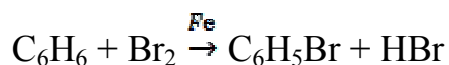
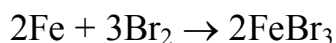
(Внимание! Опыт проводить в вытяжном шкафу!)

В пробирку наливают этиловый спирт и осторожно по каплям при встряхивании кислоту. Пробирку охлаждают, насыпают хлористый натрий, закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Пробирку наклонно закрепляют в штативе или пробиркодержателе и осторожно нагревают. Не прекращая нагревания, поворачивают газоотводную трубку отверстием вверх и зажигают выделяющийся газ. Каким пламенем он горит? Обратите внимание на окраску каймы пламени.

Реакция протекает по приведенной выше схеме.

10.4 Опыт 4. Получение бромбензола

Бромбензол получают взаимодействием бензола с бромом в присутствии железных опилок при нагревании



Помимо целевого продукта образуется незначительное количество орто- и пара-дибромбензола, которые могут быть отделены перегонкой.

Реактивы и оборудование: бензол, бром, железо (опилки), натронная известь, едкий натр с молярной массой эквивалента 2 моль/л; пробирка с плотно вставленной изогнутой газоотводной трубкой – 1 шт.; стеклянная трубка – поглотитель – 1 шт.; ватный тампон; водяная баня – 1 шт.; термометр – 1 шт.

(Внимание! Опыт проводить в вытяжном шкафу!)

В сухую, чистую пробирку помещают немного железных опилок, 5 капель бензола и 2 капли брома. Отверстие пробирки сразу же закрывают пробкой с газотводной трубкой, к которой прикреплена стеклянная трубка – поглотитель с натронной известью (см. рисунок 13).

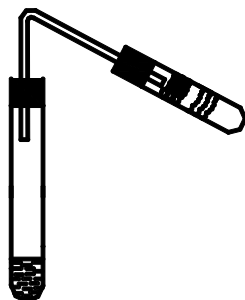


Рисунок 13 – Получение бромбензола

Реакция начинается немедленно, смесь при этом почти не разлагается. После того как в реакционной пробирке прекратится выделение пузырьков HBr и исчезнут окрашенные пары брома, ее помещают в водяную баню и нагревают 2 минуты при температуре от $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полученный бромбензол охлаждают и промывают от следов брома раствором едкого натра почти до обесцвечивания. Верхний водный слой отбирают при помощи пипетки. С бромбензолом проводят качественную реакцию на галоген (реакция Бейльштейна).

10.5 Опыт 5. Бромирование толуола

Толуол, в присутствии катализатора, легче вступает в реакцию галогенирования, чем бензол. В результате реакции образуется смесь орто- и пара – бромтолуолов.

Реактивы и оборудование: толуол -1 мл; бром - 0,2 мл; железные опилки; пробирка -1 шт.

В пробирку наливают толуол и раствор брома (2 %-ый) в четыреххлористом углероде. Содержимое пробирки встряхивают в течение от 8 до 10 минут (не держите на ярком свете!). Произошло ли изменение цвета? Добавьте в пробирку щепотку железных опилок и смесь встряхивайте в течение от 5 до 6 минут. Что наблюдается?

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называют галогенопроизводными?
2. Напишите схему синтеза бромистого этилена из следующих соединений: этана, этилена, этилового спирта. Какой метод вероятнее всего используют в лаборатории?
3. Напишите формулы основных органических соединений, образующихся при реакции n-бутилбромида со следующими реагентами: NH_3 , NaCN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, CH_3COOAg .
4. Какие виды изомерии существуют для галогенпроизводных?
5. Какие типы реакций галогенирования вам известны?
6. Что понимают под подвижностью атома галогена?
7. Напишите уравнения основных реакций получения галогенопроизводных?
8. Какова классификация и номенклатура галогенопроизводных?
9. Сколько нужно взять этилового спирта и бромистого калия, чтобы получить 40 г. бромистого этила, если его выход по отношению к бромистому калию составляет 80 % ?
10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: $\text{этилен} + \text{HBr} \rightarrow \text{X} + \text{Na} \rightarrow \text{Y} - \text{H}_2 \rightarrow \text{Z}$
Назовите вещества X, Y и Z, укажите условия протекания реакций.
11. Напишите структурные формулы: 3-Br- 4-метилпентена -1; 2,4-дихлор - 5-метилгексана.
12. Какие соединения получают при действии указанных реагентов:
 $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{X} + \text{NaOH}(\text{спирт. p-p}) \rightarrow \text{Y} + \text{CuCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Z}$

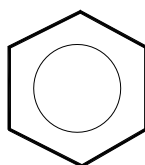
Назовите соединения X, Y и Z.

13. Какие побочные процессы имеют место при получении хлористого этила?

11. Лабораторная работа №7. Ароматические углеводороды и их производные

Карбоциклические соединения, молекулы которых содержат одно и более бензольных ядер, называются ароматическими. Их общая формула C_nH_{2n-6} .

Простейшим представителем ароматических углеводородов является углеводород - бензол, имеющий формулу C_6H_6 и следующее строение:



Бензолу присущи особые свойства, которые отличают его от алифатических углеводородов. Эти свойства называются ароматическими. Бензол обладает гексагональной структурой, в которой все шесть углерод углеродных связей имеют одинаковую длину 0,139 нм, в то время как длина простой связи в алканах равна 0,154 нм, кратной связи в алкенах – 0,134 нм, из этого следует, что связи между углеродными атомами в бензоле не являются ни кратными, ни простыми, ни средне арифметическими между этими связями. Подобные связи называют ароматическими. Дипольный момент бензола равен нулю, следовательно его молекула неполярна, и электронные плотности распределены равномерно. Каждый атом углерода образует за счет одной 2s - и 2-х 2p- орбиталей сигма связи с двумя соседними атомами углерода и одним атомом водорода (sp^2 - гибридизация), оставшиеся π - электроны симметрично делокализованы с участием p-орбиталей всех шести атомов углерода. Атомы, углерода равноценны по своему значению. Этим и объясняется устойчивость бензола и наличие ряда специфических свойств по сравнению с алкенами жирного ряда.

Для ароматических углеводородов характерны реакции замещения атомов водорода галогенами и группами атомов, которые протекают по электрофильному механизму. Нитрование, сульфирование, сульфохлорирование и реакции Фриделя-Крафтса - Густавсона являются реакциями электрофильного замещения.

Гомологи бензола образуются замещением атомов водорода бензольного ядра углеводородными радикалами предельными или непредельными. Название гомологов бензола производят от бензола и наименования заместителей с указанием их положения (орто-, мета-, пара -) или по номеру атома углерода, у которого находится заместитель.

В соответствии с классическими эмпирическими правилами ориентации Голлемана, заместители первого рода повышают реакционную способность ароматического ядра (за исключением галогенов) и направляют в орто- и пара-положения. К ним относятся: алкильные группы, аминогруппа и др. Заместители второго рода снижают реакционную способность и направляют в мета – положение. Заместителями второго рода относятся: карбоксильная, карбонильная, нитрогруппа, сульфо- и цианогруппа и др. Данные правила в настоящее время находят объяснение на основе электронных эффектов, для этих заместителей (мезомерные и индукционные эффекты).

Бензол и его гомологи находят широкое применение в химической промышленности в качестве красителей, для получения высокомолекулярных соединений, моющих веществ, растворителей красок, эмалей, клеев для повышения октановых чисел моторных топлив и т.д.

11.1 Опыт 1. Проба на ароматическую структуру

Реактивы и оборудование: хлороформ – 1 мл; толуол – от 7 до 8 капель; безводный хлорид алюминия – 0,25 г, пробирка – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку помещают от 5 до 6 капель сухого хлороформа, от 7 до 8 капель толуола и щепотку безводного хлорида алюминия. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают 6 - 8 раз и ставят в штатив для пробирок. В тече-

ние от 1 до 2 минут появляется окраска самых разнообразных оттенков, которая в дальнейшем переходит в коричневое окрашивание.

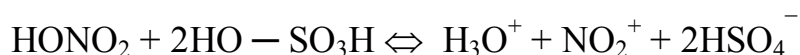
11.2 Опыт 2. Нитрование ароматических углеводородов

Характерной особенностью ароматических углеводородов является способность их давать производные при действии азотной кислоты.

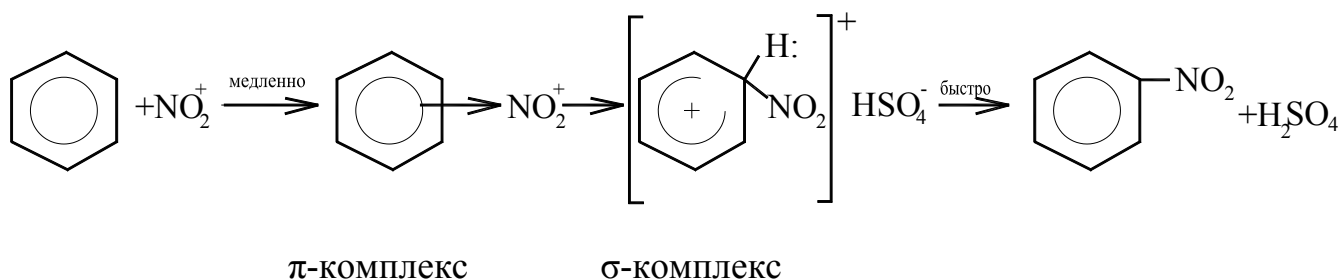
Ароматическими нитросоединениями называют производные углеводородов, содержащие бензольное кольцо и нитрогруппу в ядре или боковой цепи. Это жидкие или твердые вещества со специфическим запахом горького миндаля. Они хорошо растворимы в неполярных растворителях и нерастворимы в полярных (вода, щелочи, кислоты) растворителях.

Ароматические углеводороды вступают в реакцию нитрования значительно легче, чем алканы.

Нитросоединения с нитрогруппой в ядре получают нитрованием ароматических углеводородов смесью концентрированных кислот азотной и серной (нитрующая смесь). Кислоты, взаимодействуя между собой, образуют нитросерную кислоту, которая распадается на ионы:



Полученные ионы вступают в реакцию с ароматическим углеводородом, например с бензолом, образуя ароматическое нитросоединение:



Производные бензола (толуол, галогено-, окси-, amino-производные) нитруются значительно легче, чем бензол.

Нитросоединения, содержащие нитрогруппу в бензольном ядре нашли широкое применение в промышленности. Они являются полупродуктами в производ-

стве красителей, применяются как взрывчатые вещества, растворители, пахучие вещества, окислители и др. Все они ядовиты.

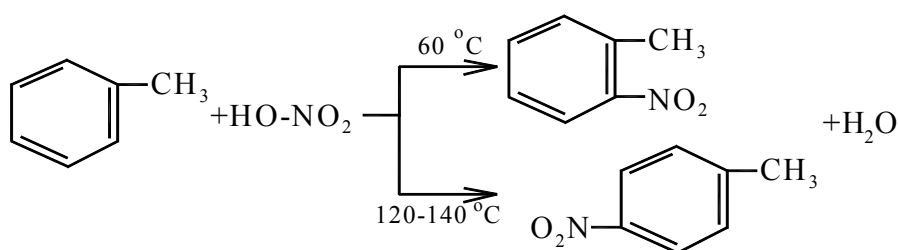
11.3 Опыт 3. Получение орто - и пара – нитротолуолов

Реактивы и оборудование: толуол, концентрированная азотная кислота, концентрированная серная кислота, пробирка – 2 шт.

В пробирке готовят нитрующую смесь из 2-х капель концентрированной азотной кислоты и 3-х капель концентрированной серной кислоты (**Осторожно! Концентрированные кислоты! Опыт проводить в вытяжном шкафу!**)

К нитрующей смеси приливают 2 капли толуола и энергично встряхивают содержимое пробирки. Через 1 – 2 минуты реакцию смесь выливают в пробирку, в которой находится от 2 до 3 мл дистиллированной воды. На дно пробирки опускается тяжелая капля нитротолуола (**Осторожно! Яд! Окисляет гемоглобин крови!**).

Реакция протекает по схеме:



При нагревании толуола получается смесь о– и п– нитротолуолов. В зависимости от условий нитрования относительные количества о– и п–изомеров в этой смеси различны.

11.4 Опыт 4. Получение стирола

Стирол нашел широкое применение в промышленности для получения высокомолекулярных веществ. По химическому строению он представляет собой одновременно ароматический и непредельный углеводород. Получить его можно из полистирола, который при нагревании до 320 °С разлагается с образованием стирола.

Реактивы и оборудование: полистирол – от 1,5 до 2,0 г; пробиркодержатель – 1 шт.; пробирка с газоотводной трубкой – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.; стакан емкостью 100 мл – 1 шт.; колба - приемник - 1 шт.; пробиркодержатель – 1 шт.

В пробирку с газоотводной трубкой помещают полистирол, измельченный до размера небольших кусочков. Пробирку закрепляют в пробиркодержателе и умеренно нагревают на пламени спиртовки.

Полистирол постепенно размягчается и затем разлагается. Пары стирола конденсируются в газоотводной трубке, свободный конец которой опускают в другую пробирку, помещенную в стакан с холодной водой.

Опыт проводят не до полноты разложения полистирола, в противном случае продукт будет сильно загрязнен другими веществами. Для получения чистого стирола, полученный стирол перегоняют при температуре от 140 °С до 145 °С.

Полученный стирол бесцветен, имеет специфический запах. Его используют для определения двойных связей и для реакций полимеризации. Напишите схему реакции.

11.5 Опыт 5. Окисление ароматических углеводов

Реактивы и оборудование: бензол и толуол - по 1 мл; раствор перманганата калия - 2 мл; 10 % - ный раствор серной кислоты - 2 мл; пробирки - 2 шт.; спиртовка – 1 шт.; пробиркодержатель - 1 шт.

В две сухие, чистые пробирки наливают равные объемы раствора перманганата калия и 10 % - ный раствор серной кислоты. Содержимое пробирок встряхивают. Затем в одну пробирку добавляют бензол, в другую - толуол. Пробирки сильно встряхивают в течение 5 минут. При постоянном встряхивании пробирки

осторожно нагревают до кипения и наблюдают за изменением окраски. В какой пробирке произошло изменение окраски? Запишите результаты опыта и схему реакции окисления.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются ароматическими?
2. Какова структурная формула бензола?
3. Чем объясняется устойчивость бензольного кольца?
4. Какое природное сырьё используют для получения ароматических углеводородов?
5. Каковы основные химические свойства ароматических углеводородов?
6. Как распознать бензол, гексан и гексен по их химическим свойствам?
7. Дополните схему следующих превращений, укажите формулы промежуточных и конечных продуктов реакции: $C_6H_5CH_3 + [O] \rightarrow ?$; $HOSO_3H \rightarrow ?$; $2PCl_5 \rightarrow ?$
8. Приведите схему распределения электронной плотности в нитробензоле. Как влияет введение нитрогруппы на электронную плотность в бензольном кольце?
9. Кратко сформулируйте правило замещения в бензольном ядре.
10. Сколько кг бензола было получено при пропускании 210 кг циклогексана над платиновым катализатором при 350-450 °С, если выход составляет 85 % от теоретического? Что может быть использовано в качестве источника бензола?
11. Напишите схему получения бензола из бензойнокислого натрия.
12. Известно, что хлорбензол труднее вступает в реакции электрофильного замещения, чем бензол. Объясните этот факт.

12. Лабораторная работа №8. Спирты (Алкоголи)

Углеводороды, в которых один или несколько атомов водорода замещены таким же количеством гидроксильных групп, называют спиртами.

В зависимости от строения радикала, количества гидроксильных групп и их положения спирты делятся: на предельные, непредельные, ароматические и циклические; одно- и многоатомные; первичные, вторичные и третичные.

Предельные одноатомные спирты.

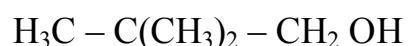
Предельные одноатомные спирты образуют гомологический ряд с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$.

Изомерия спиртов предельного ряда обуславливается изомерией радикала и положением гидроксильной группы. По рациональной номенклатуре спирты называют как производные карбинола (метилового спирта), в молекуле которого замещен один, два, а возможно все три атома водорода на радикалы.

По номенклатуре ИЮПАК название спиртов производят от названия соответствующего предельного углеводорода добавлением окончания -ол с указанием цифрой положения гидроксильной группы:

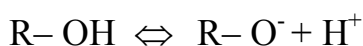


2- метилпропанол – 1



2,2- диметилпропанол – 1

Спирты способны к реакциям диссоциации, благодаря наличию гидроксильной группы:



Так как степень диссоциации спиртов незначительна, они являются очень слабыми кислотами.

В химическом отношении они реакционноспособны, из-за наличия группы -ОН. Для них характерны реакции замещения, образования простых и сложных эфиров, окисление, дегидрирование и др.

12.1 Опыт 1. Обнаружение присутствия воды в спирте и обезвоживание его

В качестве примеси спирты содержат воду. Например, в этиловом спирте-ректификате содержится от 4 % до 5 % воды. Данная вода не удаляется простой дробной перегонкой, а может быть удалена гидратирующимися веществами: оксид кальция, безводный сульфат меди и другие.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт от 2 до 3 мл; безводный сульфат меди от 1 до 2 г; пробирка-1 шт.

В сухую, чистую пробирку помещают обезвоженный сульфат меди и к нему добавляют этиловый спирт. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции. Обезвоженный спирт используют для следующего опыта.

12.2 Опыт 2. Получение и гидролиз алкоголятов

Водород, находящийся у гидроксильной группы является подвижным, вследствие чего происходит его замещение, например, щелочными металлами (литием, калием, натрием). При этом образуется алкогольат и выделяется водород.

В отличие от спиртов алкогольаты - твердые вещества и подобно солям слабых кислот подвергаются гидролизу с образованием спирта и щелочи.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт – 1 - 2 мл; металлический натрий (или калий); 1 % - ный спиртовой раствор фенолфталеина; пробирка с газоотводной трубкой – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку помещают кусочек (с пшеничное зерно) свежена-резанного, очищенного и высушенного фильтровальной бумагой металлический натрий (**Осторожно! Легко воспламеняется!**) и наливают этиловый спирт. Пробирку закрывает пробкой с газоотводной трубкой, конец которой оттянут. После вытеснения из пробирки воздуха, выделяющийся газ поджигают. После полного прореагирования натрия, пробирку охлаждают в стакане с водой, выпадает осадок

алкоголята натрия (или калия) белого цвета. К осадку добавляют от 1 до 2 мл дистиллированной воды и от 2 до 3 капель 1 %-ного раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

12.3 Опыт 3. Окисление спиртов

Спирты в присутствии таких окислителей как хромовая смесь, бихромат калия и др., легко подвергаются окислению с образованием соответствующего альдегида и воды.

Реактивы и оборудование: этанол - 1-2 мл; хромовая смесь - 1 мл; пробирка – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.; пробиркодержатель – 1 шт.

В пробирку наливают этиловый спирт и к нему прибавляют хромовую смесь. Содержимое пробирки осторожно нагревают до изменения окраски на синевато-зеленую. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

Из непредельных одноатомных спиртов наибольший интерес представляют, виниловый и его эфиры винилацетат, которые нашли широкое применение в лакокрасочной промышленности, в производстве пластмасс, для изготовления клея и в других областях народного хозяйства.

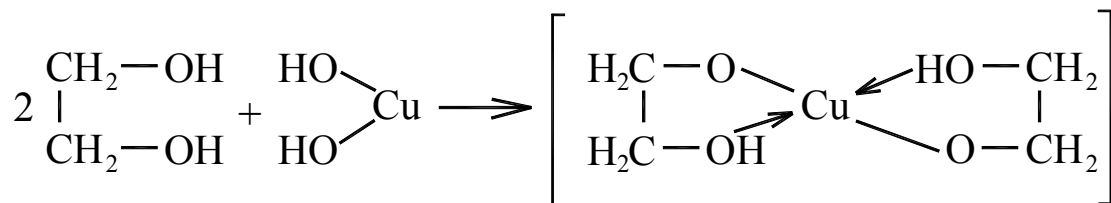
Двух- и трехатомные спирты (гликоли, глицерины). Общая формула гликолей $C_nH_{2n}(OH)_2$ глицеринов $C_nH_{2n}(OH)_3$. По номенклатуре ИЮПАК гликоли получили название алкадиолы, которые подобно одноатомным спиртам образуют гомологический ряд. Представителем гомологического ряда двухатомных спиртов является - этиленгликоль (гликоль), трехатомных - глицерин (пропантриол).

Химические свойства гликолей и триолов во многом сходны с химическими свойствами одноатомных спиртов, с той лишь разницей, что они могут участвовать в реакциях с одной, двумя или тремя гидроксильными группами, образуя полные и неполные продукты замещения.

В отличие от одноатомных спиртов гликоли, триолы реагируют не только со щелочными металлами, но и с оксидами и гидроксидами тяжелых металлов.

12.4 Опыт 4. Получение глицерата меди

Глицераты меди, также как и гликоляты, являются комплексными соединениями, которые прекрасно растворяются в воде, образуя интенсивную синюю окраску.

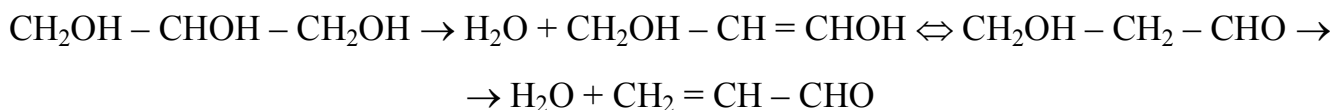


Реактивы и оборудование: глицерин; 5 % -ный раствор едкого натра; 5 % -ный раствор сульфата меди – от 1 до 2 мл; пробирка – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку наливают 5 % -ный раствор сульфата меди, 5 % -ный раствор едкого натра от 1 до 2 мл и от 5 до 7 капель глицерина. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают. Что наблюдается? Каков цвет раствора? Какое соединение получается? Добавьте 1-2 капли соляной кислоты. Какое соединение получается? Каков его цвет? Запишите результаты опыта и уравнение реакции.

12.5 Опыт 5. Дегидратация глицерина

При сильном нагревании глицерина с водоотнимающими соединениями (KHSO_4 или H_2SO_4) и при нагревании образуется непредельный альдегид – акролеин:



Ввиду того, что гидроксильная группа находится у углерода с двойной связью, промежуточный продукт неустойчив и перегруппировывается в более устойчивое соединение – акролеин.

Реактивы и оборудование: глицерин; гидросульфат калия или натрия – 1 г; 3 % -ный водный раствор KMnO_4 – от 2 до 3 мл; газоотводная трубка - 1 шт.; спиртовка – 1 шт.; пробирка – 1 шт.

Внимание! Работу проводить в вытяжном шкафу!

В сухую, чистую пробирку помещают гидросульфат калия или натрия и наливают от 5 до 6 капель глицерина. Полученную смесь встряхивают, закрывают пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой опускают в пробирку с раствором перманганата калия. Пробирку со смесью осторожно нагревают до прекращения выделения белых паров. Что наблюдается?

Контрольные вопросы

1. Какие атомы водорода в молекуле спиртов имеют наибольшую реакционную способность и почему?
2. Дайте определение понятию "водородная связь". Как она влияет на свойства спиртов?
3. Существует ли в свободном состоянии виниловый спирт? Приведите основные методы его получения.
4. Что такое гликоли и триолы? Какими отличительными свойствами они обладают по сравнению с одноатомными спиртами?
5. Что называется реакцией поликонденсации и вступают ли в эту реакцию спирты? Составить схемы уравнений реакций.
6. Из каких веществ состоят полиэфирные смолы?
7. Как делятся спирты по числу гидроксильных групп? Приведите по два примера.
8. Дополните схему и запишите формулами следующие превращения:
ацетилен $\xrightarrow{\quad ? \quad}$ уксусный альдегид $\xrightarrow{\quad ? \quad}$ этанол $\xrightarrow{\quad ? \quad}$ ацетат
9. Напишите схемы реакций, по которым можно различить спирты:



10. На примере метанола покажите два пути превращения спиртов в альдегиды.

11. Напишите схему реакции получения вторичного пропанола из соответствующего непредельного соединения.

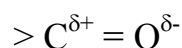
12. Чем объяснить, что виниловый спирт не может находиться в свободном состоянии?

13. Лабораторная работа №9. Альдегиды и кетоны

Альдегиды - это соединения общей формулы R-COH кетоны соединения общей формулы R-CO-R¹, где группы R и R¹ могут быть алифатическими или ароматическими, циклическими.

Название альдегидов и кетонов по тривиальной номенклатуре обычно производится от названия той кислоты, которая получается при окислении данного альдегида. Наименование кетонов производят из названий радикалов, которые соединены с карбонильной группой, прибавлением слова кетон. Согласно номенклатуре ИЮПАК наименование альдегидов производят от названия углеводородов с прибавлением окончания «-аль», а кетонов с прибавлением окончания «-он».

Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу C = O подобно двойной углерод-углеродной связи, которая состоит из одной σ -связи и одной π -связи. Вследствие большего сродства к электрону атома кислорода, чем атома углерода, двойная связь поляризована так, что у атома углерода электронная плотность понижена, а у атома кислорода повышена:



Таким образом, карбонильная группа имеет два реакционных центра: на углероде и на кислороде. Высокая поляризация (дипольный момент 2.7Д) определяет электрофильные свойства углерода карбонильной группы и его способность реа-

гировать с нуклеофильными реагентами. Кислород карбонильной группы обладает нуклеофильными свойствами.

Для альдегидов и кетонов характерны реакции присоединения, замещения, окисления, восстановления. Помимо этого для альдегидов характерна реакция еще полимеризации.

13.1 Опыт 1. Получение ацетальдегида

Наиболее простым лабораторным методом получения ацетальдегида является окисление этилового спирта оксидом меди, слабым раствором перманганата калия или хромовой смесью.

Реактивы и оборудование: этанол от 0,5 до 1 мл; медная, толстая проволочка длиной от 5 до 6 см или спираль – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.; корковая пробка – 1 шт.; пробирка – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку, с заранее подобранной пробкой, помещают этанол. В пламени спиртовки окисляют медь, раскалив ее до красна. Затем быстро опускают ее в пробирку с этиловым спиртом и тотчас же неплотно закрывают пробирку пробкой. Происходит бурное вскипание спирта и появляется резкий запах ацетальдегида. Что происходит? Напишите уравнение реакции получения альдегида.

13.2 Опыт 2. Цветная реакция на альдегиды с фуксинсернистой кислотой

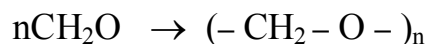
Реактивы и оборудование: формалин – (40 %-ный водный раствор формальдегида); уксусный альдегид; фуксинсернистая кислота; пробирки – 2 шт.

В чистые две пробирки наливают по 2 капли фуксинсернистой кислоты и в одну из них 2 капли формалина, в другую 2 капли уксусного альдегида.

Содержимое пробирок встряхивают. Раствор, находящийся в первой пробирке, постепенно окрашивается в фиолетовый цвет, во второй в розово-фиолетовый цвет.

13.3 Опыт 3. Полимеризация формальдегида

Полимеризацию формальдегида можно наблюдать при выпаривании его раствора (формалин) или в присутствии концентрированной серной кислоты



Реактивы и оборудование: формалин (36 - 40 % - ный раствор формальдегида) – от 4 до 6 мл; фарфоровые чашки или тигли – 2 шт.; водяная баня (стакан емк. 200 мл) – 1 шт.; электроплитка – 1 шт.; концентрированная серная кислота - 1 мл; конусообразная воронка – 1 шт.; фильтр (синяя лента) – 1 шт.

В заранее взвешенные фарфоровые чашки поровну наливают формалин.

Затем одну из них ставят на кипящую водяную баню и осторожно выпаривают до образования твердого остатка. Потом чашку снимают, дают остыть, наружную часть чашки вытирают досуха и взвешивают.

В другую чашку добавляют концентрированную серную кислоту (**Осторожно! Концентрированная кислота!**), при охлаждении в воде и потряхивании выпадает осадок через 10 - 15 минут раствор с осадком фильтруют, промывают 0,5 мл дистиллированной водой, отжимают и сушат между листочками фильтровальной бумага, затем взвешивают.

Определяют выход полимера в обоих случаях. Затем сравнивают их растворимость в дистиллированной воде, вначале при комнатной температуре, а затем при нагревании.

13.4 Опыт 4. Конденсация альдегидов с гидразином

Альдегиды, а также кетоны способны вступать в реакцию конденсации с молекулами других соединений, скажем, с производными аммиака: гидразином, оксимом, фенилгидразином и другими.

Получающиеся продукты конденсации - кристаллические соединения, которыми пользуются для выделения альдегидов и кетонов и распознавания их.

Реактивы и оборудование: гидразин солянокислый; уксуснокислый натрий - 0,5 г; салициловый альдегид; пробирка – 1 шт.

В пробирке растворяют несколько капель салицилового альдегида. Содержимое пробирки встряхивают, образующиеся кристаллы гидразона выпадают в осадок.

Напишите уравнение реакции конденсации гидразина с салициловым альдегидом.

13.5 Опыт 5. Получение пенопласта – мипора

Мипора - легкий, тепло- и звукоизоляционный материал белого цвета с открыто-ячеистой структурой, устойчив против коррозии и горения.

Мипору выпускают двух марок: М и Н. Маркой М обозначают теплоизоляционный материал общего назначения, буквой Н - мипору пониженной горючести.

Мипора применяется в качестве теплоизоляционного материала при изготовлении холодильников, рефрижераторов, железнодорожных вагонов.

Мипору получают в две стадии: синтеза водного раствора мочевиноформальдегидной смолы, получение пенообразующего раствора, образование пены, ее отверждение и сушка.

Реактивы и оборудование: мочевины (карбамид) - 3,0 г; формалин (36 - 40 %-ный раствор формальдегида) - 7,2 мл; едкий натрий 10 %-ный водный раствор; фосфорная кислота (плотн. 1,81 г/мл) - 4,5 г; глицерин - 0,25 г; натриевая соль сульфонафтеновых кислот - 0,4 г; резорцин - 0,5 г; углекислый аммоний - 0,5 г; химический стакан (водяная баня) емк. 1,0 л; фарфоровый тигель – 1шт.; термометр до 100 °С – 1 шт.; пробирка (190 x 22) – 1шт.

В первую пробирку помещают отвешенное на теххимических весах мочевины, глицерин и формалин, в который предварительно добавляют от 6 до 8 капель 10 %-ного раствора едкого натра. Пробирку закрывают корковой пробкой, помещают в нагретую от 90 °С до 95 °С водяную баню и выдерживают в течение

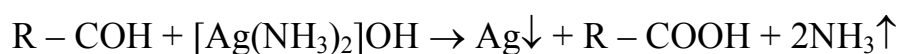
от 35 до 40 минут при периодическом перемешивании. По истечении времени, содержимое пробирки охлаждают. Полученная смесь представляет собой клейкую массу молочного цвета.

В другую пробирку вносят: натриевую соль сульфонафтеновых кислот, фосфорную кислоту и резорцин. Содержимое пробирки интенсивно перемешивают от 3 до 5 минут. Полученную смолу переносят в фарфоровый тигель, добавляют углекислый аммоний, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и к ней при постоянном перемешивании приливают содержимое другой пробирки. Отверждение смолы происходит в течение от 10 до 20 минут при комнатной температуре. Отвержденный пенопласт сушат в течение от 1 до 2 суток. Полученный пенопласт представляет собой белый, хрупкий на излом пористый материал открыто - ячеистой структуры.

На следующем занятии проверяют на горючесть путем внесения кусочка миноры в пламя спиртовки.

13.6 Опыт 6. Реакция серебряного зеркала

Альдегиды легко окисляются кислородом воздуха, а также оксидами металлов серебра или меди, образуя соответствующие кислоты с одинаковым количеством углеродных атомов. Реакция серебряного зеркала является характерной качественной реакцией на альдегидную группу:



Кетоны окисляются в более жестких условиях, чем альдегиды, с разрушением углеродной цепи и реакции серебряного зеркала не образуют

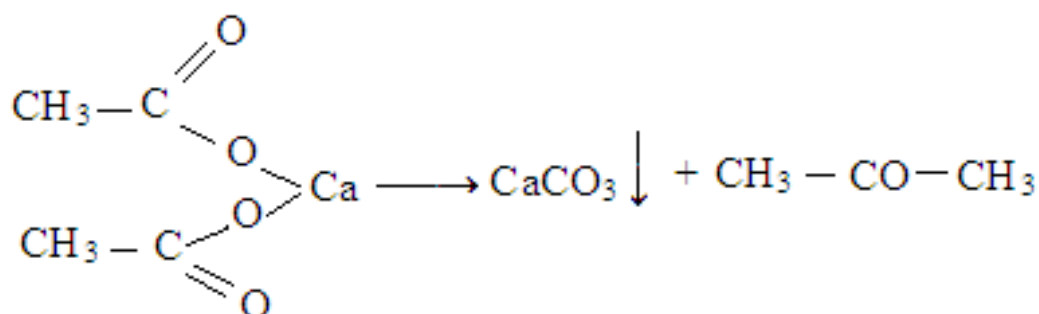
Реактивы и оборудование: аммиачный раствор оксида серебра или меди; формалин; пробирка – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.

В сухую, тщательно вымытую пробирку наливают аммиачного раствора серебра или меди от 1 до 2 мл и от 4 до 5 капель формалина. Содержимое пробирки

встряхивают. Пробирку закрепляют в пробиркодержателе и слегка нагревают. Что наблюдается? Запишите результаты опыта и схему уравнения реакции. К образующемуся осадку гидроксида серебра добавляют еще от 2 до 3 капель раствора аммиака.

13.7 Опыт 7. Получение ацетона

В лабораторных условиях ацетон может быть получен из солей уксусной кислоты по реакции:



Реактивы и оборудование: безводный уксуснокислый кальций – от 2 до 3 г; пробирки – 2 шт.; газоотводная трубка – 1 шт.; водяная баня (стакан емк. от 0,2 до 0,25 л) – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.; пробиркодержатель – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку насыпают безводный уксуснокислый кальций и закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Затем пробирку укрепляют в штативе, свободный конец газоотводной трубки опускают в другую пробирку, опущенной в стакан с холодной водой, и осторожно нагревают. Через 3 - 5 минут ощущается запах ацетона, который конденсируется в пробирке.

13.8 Опыт 8. Цветная реакция на ацетон с нитропруссидом натрия

Реактивы и оборудование: ацетон; нитропруссид натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л; уксусная кислота и едкий натр с молярными концентрациями эквивалента 2,0 моль/л; предметное стекло – 1 шт.

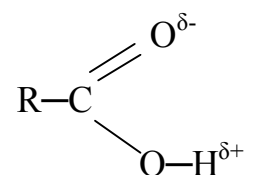
На предметное стекло наносят одну каплю водного раствора нитропруссид натрия, 3-4 капли воды и одну каплю ацетона. Затем добавляют 1 каплю раствора едкого натра. В какой цвет окрашивается смесь? После чего добавляют 1 каплю раствора уксусной кислоты. В какой цвет окрашивается смесь?

Контрольные вопросы

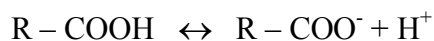
1. Что положено в основу номенклатуры альдегидов и кетонов?
2. Как получают в промышленности альдегиды и кетоны?
3. Что получается при каталитическом дегидрировании первичного изобутилового спирта? Напишите схему реакции, назовите полученное соединение по номенклатуре ИЮПАК.
4. В чем отличие реакции полимеризации от реакции поликонденсации?
5. Какие Вам известны пенопласты? Приведите примеры.
6. Напишите схему получения фенилгидразона уксусного альдегида.
7. Дополните схему: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ? ; +\text{PCl}_5 ?$
8. При окислении, какого спирта получается метилэтилкетон? Назовите спирт и кетон по номенклатуре ИЮПАК.
9. Напишите схему реакции уксусного альдегида с пропиловым спиртом (в присутствии минеральной кислоты). Назовите продукт реакции.

14. Лабораторная работа №10. Карбоновые кислоты

Органические соединения, содержащие карбоксильную группу (COOH), называются карбоновыми кислотами. По числу карбоксильных групп различают одно-, двух-, и многоосновные кислоты. В зависимости от природы радикала они делятся на: предельные, непредельные и ароматические.



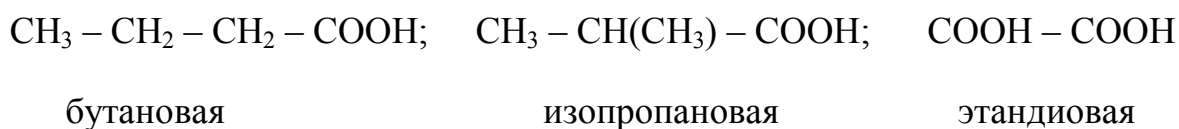
Таким образом, связь между кислородом и водородом сильно ослаблена, что обуславливает легкость отрыва водорода, т.е. облегчена диссоциация карбоксильной группы на протон и анион кислоты:



Карбоновые кислоты обладают большой реакционной активностью. Это объясняется особенностью строения карбоксильной группы. Электронная плотность в этой группе смещена в сторону наиболее электрофильного атома кислорода.

Карбоновые кислоты, подобно предыдущим классам, образуют гомологический ряд.

Для карбоновых кислот наиболее характерна тривиальная (исторически сложившаяся) номенклатура. Согласно номенклатуре ИЮПАК название карбоновых кислот происходит от названия радикала с добавлением окончания «-овая» или «-диовая»:



В моно-, ди- и ароматических карбоновых кислотах химические реакции протекают с участием как карбоксильной группы, так и радикала.

Из непредельных и дикарбоновых кислот наибольший интерес представляют следующие кислоты: акриловая, метакриловая и ее эфир, адипиновая, которые являются ценным сырьем для получения высокомолекулярных соединений методами полимеризации и поликонденсации. Из ароматических фталевая, терефталевая и ее эфир.

14.1 Опыт 1 Растворимость карбоновых кислот в воде и щелочи

С увеличением молекулярного веса растворимость монокарбоновых в

воде падает. Увеличение числа карбоксильных групп приводит к повышению растворимости кислот. Карбоновые кислоты хорошо растворимы в едких щелочах, образуя соли соответствующих кислот.

Реактивы и оборудование: кислоты: уксусная, стеариновая, олеиновая, метакриловая, винная, адипиновая, щавелевая и бензойная; 10 %-ный водный раствор щелочи; пробирки – 8 шт.; спиртовка – 1 шт.; пробиркодержатель – 1 шт.

В сухие, чистые пробирки отдельно вносят небольшое количество уксусной, стеариновой, олеиновой, метакриловой, винной, адипиновой, щавелевой и бензойной кислот. В каждую из пробирок приливают от 1 до 2 мл дистиллированной воды. Содержимое пробирок встряхивают до полного растворения кислот. Если кислота не растворяется в холодной воде, пробирку нагревают. Отмечают, какие кислоты растворимы в воде при комнатной температуре, какие при нагревании и какие совсем нерастворимы. Нагретые пробирки охлаждают водой, наблюдая выделения осадка труднорастворимых кислот и к ним прибавляют от 2 до 3 капель 10 %-ного водного раствора щелочи.

Содержимое пробирки встряхивают. Что наблюдается? Сделайте выводы о растворимости исследуемых кислот. Результаты опыта запишите в таблицу 1.

Таблица 1

Наименование кислот	Растворимость в воде		Растворимость в щелочи
	холодной	горячей	
Уксусная			
Стеариновая			
Олеиновая			
Метакриловая			
Винная			
Адипиновая			
Щавелевая			
Бензойная			

14.2 Опыт 2. Определение неопределенности жирных кислот, входящих в состав олифы

Олифы - жидкие плёнкообразующие вещества, получаемые переработкой растительных масел, жиров и др. органических веществ. В состав олифы входят в основном следующие кислоты: стеариновая, пальметиновая, олеиновая, линолевая, линоленовая. Три последние кислоты относятся к неопределённым кислотам, которые легко полимеризуются с образованием более или менее прочной, эластичной, хорошо прилипающей к поверхности и нерастворимой в воде плёнки. Чем более неопределённа кислота, тем быстрее происходит образование плёнки.

Реактивы и оборудование: олифа – от 5 до 8 капель, бромная вода – от 0,5 до 1,0 мл; 0,01 %-ный раствор перманганата калия – от 0,5 до 1,0 мл, пробирки – 2 шт.

В сухие, чистые пробирки, наливают от 5 до 8 капель олифы. В первую пробирку добавляют бромную воду, в другую - 0,01 %-ный раствор перманганата калия. Содержимое пробирок энергично встряхивают. Что наблюдается? Напишите уравнение реакций взаимодействия олеиновой кислоты с бромной водой и раствором перманганата калия.

14.3 Опыт 3. Получение метакриловой кислоты

В лабораторных условиях метакриловую кислоту можно получить гидролизом метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилат) в присутствии щелочи с последующим выделением ее концентрированной минеральной кислотой, например, соляной.

Реактивы и оборудование: метилметакрилат – 1 мл; концентрированный раствор едкого натра или калия – 2 мл; этанол - 0,5 мл; концентрированная соляная кислота – от 1,5 до 2 мл; фарфоровая чашка или тигель – 1шт.; спиртовка – 1шт.; делительная воронка – 1шт.; пробирки – 2шт.; штатив с кольцом – 1шт.; водяная баня (химический стакан емк. от 150 до 200 мл) – 1шт.

В сухую, чистую пробирку наливают метилметакрилат, концентрированный раствор щелочи и этанол. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают. Через 15 минут смесь переносят в фарфоровую чашку или тигель, которую закрепляют в кольце штатива и осторожно выпаривают досуха. Чашку (тигель) с сухим остатком помещают в холодную водяную баню, добавляют концентрированную соляную кислоту и перемешивают образовавшуюся маслянистую жидкость с характерным запахом отделяют от продуктов реакции при помощи делительной воронки.

Напишите схему уравнения реакции.

14.4 Опыт 4. Получение изоамилацетата

Изоамилацетат получают нагреванием уксусной кислоты с изоамиловым спиртом в присутствии катализаторов кислотного типа (концентрированная серная и фосфорная кислоты, ПФК и др.).

Изоамилацетат широко применяется как растворитель нитроцеллюлозы, пластмасс и др.

Реактивы и оборудование: изоамиловый спирт от 5 до 8 капель; уксуснокислый натрий около 3 г; концентрированная серная кислота – от 3 до 4 капель; спиртовка – 1 шт.; пробирка – 1 шт.

В сухую, частую пробирку помещают обезвоженный уксуснокислый натрий, изоамиловый спирт и концентрированную серную кислоту (**Осторожно! Кислота!**).

Разогревшуюся смесь осторожно нагревают над пламенем горелки (спиртовки). Через 1 - 2 мин содержимое пробирки бурит и ощущается характерный запах изоамилацетата - запах грушевой эссенции. Напишите уравнение реакции взаимодействия изоамилового спирта с уксусной кислотой.

14.5 Опыт 5. Разложение щавелевой кислоты при нагревании

Реактивы и оборудование: щавелевая кислота кристаллическая; баритовая вода; пробирка с газоотводной трубкой – 1 шт.; пробиркодержатель – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку помещают несколько кристалликов щавелевой кислоты. Затем вставляют газоотводную трубку с оттянутым концом, закрепляют в пробиркодержателе, свободный конец которой помещают в пробирку с баритовой водой и осторожно нагревают. До появления мути. Затем газоотводную трубку вынимают из пробирки с баритовой водой и поджигают выделяющийся газ. Что наблюдается?

Напишите схему уравнения реакции.

14.6 Опыт 6. Определение кислотного числа омыления и эфирного числа

Кислотное число (КЧ) – масса гидроксида калия (в мг), которая необходима для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Навеску исследуемого продукта (от 2 до 5 г), взятую с точностью до 0,02 г, растворяют в 30-50 мл растворителя [вода, спирт, смесь эфира со спиртом (1:1)], добавляют от 3 до 5 капель фенолфталеина и титруют 0,1 – 0,5 н раствором гидроксида калия до появления слабо-розовой окраски, устойчивой в течение от 20 до 30 с.

Растворитель предварительно нейтрализуют 0,1 н раствором гидроксида калия по фенолфталеину, Если навеска не растворяется на холоде, ее нагревают на водяной бане с обратным холодильником до полного растворения; титрование проводят после охлаждения.

Кислотное число (в мг КОН на 1 г вещества) вычисляют по формуле:

$$КЧ = VT \cdot 1000/m,$$

где V – объем раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование навески, мл;

T – титр раствора КОН $T(\text{КОН}) = m(\text{КОН})/V(\text{раствора})$, г/мл;

K – поправочный коэффициент;

56,1 – молярная масса эквивалента КОН;

м – масса навески исследуемого продукта, г.

14.7 Опыт 7. Определение числа омыления и эфирного числа

Количественное определение сложных эфиров основано на реакции гидролитического расщепления (омыления).

Эфирное число (ЭЧ) – масса гидроксида калия (в мг), которая необходима для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Число омыления (ЧО) соответствует массе КОН (мг), необходимой для нейтрализации свободных кислот и омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого вещества, т.е.:

$$\text{ЧО} = \text{ЭЧ} + \text{КЧ}$$

Навеску вещества (от 1 до 2 г), взятую с точностью до 0,02 г помещают в колбу, добавляют 25 мл 0,5 н спиртового раствора КОН. Содержимое колбы нагревают с обратным холодильником в течение 50 мин. Затем колбу охлаждают и через холодильник вносят 50 мл дистиллированной воды. К пробе добавляют от 2 до 3 капель раствора фенолфталеина и оттитровывают 0,5 н раствором соляной кислоты до обесцвечивания.

Параллельно в тех же условиях нагревают 25 мл 0,5 н спиртового раствора КОН и титруют 0,5 н раствором соляной кислоты (контрольная проба).

Число омыления (в мг КОН на 1 г вещества) вычисляют по формуле:

$$\text{ЧО} = (V_2 - V_1) \cdot T \cdot 1000m,$$

где V_1 - объем 0,5 моль/л раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование контрольной пробы, мл;

V_2 - объем 0,5 моль/л раствора соляной кислоты пошедший на титрование исследуемого продукта, мл;

T – титр раствора КОН 0,5 моль/л;

м - масса навески исследуемого продукта, г.

Эфирное число определяют как разность между числом омыления и кислотным числом ($\text{ЭЧ} = \text{ЧО} - \text{КЧ}$).

14.8 Опыт 8. Определения бромного числа

Для обнаружения двойных связей в непредельных соединениях широко используют реакцию присоединения брома.

Бромное число (БЧ) показывает, сколько граммов брома может присоединиться к 100 г вещества.

14.9 Опыт 9. Определение бромного числа масел и олиф

Навеску исследуемого вещества (около 0,2 г), взятую с точностью до 0,02 г, помещают в коническую колбу с притертой пробкой и приливают 25 мл 0,1 н раствора брома, Колбу плотно закрывают пробкой и оставляют в темном месте на 25-30 минут. Затем добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия, перемешивают и титруют выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия. Перед концом титрования прибавляют раствор крахмала от 2 до 3 капель и титруют до исчезновения синей окраски раствора. Параллельно ставят контрольный опыт.

Бромное число (в г брома на 100 г вещества) вычисляют по формуле:

$$\text{БЧ} = (V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,008 \cdot 100/m,$$

где V_1 - объем 0,1 моль/л раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование исследуемого продукта, мл;

V_2 - объем 0,1 моль/л раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольного опыта;

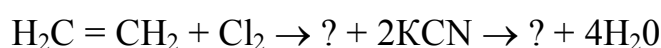
0,008 – масса брома, соответствующая 1 мл точно 0,1 моль/л раствора тиосульфата натрия, г;

K – поправочный коэффициент к 0,1 моль/л раствору тиосульфата натрия;

m – масса навески исследуемого вещества, г.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются карбоновыми кислотами?
2. Чем объяснить кислый характер карбоновых кислот и повышенная реакционная способность их?
3. Как изменяется растворимость в воде кислот в их гомологическом ряду?
4. Напишите основные промышленные методы получения акриловой и метакриловой. Какие вещества из них получают и области применения?
5. Как выявить непредельность олеиновой и линоленовой кислот?
6. Что такое высыхающие масла? Какие кислоты в их состав входят? Области применения высыхающих масел.
7. Напишите схемы последовательных превращений:



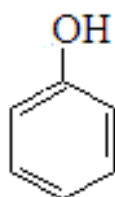
8. Какие продукты получают при нагревании щавелевой и янтарной кислот? Напишите схемы уравнения реакции.

15. Лабораторная работа №11. Фенолы

Органические соединения, в которых одна или несколько гидроксильных групп непосредственно связаны с бензольным кольцом, называются фенолами. Фенолы отличаются от спиртов тем, что гидроксильная группа непосредственно связана с ароматическим кольцом.

Фенолы обладают большей кислотностью, чем спирты. Помимо кислотности, фенолы обладают высокой реакционной способностью ароматического кольца в реакциях электрофильного замещения.

Повышенная кислотность и реакционная способность фенолов связана с их строением. Свободная пара электронов ОН-группы вступает в сопряжение с p-электронами бензольного кольца, а это приводит к повышению электронной плотности ядра преимущественно в орто- и пара-положениях. Такое сопряжение уменьшает плотность электронов у атома кислорода и обуславливает большую подвижность водорода гидроксильной группы



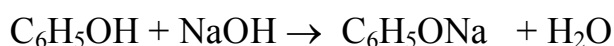
Благодаря высокой реакционной способности бензольного кольца, фенолы взаимодействуют со щелочами, образуя простые и сложные эфиры. Легко подвергаются реакциям нитрирования, сульфирования, галогенирования, алкилирования, поликонденсации с альдегидами.

Фенолы широко применяются в различных отраслях народного хозяйства: для получения высокомолекулярных соединений, красителей, эпоксидных смол, искусственных волокон, поверхностноактивных веществ и т. д.

15.1 Растворимость фенола в воде и щелочах

Фенол при комнатной температуре заметно растворим в воде (9 г на 100 г - воды), по-видимому, из-за образования водородных связей с водой. В зависимости от расположения гидроксильных групп, растворимость двух- и трёхатомных фенолов повышается в различной степени.

При взаимодействии фенола со щелочами образуются феноляты:



Реактивы и оборудование: фенол – от 2 до 5 кристаллика; 10,0 %-ный раствор щелочи – 1,0 мл; разбавленная соляная кислота – от 5 до 8 капель; дистиллированная вода – от 2 до 3 мл; пробирка – 1 шт.

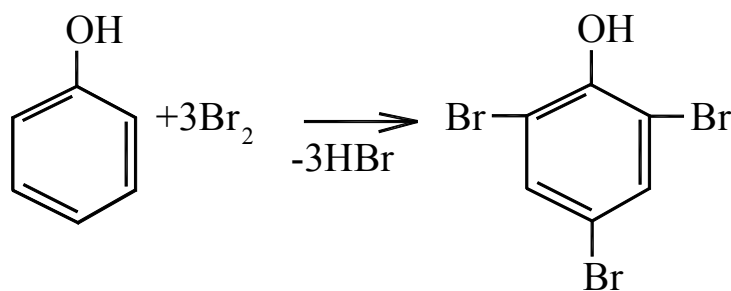
В сухую, чистую пробирку помещают от 2 до 5 кристалликов кристаллического фенола, добавляют от 2 до 3 мл дистиллированной воды, закрывают пробкой и встряхивают. Что наблюдается?

К полученной смеси по каплям и при встряхивании добавляют 10,0 %-ный раствор щелочи. Что наблюдается? Запишите результаты опыта. Растворимо ли полученное вещество в воде?

В раствор фенолята вливают несколько капель разбавленной соляной кислоты. Что наблюдается? Запишите результаты опыта. Напишите уравнение реакции взаимодействия фенолята с соляной кислотой.

15.2 Опыт 2. Взаимодействие фенола с бромной водой

При действии на фенол бромной воды происходит замещение атомов водорода в бензольном кольце с образованием трибромфенола:

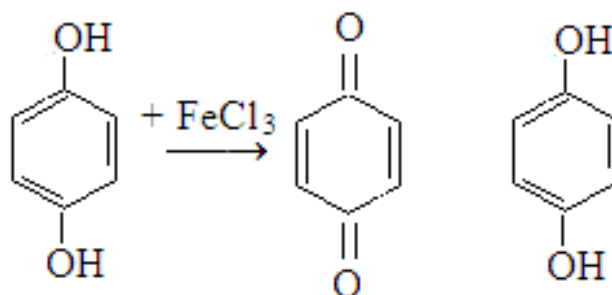


Реактивы и оборудование: 3 %-ный водный раствор фенола – от 2 до 3 мл; насыщенный водный раствор брома; пробирка – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку наливают водный раствор фенола и к нему добавляют при встряхивании несколько капель насыщенного водного раствора брома до появления белой мути, переходящей в осадок.

15.3 Опыт 3. Взаимодействие фенолов с хлорным железом

При взаимодействии фенолов с хлорным железом образуются комплексные ионы, $-(ArO)_2Fe^{+2}$ окрашенные в определённый цвет. Характер окраски фенолов зависит от количества и расположения гидроксильных групп в ядре, а также от других функциональных групп и их расположения в ароматическом кольце. Например, гидрохинон даёт осадок радужно зелёных кольчатых кристаллов хингидрона:



Реактивы и оборудование: 1,0 %-ные водные растворы фенола, резорцина, гваякола, пара - крезола, салициловой кислоты, хлорного железа; пробирки - 5 шт.

В сухие, чистые пробирки отдельно наливают от 1 до 2 мл 1,0 %-ного раствора фенола, резорцина, гваякола, пара - крезола и салициловой кислоты, к ним добавляют от 2 до 3 капель раствора хлорного железа - наблюдается характерное окрашивание. Результаты опыта запишите в таблицу 2:

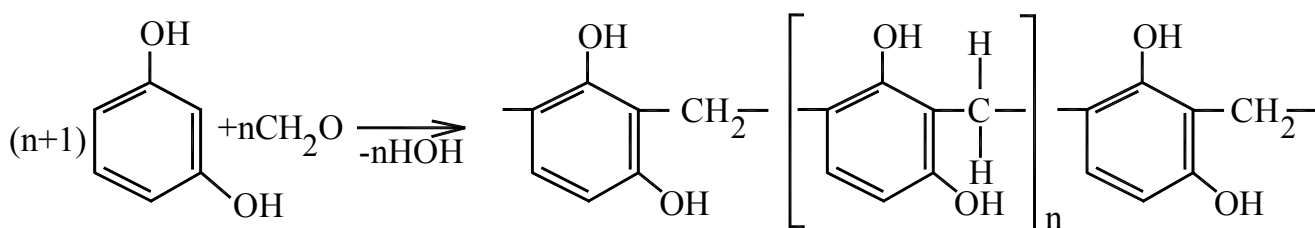
Таблица 2

Наименование раствора	Окраска раствора
Фенол	
Резорцин	
Гваякол	
Пара-Крезол	
Салициловая кислота	

15.4 Опыт 4. Получение резорцинформальдегидной смолы

Резорцинформальдегидная смола имеет ряд преимуществ по сравнению с фенолоформальдегидной смолой, а именно большая теплостойкость, твердость. Отвердевание ее происходит при обычных условиях. Поэтому резорцинформальдегидная смола нашла применение в строительном деле для получения замазки, клея, изделий крупных габаритов, отвердевающие без нагревания.

Реакция протекает по схеме:



Реактивы и оборудование: резорцин - 2 г; формалин - 4 мл; разбавленная соляная кислота (1:1) - 0,5 мл; 15-20 %-ный раствор щелочи - 0,5 мл; пробирки – 2 шт.

В сухие, чистые пробирки поровну насыпают резорцин и приливают по 2 мл формальдегида. Содержимое пробирок тщательно перемешивают до полного растворения резорцина. Затем в одну из них добавляют разбавленную соляную кислоту, в другую - 15-20 %-ный водный раствор щелочи. Тотчас же происходит экзотермическая реакция и образуется твердая (пористая) смола. Что происходит? Какой цвет имеют полученные соединения?

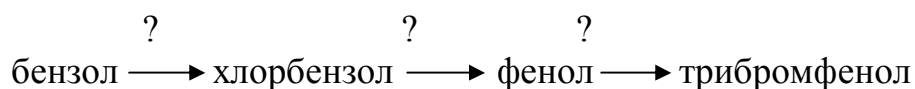
Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются фенолами, их общая формула?
2. Какие качественные реакции на фенолы Вам известны?
3. Укажите существенные различия в свойствах фенола, спиртов, бензола и чем это объясняется?
4. Какими основными свойствами обладают фенолы?
5. Какое значение в народном хозяйстве имеют фенолы и его производные (гомологи)?

6. Назовите промышленный способ получения фенола и напишите схему уравнения реакции.

7. Какое соединение образуется при взаимодействии фенола с этиловым спиртом? Напишите схему уравнения реакции.

8. Запишите формулами следующих превращений и укажите реагенты над стрелками:



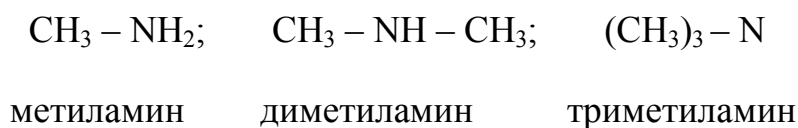
9. Напишите схему сульфирования тимола. Назовите тимол по номенклатуре ИЮПАК.

16. Лабораторная работа №12. Амины

Амины – это производные аммиака, у которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами.

В зависимости от числа замещенных атомов водорода различают: первичные, вторичные, третичные и четвертичные амины, а по числу аминогрупп в молекуле они делятся на: моно-, ди- и полиамины.

Амины чаще всего называют по радикалам, связанным с азотом:



Диамины называют по числу содержащихся в них метиленовых групп с добавлением слова «диамин».

В зависимости от природы радикала амины делятся на алифатические и ароматические.

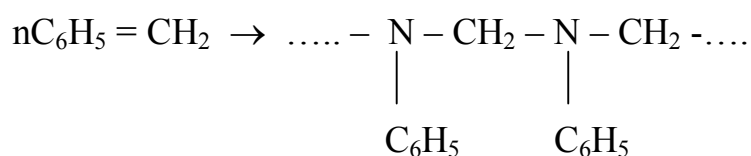
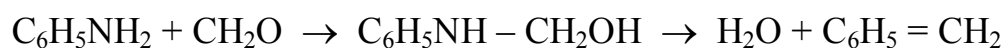
В химическом отношении амины, также как и аммиак, обладают основными свойствами, причем основность их более выражена чем у самого аммиака. Для

аминов характерны реакции взаимодействия с электрофильными соединениями за счет неподеленной пары электронов, находящихся у атома азота. Подобно аммиаку они дают гидроокиси, соли. Вступают во взаимодействие с азотистой кислотой, в реакции алкилирования, ацилирования.

Из диаминов наибольший практический интерес гексаметилендиамин – один из компонентов для получения синтетического волокна нейлона.

16.1 Опыт 1. Получение анилиноформальдегидной смолы

Анилинформальдегидные смолы получают непосредственной конденсацией ароматических аминов с формальдегидом:



Реактивы и оборудование: анилин свежеперегнанный – 1,5 мл; формалин – 1,2 мл; 85 %-ный раствор уксусной кислоты - от 0,5 до 1,0 мл; спиртобензольная смесь в соотношении (1:1) – от 2 до 3 мл; пробирка – 1шт.; водяная баня – 1шт.; стекло или керамическая плитка – 1шт.

В сухую, чистую пробирку насыпают свежеперегнанный анилин (**Осторожно! Яд!**), формалин и 85 %-ную уксусную кислоту. Пробирку помещают в кипящую водяную баню. Содержимое пробирки периодически встряхивают и выдерживают в течение от 16 до 20 минут до образования густой желтоватой массы. Полученную смолу выливают на стекло или керамическую плитку. Данная смола тут же застывает в желтую, хрупкую массу. Берут несколько кристалликов смолы и растворяют в спиртобензольной смеси.

16.2 Опыт 2. Взаимодействие анилина с хлорной известью

Характерной реакцией на анилин является цветная реакция с хлорной известью.

Реактивы и оборудование: анилин свежеперегнанный; 5 %-ный водный раствор хлорной извести; пробирка – 1 шт.; дистиллированная вода.

В сухую, чистую пробирку наливают от 2 до 3 капель свежеперегнанного анилина и от 3 до 4 мл дистиллированной воды. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают до полного растворения анилина. К полученному раствору добавляют от 3 до 5 капель свежеприготовленного и профильтрованного водного раствора хлорной извести. Смесь интенсивно встряхивают - на белом фоне наблюдается фиолетовое окрашивание раствора, что указывает на присутствие в смеси анилина.

16.3 Опыт 3. Бромирование анилина

Реактивы и оборудование: анилин свежеперегнанный; дистиллированная вода – от 1 до 1,5 мл; бромная вода, насыщенный раствор; пробирка – 1 шт.

В пробирку наливают от 2 до 3 капель анилина, от 1 до 1,5 мл дистиллированной воды. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают до полного растворения анилина. Затем по каплям наливают бромную воду. Что наблюдается? Напишите схему уравнения реакции.

Являясь электродонорным заместителем, аминогруппа повышает электронную плотность в ароматическом ядре, облегчая этим реакции электрофильного замещения.

16.4 Опыт 4. Реакция с раствором сульфата меди

Реактивы и оборудование: метиламин – 1мл; сульфат меди концентрированный – 1мл; пробирка – 1шт.

В сухую, чистую пробирку наливают от 2 до 3 капель раствора метиламина и 2 капли сульфата меди (II) – выпадает осадок голубого цвета. К реакционной смеси

добавляют по каплям избыток раствора метиламина. Осадок растворяется, а раствор принимает интенсивный фиолетовый цвет.

16.5 Опыт №5. Получение аминов из селедочного рассола

В селедочном рассоле содержится значительное количество аминов, преимущественно диметиламина $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и триметиламина $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, которые и обуславливают характерный запах рассола.

Реактивы и оборудование: селедочный рассол от 15 до 20 мл; 20-30 % -ный раствор едкого натра – 10 мл; круглодонная колба емкостью 50 мл – 1 шт.; газоотводная трубка – 1 шт.; пробирки – 3 шт.; колбонагреватель или электроплитка закрытого типа – 1 шт.

В круглодонную колбу с отводной трубкой наливают от 15 до 20 мл селедочного рассола и от 6 до 7 мл концентрированного раствора едкого натра. Колбу помещают в колбонагреватель (электроплитку, а свободный конец газоотводной трубки в пробирку с водой, охлаждаемую снегом или льдом. Через 10-15 минут образуется раствор, с которым проделывают опыты доказывающие основные свойства аминов, для этого: на фильтровальную бумагу наносят каплю полученного раствора и туда добавляют каплю раствора лакмуса. Какой цвет принимает раствор? На вторую фильтровальную бумагу наносят каплю приготовленного раствора и каплю раствора фенолфталеина. Что происходит? На основании этого можно сделать вывод о том, что данный раствор обладает щелочными свойствами подобно аммиаку:



Ко второй части полученного раствора приливают раствор хлорного железа, а следующую пробирку раствор аммиака и хлорного железа. Что происходит? Какой вывод можно сделать?

Контрольные вопросы

1. Какими свойствами обладают амины подобно аммиаку? Подтвердите схемами реакций.
2. Объясните, почему ароматические амины более слабые основания, чем аммиак? Подтвердите примером
3. Напишите основные методы получения гексаметилендиамина. Укажите области его применения.
4. Что такое аминопласты и полиамидные смолы? Подтвердите примерами.
5. Какие характерные качественные реакции на амины Вам известны? Подтвердите примерами
6. Дополните схему следующих превращений:
$$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2 \rightarrow ? \quad \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow ? \quad \text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2 \rightarrow ?$$
7. Дополните схему следующих превращений:
$$\text{CH}_3-\text{COCl} + \text{NH}_3 \rightarrow ? \quad \text{H}_2\text{O} \rightarrow ?$$

17. Лабораторная работа №13. Алкилирование

Алкилированием называется введение алкильной или арильной группы в органическое соединение. Реакция алкилирования нашла широкое применение в современной промышленности органического синтеза. Она лежит в основе, например, производства изооктана, компонента высокооктанового моторного топлива. Алкилированием получают необходимые исходные вещества для производства синтетических каучуков, пластических масс, эмульгирующих веществ, моющих и поверхностно - активных веществ, присадок к смазочным маслам и т. д.

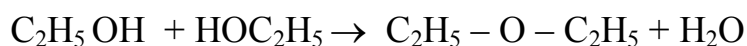
Реакцию алкилирования проводят как в присутствии катализаторов кислотного типа - серная кислота, фтористый водород, фосфорная кислота, полифосфорная кислота (ПФК), хлористый алюминий и др., так и без применения катализаторов при высоких температурах и давлениях. В качестве алкилирующих агентов в таких реакциях используют: олефины, спирты, галоидные алкилы или арилы и др.

17.1 Опыт 1. Получение диэтилового эфира

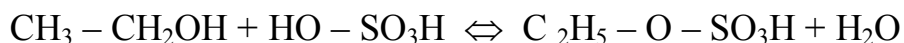
Диэтиловый эфир относится к простым эфирам, которые представляют собой соединение двух одинаковых углеводородных радикалов посредством атома кислорода.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт ректификат - 20 мл; концентрированная серная кислота - 20 мл; колба Энглера ёмк. от 100 до 150 мл; термометр - 2 шт.; холодильник - 1 шт.; песчаная баня - 1 шт.; алонж - 1 шт.; колба приёмник ёмк. 50 мл - 1 шт.; кристаллизационная чашка с водой и льдом (или снегом) - 1 шт.; штатив с лапкой - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.

В сухую, чистую пробирку вносят 2 капли этилового спирта, 2 капли концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно нагревают пламенем горелки до побурения раствора. К горячей смеси очень осторожно добавляют еще 2 капли этилового спирта, Ощущается запах диэтилового эфира. Вновь нагревая смесь, поджигают пары образующегося эфира. Каким пламенем он горит? Реакция протекает при температуре 130 °С в присутствии концентрированной серной кислоты:



Реакция проходит в две стадии. Сначала спирт реагирует с серной кислотой, образуя кислый сложный эфир серной кислоты - этилсульфат или этилсерную кислоту:



17.2 Опыт 2. Получение диметилового эфира фталевой кислоты

Реактивы и оборудование: фталевый ангидрид; метиловый спирт; концентрированная серная кислота; бикарбонат натрия; пробирки – 2 шт.; водяная баня – 1 шт.; стаканчик емкостью на 100 мл.

В пробирку вносят 5 мл метилового спирта (**Осторожно! Сильнейший яд!**) и 2 г фталевого ангидрида, затем осторожно, понемногу, при встяхивании приливают 2 мл концентрированной серной кислоты (**Осторожно! Кислота!**), стараясь не доводит разогревшуюся смесь до кипения. Помещают пробирку в кипящую водяную баню от 10 до 15 минут, все это время встряхивают смесь и перемешивают стеклянной палочкой осадок фталевого ангидрида до его полного исчезновения. Нагревают смесь еще от 2 до 3 минут, затем вынимают пробирку из бани, дают ей немного остыть и выливают ее содержимое в стаканчик или колбочку, содержащей от 50 до 60 мл холодной воды.

Продукт реакции выделяется в виде тяжелого масла. Сливают водный слой, встряхивают масло с новой порцией воды, затем с разбавленным раствором бикарбоната натрия, переносят промытое масло пипеткой в другую пробирку и сушат кусочком хлорида кальция при слабом нагревании до прозрачности. Выход эфира составляет около 2,0 г.

17.3 Опыт 3. Получение изопропилтолуолов (цимолов)

Цимолы получают алкилированием толуола пропиленом, изопропиловым спиртом, алкилгалогенидами в присутствии катализаторов кислотного типа (H_2SO_4 , H_3PO_4 , ПФК, $AlCl_3$ - и др.).

Реактивы и оборудование: толуол - 1 мл; изопропиловый спирт - 1,5 мл; концентрированная серная кислота - 1 мл; пробирка - 3 шт.; стаканчик емк. 50 мл – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку наливают толуол, концентрированную серную кислоту (**Осторожно! Кислота!**) и по каплям добавляют изопропиловый спирт. Содержимое пробирки при интенсивном перемешивании и нагревании до $130\text{ }^{\circ}C$ выдерживают при этой температуре и непрерывном встряхивании смеси в течение от 20 до 25 минут. После этого пробирку охлаждают и добавляют 1 мл дистиллированной воды. Что происходит? Верхний слой, представляющий собой продукты алкилирования толуола вместе с избытком толуола и спирта переносят во вторую

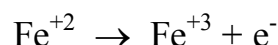
пробирку и промывают 3 раза дистиллированной водой по 1 мл. Пробирку соединяют с газоотводной трубкой, свободный конец которой помещают в третью пробирку, которая опущена в стаканчик с холодной водой емк и перегоняют. Появление маслянистую жидкости, кипящей при 179 °С указывает на получение смеси ЦИМОЛОВ.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются реакциями алкилирования?
2. Какие алкилирующие агенты применяются для этих реакций?
3. Какие побочные продукты образуются в процессе реакций алкилирования?
4. Какие продукты образуются при нагревании спиртов с водоотнимающими веществами?
5. Почему перегонку простых эфиров нельзя доводить до конца?
6. Назовите области применения простых эфиров.
7. Назовите области применения изопропилбензола.
8. Какие катализаторы применяются в реакциях алкилирования?
9. Дайте полную характеристику физических и химических свойств дибутилового эфира.
10. Какие соединения образуются при алкилировании изобутана изобутиленом в присутствии катализаторов кислотного типа? Назовите области применения основного продукта реакции.

18. Лабораторная работа №14. Реакции окисления

Окислением называется процесс отдачи электронов, например:



В качестве окислителей используют вещества, обладающие большим сродством к электрону: кислород, озон, перекись водорода, азотная кислота, перманганат

калия, хромовый ангидрид и хромовая смесь, двуокись свинца и двуокись селена, хлорное железо и многие другие.

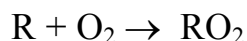
Окисление органических веществ происходит либо с отдачей водорода, либо с присоединением кислорода. Например, окисление спиртов происходит с отдачей водорода:



Направление и интенсивность действия окислителя на органические соединения зависит от характера окисляемого вещества, природы окислителя, температуры, pH - среды и т.д.

Окислению подвергаются предельные и непредельные углеводороды, спирты, альдегиды, ароматические и циклические углеводороды и др.

Окисление протекает по радикальному механизму:



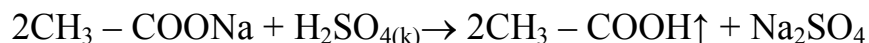
Реакции окисления широко используются в органической химии для получения различных кислородсодержащих соединений - спиртов, кислот, оксикислот, альдегидов и др.

18.1 Опыт 1. Получение уксусной кислоты

Уксусная кислота является промежуточным продуктом синтеза многих органических веществ: красителей, искусственных волокон. Она широко применяется в пищевой промышленности, для получения эфиров – этилацетата, пропилацетата, ацетата целлюлозы, уксусного ангидрида, крашения тканей и т.д.

Реактивы и оборудование: ацетат натрия, концентрированная серная кислота, синяя лакмусовая бумага; газоотводная трубка с оттянутым концом – 1 шт.; пробирка – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку помещают 0,5 г ацетата натрия и добавляют по каплям при встряхивании от 1 до 2 мл концентрированной серной кислоты (**Осторожно! Кислота!**). Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой с оттянутым концом и осторожно нагревают реакцию смесь в течение от 3 до 5 минут на спиртовке. Реакция протекает при нагревании по схеме:

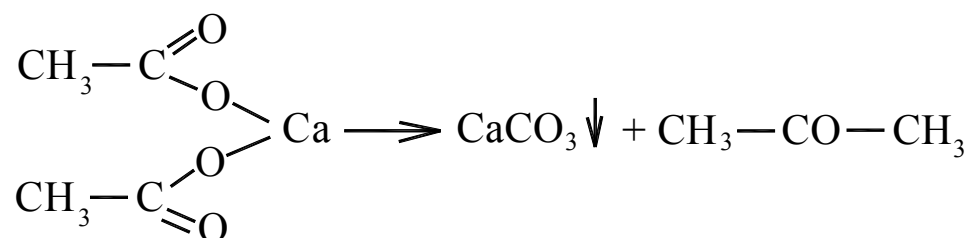


Образующуюся уксусную кислоту обнаруживают по резкому запаху (**нюхать осторожно!**) и по изменению цвета влажной лакмусовой бумаге, поднесенной к концу газоотводной трубки.

18.2 Опыт 2. Получение ацетона

Ацетон нашел широкое применение как растворитель красок, лаков, эмалей, а также в органическом синтезе для получения изопрена, окиси мезитилена, диацетонного спирта и др. Представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 56,2 °С.

В лабораторных условиях ацетон может быть получен из солей уксусной кислоты по реакции:

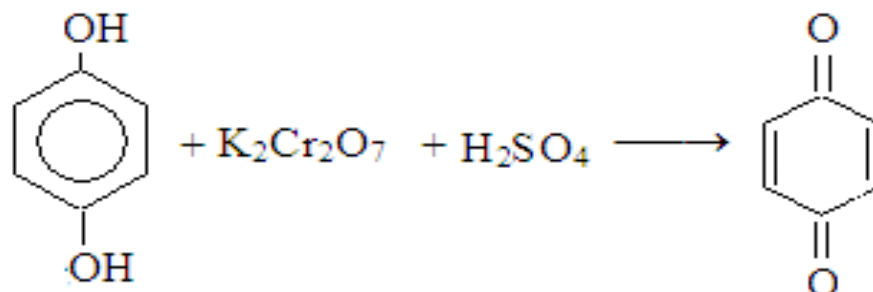


Реактивы и оборудование: безводный уксуснокислый кальций от 2 до 3 г; пробирка – 1 шт.; газоотводная трубка – 2 шт.; водяная баня – (стакан емкостью 200 мл) – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.; штатив с лапкой – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку насыпают безводный уксуснокислый кальций и закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Затем пробирку укрепляют в пробиркодержателе, свободный конец газоотводной трубки соединяют с пробиркой, опу-

щенной в стакан с холодной водой, и осторожно нагревают. Через 3-5 минут ощущается запах ацетона, который конденсируется в пробирке.

18.3 Опыт 3. Синтез хинона



п - хинон можно получить окислением гидрохинона хромовой смесью.

Реактивы и оборудование: гидрохинон – 0,5 г; дихромат калия – 1,5 г; серная кислота плотн. $1,84 \text{ г/см}^3$ – 0,5 мл; дистиллированная вода 10 мл; фильтровальная бумага синяя лента; газоотводная трубка - 1 шт.; пробирка – 2 шт.; стеклянная палочка – 1 шт.

В пробирку с газоотводной трубкой помещают гидрохинон, дихромат калия и дистиллированную воду. Смесь постепенно буреет, темнеет и сильно густеет, вследствие выделения кристаллов хингидрона. Затем добавляют концентрированную серную кислоту (**Осторожно! Кислота!**) и кусочки битого фарфора (кипелки). Содержимое пробирки нагревают в пламени горелки до энергичного кипения, собирают отгон в пробирку. Сначала появляются желтые пары хинона, затем отгоняется несколько миллилитров его водного раствора, а в газоотводной трубке скапливаются ярко-желтые кристаллы. Как только количество кристаллов перестанет увеличиваться, перегонку прекращают. Из газоотводной трубки удаляют кристаллы при помощи стеклянной палочки. Кристаллы помещают на фильтровальную бумагу. Затем отжимают между листами фильтровальной бумаги. Температура плавления $116 \text{ }^\circ\text{C}$.

Контрольные вопросы

1. По какому углеродному атому окисляется фенол?
2. Почему фенол и анилин темнеют на воздухе, а бензол не темнеет?
3. Из чего получают терефталевую и фталевую кислоты? Применение.
4. Почему спирты имеют более высокие температуры кипения, чем соответствующие альдегиды?
5. Какие окислители используются при окислении толуола, этилбензола и бензола?
6. Почему перманганат калия обесцвечивается при добавлении спирта?
7. Напишите схему получения п-хинона из анилина.
8. Какое соединение образуется при окислении нафталина? Напишите схему реакции и укажите условия её протекания.
9. Какими методами можно получить хинон?
10. Укажите области его применения.
11. Можно ли использовать перманганат калия вместо дихромата калия?

19. Лабораторная работа №15. Ацилирование

Ацилированием называются реакции замещения водорода в органических соединениях, остатком карбоновой кислоты RCO . Типичными примерами могут служить: ацилирование аминов, превращение спиртов в сложные эфиры, реакции переэтерификации и др. В качестве ацилирующих агентов применяют свободные кислоты или, чаще, более реакционноспособные эфиры, ангидриды или хлорангидриды кислот и др.

Смешанные ангидриды кремниевой и карбоновой кислот являются эффективными ацилирующими средствами. К реакции ацилирования особого типа (С-ацилирование) можно отнести и получение ароматических кетонов взаимодействием аренов с ангидридами или галоидангидридами в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса.

19.1 Опыт 1. Получение изоамилацетата

Изоамилацетат получают нагреванием уксусной кислоты с изоамиловым спиртом в присутствии катализаторов кислотного типа (концентрированная серная и фосфорная кислоты, ПФК и др.).

Изоамилацетат широко применяется как растворитель нитроцеллюлозы, пластмасс и для получения грушевой эссенции.

Реактивы и оборудование: изоамиловый спирт – от 1 до 2 мл; ледяная уксусная кислота – от 1 до 2 мл; концентрированная серная кислота – от 1 до 2 мл; пробирка – 1 шт.; водяная баня – 1 шт.

В пробирку наливают изоамиловый спирт, уксусную кислоту и по каплям при встряхивании добавляют концентрированную серную кислоту (**Осторожно! Кислота!**). Полученную смесь несколько раз встряхивают, затем легким движением кисти руки направляют выделяющиеся газы к носоглотке, ощущается приятный запах «грушевой эссенции». После этого нагревают смесь 5-10 минут на кипящей водяной бане и затем добавляют равный объем дистиллированной воды. Сверху образуется слой уксусноизоамилового эфира. Напишите схему уравнения реакции.

Изоамилацетат кипит при температуре 140 °С.

19.2 Опыт 2. Получение уротропина

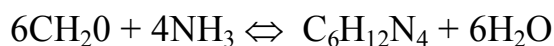
Уротропин нашел широкое применение в быту как твердое горючее под названием «сухой спирт» или «гекса», для получения взрывчатого вещества, как антисептик, для получения фенолоформальдегидных смол и т.д.

Реактивы и оборудования: формалин; 25%-ный раствор аммиака; фарфоровая чашка – 1 шт.; водяная баня – 1 шт.; стеклянная палочка – 1 шт.

В фарфоровую чашку емкостью на 50 мл наливают от 5 до 7 мл формалина. При помешивании добавляют концентрированный раствор аммиака до появления ясного не исчезающего запаха аммиака. Затем чашку слегка разогревшейся смесь

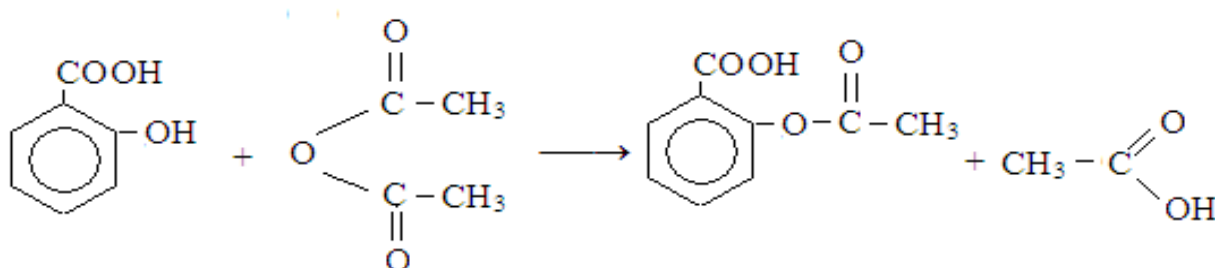
устанавливают на асбестовую сетку и выпаривают при помешивании стеклянной палочкой до небольшого объема, а под конец досуха на кипящей водяной бане. В процессе полного выпаривания образуется белое кристаллическое вещество, хорошо выкристаллизующееся из спирта, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде, весьма гигроскопическое.

Реакция протекает по схеме:



19.3 Опыт 3. Получение ацетанилида

Ацетанилид получают по схеме:



Ацетанилид представляет собой ромбические пластинки (из воды) или бесцветные блестящие листочки с температурой плавления 114,2 °С. Получают его взаимодействием анилина с ацетилирующими агентами + (уксусная кислота, хлористый ацетил и др.).

Нашел применение, как и аспирин, а также в качестве полупродукта при синтезе красителей и лекарств (сульфамидных препаратов) и стабилизатора H_2O_2 .

Реактивы и оборудование: свежеперегнанный анилин - 5 мл; уксусный ангидрид - 7 мл; круглодонная колба емк. 200 мл с воздушным холодильником – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.; водяная баня – 1 шт.; воронка Бюхнера с отсасывателем – 1 шт.

В колбу наливают анилин и уксусный ангидрид. Колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и нагревают до кипения на водяной бане. Затем через воздушный холодильник наливают 45 мл дистиллированной воды и встряхивают. После этого смесь охлаждают, выпавшие кристаллы ацетанилида отфильтровывают и горячей дистиллированной водой проводят перекристаллизацию. Определяют выход и температуру плавления

19.4 Опыт 4. Получение метилметакрилата

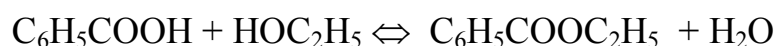
В лабораторных условиях метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат) получают из органического стекла (полиметилметакрилат) путем деполимеризации.

Реактивы и оборудование: полиметилметакрилат измельченный – от 2 до 3 г; пробирка - 3 шт.; пробка с газоотводной трубкой -1шт.; спиртовка – 1шт.; стакан емк. 200 мл – 1шт.

В пробирку помещают измельченный полиметилметакрилат и плотно закрывают пробкой с газоотводной трубкой, выходящей почти до дна пробирки-приемника, которую помещают в стакан охлаждаемый водой со снегом или льдом. Пробирку с полимером сначала осторожно нагревают, затем сильнее, время от времени поворачивают пробирку в пламени спиртовки. Нагревание продолжают до почти полного исчезновения полимера. В приемнике собирается прозрачная бесцветная жидкость с эфирным запахом- метилметакрилат, если эфир имеет желтую или слегка желтую окраску, его повторно перегоняют, отбирая фракцию в интервале от 98 °С до 101 °С. Чистый эфир имеет температуру кипения 100,2 °С. Определяют выход в процентах от теоретического. Напишите схему уравнения реакции.

19.5 Опыт 5. Получение бензойноэтилового эфира

Реакция протекает по схеме:



Реактивы и оборудование: этиловый спирт, бензойная кислота, концентрированная серная кислота, пробирки – 2шт.

В пробирке растворяют 1 г бензойной кислоты в 3-4 мл спирта и добавляют от 7 до 8 капель концентрированной серной кислоты.

При нагревании в течение от 2 до 3 минут ощущается мятный запах эфира. Содержимое пробирки переносят во вторую пробирку и добавляют от 3 до 4 мл дистиллированной воды. Что происходит? Каким запахом обладает верхний слой?

19.6 Опыт 6. Получение α -метилнафталина

Реактивы и оборудование: дихлорэтан; $AlCl_3$; уксусный ангидрид; раствор нафталина в соотношении дихлорэтан : соляная кислота (0,26 г в 0,5 мл); едкий натр; водяная баня – 1 шт.; делительная воронка – 1шт.; пробирка.

В сухую, чистую пробирку наливают безводного дихлорэтана и 0,5 $AlCl_3$ (**Осторожно! Вызывает ожоги кожи!**). К полученной смеси при интенсивном перемешивании постепенно добавляют 0,2 г уксусного ангидрида (**Осторожно! Работу проводить в вытяжном шкафу!**).

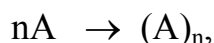
Перемешивание продолжают 30 минут и затем, поместив пробирку в баню с холодной водой прибавляют по каплям водный раствор нафталина в 0,5 мл сухого дихлорэтана. Пробирку помещают в водяную баню, нагретую до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживают в течение 15 минут. Затем реакционную смесь осторожно при охлаждении выливают в раствор соляной кислоты, содержащим до 5 мл кислоты. Образующийся нижний слой промывают водой, 5 %-ным раствором NaOH до щелочной реакции по лакмусу.

Контрольные вопросы

1. Что такое ацилирование?
2. Какие ацилирующие реагенты применяют при ацилировании?
3. Какие методы ацилирования вам известны? Приведите примеры.
4. Какие эфиры образует щавелевая кислота, уксусная кислота?
5. Какое строение изоамилового спирта, щавелевой кислоты?
6. Составьте уравнение реакции образования бензольноэтилового эфира и рассчитайте его выход в процентах от теоретического.
7. Напишите уравнение реакции образования ацетилирования.
8. Какими свойствами обладает ацетанилид?
9. Какие вам известны области применения изоамилацетатов?
10. Укажите свойства уротропина и его применение.

20. Лабораторная работа №16. Реакция полимеризации

Полимеризация - это процесс последовательного соединения молекул мономера макромолекулы полимеров, при этом не происходит выделение побочных продуктов и потому макромолекула по элементарному составу ничем не отличается от молекулы мономеров.

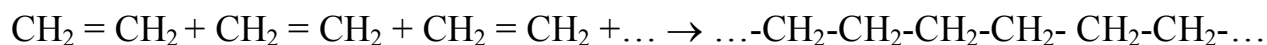


где A - молекула мономера;

$(A)_n$ - молекула полимера, имеющая n-мономерных звеньев;

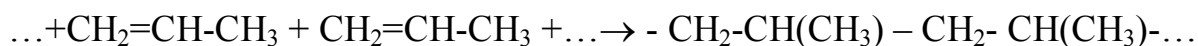
n - степень полимеризации, показывающая сколько элементарных звеньев содержится в молекуле полимера.

В реакции полимеризации легко вступают соединения с кратными связями, характер которых в молекулах мономера могут быть различны. Простейшим примером такой реакции является полимеризация алкенов и их производных, π -связей:

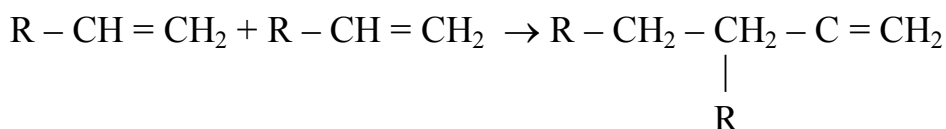


В зависимости от характера химической цепи различают цепную и ступенчатую реакцию полимеризации.

Цепная полимеризация - когда нельзя прервать реакцию на низших стадиях полимеризации. Продуктами цепной полимеризации - полимеры с высоким молекулярным весом:



Ступенчатая полимеризация - когда реакцию можно прервать на стадии образования димеров, тримеров, тетрамеров и т.д. При ступенчатой полимеризации на каждой стадии образуются устойчивые продукты полимеризации: димеры, тримеры и др. продукты:



В зависимости от природы активных частиц (радикалы, ионы) участвующих в реакции, различают радикальную или ионную полимеризации. Для радикальной полимеризации свойственен цепной механизм реакции, для ионной - цепной и ступенчатый.

При радикальной полимеризации реакция инициируется радикалами, образующимися из молекулы инициатора (перекиси, гидроперекиси, азотосоединения и др.) или исходной молекулы мономера под воздействием тепла, света, радиоактивного излучения и т.п. Ионная полимеризация инициируется ионами, в образовании которых участвует катализатор (минеральные кислоты, хлористый алюминий, трёхфтористый бор, комплексные катализаторы типа Циглера и др.)

В зависимости от среды, в которой ведется реакция, различают в основном три способа полимеризации: в блоке, в растворе, в эмульсии (суспензии).

Реакция полимеризации нашла широкое применение для получения огромного количества высокомолекулярных соединений - синтетических полимеров, играющих важное значение в технике. К ним относятся полиэтилен, полихлорвинил, фторопласт - 4, полистирол, синтетические каучуки, синтетические волокна и т. д.

20.1 Опыт 1. Деполимеризация и полимеризации стирола

Полистирол при нагревании до 320 °С разлагается с образованием стирола, который представляет собой прозрачную бесцветную жидкость со своеобразным сладковатым запахом, имеющим температуру кипения 145,2 °С.

Реактивы и оборудование: полистирол - 12 г; пробирка с газоотводной трубкой – 1 шт.; аллонж – 1шт.; колба-приемник (пробирка) – 1 шт.; перекись бензола или перекись водорода (25 - 30 %-ный раствор) – от 0,3 до 0,4 мл; водяная баня – 1 шт.; спиртовка – 1шт.; песчаная баня – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку помещают измельченный полистирол и плотно закрывают ее пробкой с отводной трубкой. Укрепляют в штативе и осторожно нагревают в пламени спиртовки, предварительно свободный конец трубки помещают в пробирку-приемник, охлаждаемую водой со снегом или льдом. Полистирол плавится и затем разлагается. Пары стирола конденсируются в отводной трубке и пробирке. Опыт не доводят до разложения всего полистирола. В приемнике собирается желтоватая жидкость. Для получения более чистого продукта его перегоняют вторично, не доводя, как и ранее, перегонку до конца. Затем в чистую сухую пробирку наливают перегнаный стирол (6-8 мл) перекись бензола и встряхивают пробирку до полного растворения перекиси бензола.

Пробирку со смесью помещают в песчаную баню (не погружая ее в песок) и нагревают до слабого кипения от 30 до 35 мин. За это время содержимое пробирки сильно густеет. Затем вынимают пробирку из песчаной бани и, держа ее горизонтально, при помощи пробиркодержателя, слегка нагревают в пламени спиртовки для удаления остатков мономера. **(Осторожно! Пары стирола воспламеняются!).**

Затем пробирку охлаждают под краном с холодной водой до полного затвердения массы. Вследствие значительной усадки и хорошего сцепления со стеклом часто наблюдается растрескивание как полимера, так и стенок пробирки, прилегающих к полимеру.

20.2 Опыт 2. Получение метилметакрилата из полиметилметакрилата

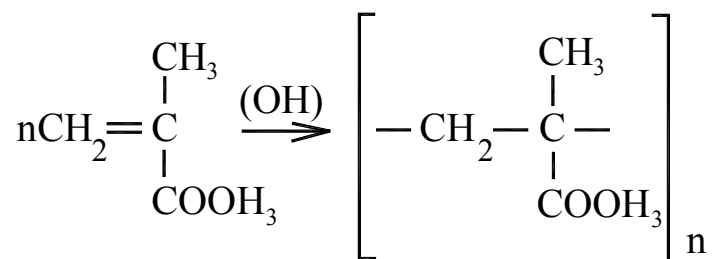
Метилметакрилат представляет собой бесцветную, прозрачную жидкость с приятным эфирным запахом. Температура кипения 100°C. Дает все характерные реакции на двойную связь. Легко полимеризуется при комнатной температуре при длительном стоянии на воздухе. Для предотвращения полимеризации к нему добавляют замедлитель окисления - гидрохинон.

Реактивы и оборудование: полиметилметакрилат (в кусочках размером от 5 до 7 мм или гранулах) – от 10 до 12 г; пробирка с отводной трубкой – 1 шт.; пробирка-приемник – 1 шт.; водяная баня – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.

Деполимеризацию полиметилметакрилата (органическое стекло, плексиглас) нагреванием проводят так же, как деполимеризацию полистирола (см. опыт 1). При нагревании до 100 °С полиметилметакрилат начинает размягчаться, а от 250 °С до 300 °С почти нацело деполимеризуется. Нагревание продолжают до почти полного исчезновения полимера. В приемнике собирается желтоватая жидкость, которую подвергают очистке. Для этого, получаемую жидкость перегоняют при температуре от 98 °С до 100 °С. Испытывают отношение метилметакрилата к реактивам, имеющим двойную связь, и определяют выход.

20.3. Опыт 3. Получение полиметилметакрилата

Полиметилметакрилат получают по схеме:



Реактивы и оборудование: метилметакрилат (перегранный из опыта 2) – от 5 до 6 мл; персульфат аммония 0,05 г (или перекись бензоила – от 0,3 до 0,4 мл); концентрированная соляная кислота (плотностью 1,19) – от 1 до 1,3 мл; дистилли-

роvanная вода – 10 мл; пробирка (190 × 22) - 1 шт.; термометр до 250 °С - 1 шт.; песчаная баня (химический стакан емк. 0,5 л); штатив с лапкой или пробиркодержатель – 1 шт.

В пробирке растворяют персульфат аммония в дистиллированной воде, затем добавляют метилметакрилат (**Осторожно! Яд!**) закрывают корковой пробкой и помещают в водяную баню нагретую от 95 до 100 °С. При непрерывном перемешивании через 3-5 минут содержимое пробирки приобретает молочно-белый цвет.

После этого смесь периодически перемешивают и выдерживают при температуре от 85 до 95 °С в течении одного часа. По истечении часа пробирку вынимают из водяной бани, вытирают ее и слегка прогревают в пламени горелки для удаления остатков полимера, после чего дают пробирке остыть.

Образовавшийся твердый, прозрачный цилиндр полимера можно вынуть из пробирки, вытряхнув полимер из опрокинутой пробирки при постукивании ее о твердую поверхность, если это не удастся, то разбить ее.

Затем проводят испытание на растворимость и горение полученного полимера. Для этого в две пробирки помещают по небольшому кусочку полимера, после этого в первую пробирку наливают 1,0 мл бензола, во вторую - 1,0 мл хлороформа. Содержимое пробирок встряхивают. Для определения горючести берут кусочек полимера щипцами и вносят его в пламя горелки.

Примечание: При использовании перекиси водорода в качестве инициатора реакция протекает гораздо медленнее и поэтому требуется постоянно встряхивать смесь и выдерживать при температуре от 95 до 100 °С в течение от 30 до 40 мин.

После этого пробирку со смесью переносят в песчаную баню, нагретую до температуры от 120 до 130 °С. Содержимое пробирки периодически перемешивают и выдерживают при этой температуре от 25 до 30 минут. По истечении времени в раствор приливают по каплям концентрированную соляную кислоту (**Осторожно! Кислота!**) и тщательно перемешивают в течение от 2 до 3 минут. После чего пробирку вынимают из бани, добавляют от 15 до 20 мл дистиллированной воды, сильно встряхивают и переносят на фильтр. Осадок промывают

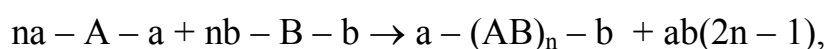
небольшим количеством (от 5 до 10 мл) спирта, затем водой до нейтральной реакции промывных вод(контроль универсальной индикаторной бумагой). Промытый продукт представляет собой порошок белого цвета. Высушивают между листами фильтровальной бумаги и оставляют для анализа.

Контрольные вопросы

1. Какую роль играют органические перекиси в процессах полимеризации? Приведите примеры известных вам перекисных соединений.
2. Чем отличается ионная полимеризация от радикальной? Подтвердите примерами.
3. Почему продажные метилметакрилат и стирол перед полимеризацией перегоняют?
4. Что называется степенью полимеризации?
5. Напишите схему реакции получения стирола в промышленности.
6. Напишите схемы реакций полимеризации хлористого винила, бутадиена, хлоропрена и др.
7. На выбранном вами примере поясните ход радикальной и ионной полимеризации.
8. В чем сходство и различие инициатора и катализатора?
9. В чем преимущества эмульсионной полимеризации в сравнении с другими методами?

21. Лабораторная работа №17. Поликонденсация

Поликонденсацией называется образование высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных, сопровождающееся выделением низкомолекулярных веществ типа воды, аммиака, спиртов, галогеноводорода и др.



где a и b - функциональные группы: $-NH_2$; $-NH$; $-COOH$ и др.

Элементный состав мономеров и полимеров различен и отличается на состав выделившегося низкомолекулярного вещества. Физико-химические свойства высокомолекулярных соединений, полученных методом поликонденсации, резко отличается от свойств мономеров.

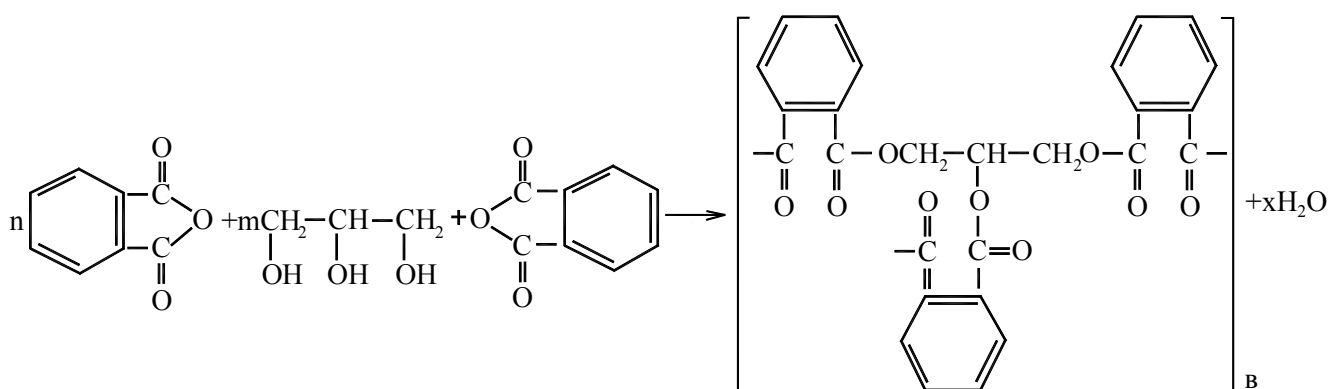
Реакция поликонденсации протекает тогда, когда исходные мономеры имеют не менее двух функциональных групп способных участвовать в реакции поликонденсации. Если в реакции поликонденсации участвуют только бифункциональные мономеры, то образуются только термопластические полимеры линейного строения, которые растворимы в органических растворителях. При наличии трех и более функциональных групп образуются трехмерные (сетчатые), пространственные полимеры. Полимеры трехмерного строения не растворимы в органических растворителях и не плавятся. Данное различие свойств поликонденсатов линейного и пространственного строения огромное влияние оказывают на технологию их получения. Например, для получения трехмерного полимера нельзя допускать затвердевания продукта в реакторе, так как его будет очень трудно извлечь. Поэтому смолу выливают еще в жидком состоянии в формы, где происходит их затвердевание.

По механизму реакции поликонденсация сходна с ионной и ступенчатой поликонденсацией, так как в обоих возможно выделение промежуточных соединений, способных существовать в свободном состоянии.

При поликонденсации возможны побочные реакции, например, окислительная, а также термическая деструкция исходных соединений полимера. Изменяя температуру реакции, вводя катализатор, можно варьировать скорость реакции поликонденсации.

21.1. Опыт 1. Получение глифталевой и пентафталевой смол

Глифталевую смолу получают по схеме:



По аналогичной схеме получают пентафталевою смолу.

Реактивы и оборудование: фталевый ангидрид сублимированный – от 3 до 4 г; безводный глицерин – 1г; пентаэритрит перекристаллизованный – 1,8 г; ацетон – 2-3 мл; спиртоацетонная смесь в соотношении (1:1); пробирка (150 x 14) – 2 шт.; термометр до 350 °С – 2 шт.; тигель фарфоровый (металлический) с песком в качестве песочной бани – 2 шт.; спиртовка – 1шт.; пробиркодержатель или штатив с лапкой – 1шт.

В пробирку помещают 2,0 г измельченного фталевого ангидрида и глицерин, а в другую – такое же количество фталевого ангидрида и пентаэритрит. Пробирки устанавливают в песочные бани, в которых находятся термометры и включают нагрев. Смеси нагревают до 180 °С в течение от 8 до 10 мин. Начиная с 150 °С до 180 °С пробирки периодически перемешивают и выдерживают при температуре 230 °С в течение от 10 до 15 мин. Затем температуру реакционной смеси повышают до 300 °С и выдерживают при этой температуре от 15 до 20 мин. (до образования стеклообразной смолы, труднорастворимой в ацетоне).

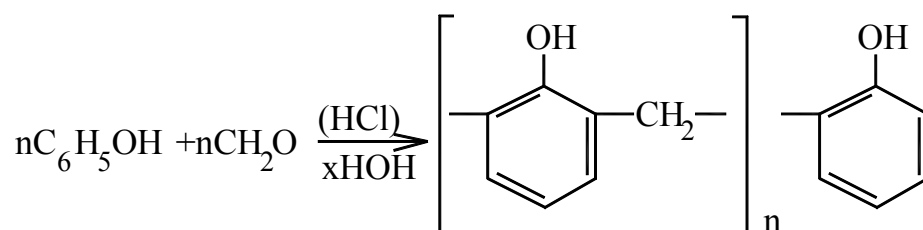
После окончания реакции массу выливают на керамическую плитку, дают остыть и измельчают. Измельченные смолы проверяют на растворимость как без нагрева, так и с нагревом до 60-70 °С. Полученные смолы представляют собой хрупкие, стекловидные массы желтого цвета. Аналогично получают пентафталевою.

21.2. Опыт 2. Получение новолачной смолы

Новолачные смолы хрупки, прозрачны, имеют линейное строение, молекулярный вес от 600 до 1000. Нашли применение в качестве связующего при изготовлении прессовочных порошков, а также при изготовлении лаков, мастик, грунтов.

Получают новолачные смолы из фенола и формальдегида. В качестве катализатора применяют кислоты - соляную, щавелевую, серную, ПФК и др.

Реакция протекает по схеме:

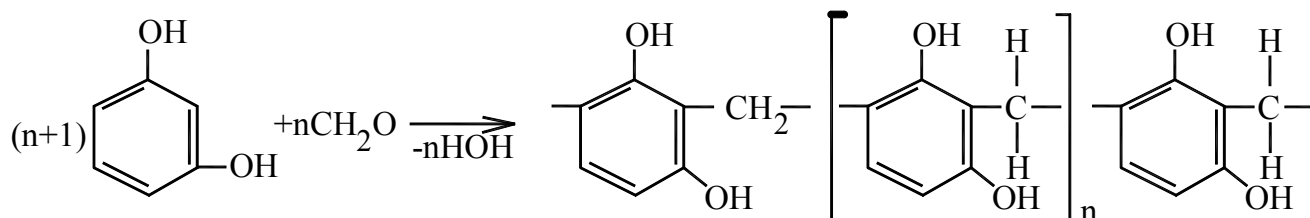


Реактивы и оборудование: фенол свежеперегнаный – от 1 до 1,5 г; формалин (37-40 %-ный раствор формальдегида) – от 1 до 2 мл; разбавленная соляная кислота в соотношении (1:1) - 0,5 мл; ацетон или спиртобензольная смесь; пробирки – 2шт.; песчаная баня – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку помещают свежеперегнаный фенол (**Осторожно! Яд!**) и формалин. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают до полного растворения фенола, после чего добавляют 0,5 мл соляной кислоты. Содержимое пробирки встряхивают и помещают в песчаную баню, нагретую до температуры от 100 до 110 °С и выдерживают от 10 до 15 минут. Реакция экзотермична (**Будьте осторожны!**). Нагрев ведут до разделения реакционной массы на два слоя: верхний – водный (обычно мутный) и нижний – густой светло-желтый или светлорыжий (в зависимости от качества фенола), который представляет собой продукт сополиконденсации. Верхний слой удаляют, а нижний промывают теплой водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Берут небольшое количество полученного продукта в пробирку и добавляют ацетон или спиртобензольную смесь. Пробирку несколько раз встряхивают. Что наблюдается? Какой вывод можно сделать?

21.3. Опыт 3. Получение резорциноформальдегидной смолы

Резорциноформальдегидная смола имеет ряд преимуществ по сравнению с фенолформальдегидной смолой, а именно: большая теплостойкость, твердость. Отвердевание ее происходит при обычных условиях. Поэтому резорциноформальдегидная смола нашла применение в строительном деле для получения замазки, клея, изделий крупных габаритов, отвердевающие без нагревания.



Реактивы и оборудование: резорцин - 2,0 г; формалин - 4 мл; разбавленная соляная кислота (1:1) – 0,5мл; 15 - 20 %-ный раствор щелочи – 0,5 мл; пробирки – 2 шт.

В сухие, чистые пробирки поровну насыпают резорцин и приливают по 2 мл формалина. Содержание пробирок тщательно перемешивают до полного растворения резорцина. Затем в одну из них наливают разбавленную соляную кислоту, и нагревают в пламени спиртовки до образования густой массы (от 10 до 15 минут), в другую – 15 - 20 %-ный раствор щелочи. Тотчас же происходит экзотермическая реакция и образуется твердая (пористая) смола. Что происходит? Какой цвет имеют полученные соединения?

Примечание: Приливать 25 %-ный водный аммиак осторожно и небольшими порциями, так как при быстром вливании возможен выброс реакционной смеси.

Контрольные вопросы

1. Что такое новолаци, резоли и резиты? Строение свойства и применение?
2. Каким строением и свойством обладают гли- и пента- фталевые смолы? Их применение.
3. В чем существенное различие в получении новолочной и резольной смол? Приведите примеры.

4. В чем отличие реакции поликонденсации от сополиконденсации? Приведите примеры.

5. Какие Вам известны способы получения капрона, лавсана, анида? Напишите схемы их получения и применения этих смол в народном хозяйстве.

6. Назовите области применения новолочной смолы и резольной.

7. В чем преимущество резорцинформальдегидной смолы от фенолоформальдегидной?

8. Напишите схему получения резорцинформальдегидной смолы и условия ее получения.

22. Лабораторная работа №18. Сульфирование

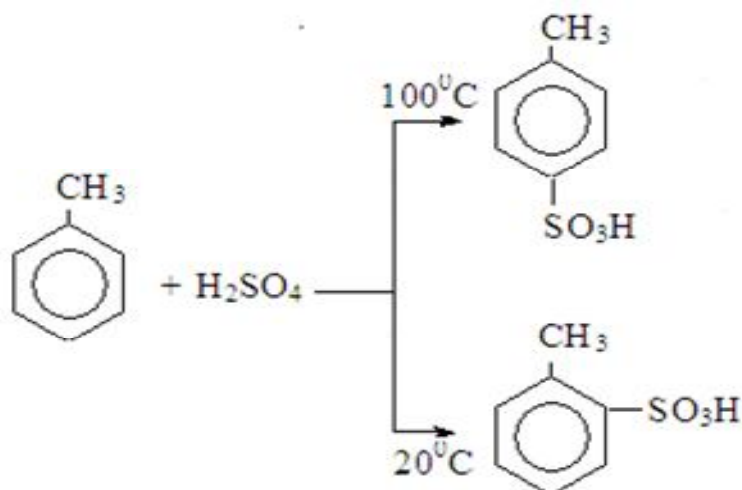
Сульфирование - введение сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$) в органические соединения, приводящие к образованию S- C связи. Сульфирование органических соединений протекает как прямым, так и косвенным путем. К прямому сульфированию относится: замещение водорода в алифатических или ароматических соединениях сульфогруппой, присоединение сульфогрупп по кратной связи олефинов. К косвенному относится замена сульфогруппой других атомов или атомных групп. В качестве сульфорирующих агентов применяют: олеум 100-115 %-ная серная кислота, концентрированная серная кислота, моногидрат, хлорсульфоновая кислота ClSO_3H , хлористый сульфирил SO_2Cl_2 .

Реакция сульфирования относится к реакциям электрофильного замещения. Сульфированию подвергаются арены, фенолы, гетероциклические и оксиароматические (фенолы) углеводороды, алканы, алкены, циклоалканы и др.

Сульфокислоты- жидкости или твердые вещества, хорошо растворимые в воде, имеющие кислую реакцию среды. Из реакционной массы преимущественно выделяют в виде натриевых, кальциевых или бариевых солей. Так как бариевые соли сульфокислот растворимы лучше сульфоноватов, на этом основано их отделение от серной кислоты.

Ход реакции сульфирования зависит от условия и ее проведения.

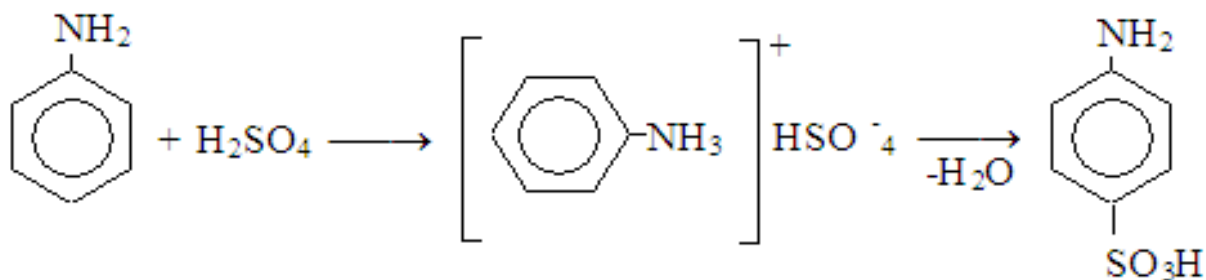
Например:



Сульфокислоты нашли применение в качестве полупродуктов в синтезе красителей, лекарственных средств, поверхностно-активных веществ, фенолов и др.

22.1. Опыт 1. Получение сульфаниловой кислоты

Сульфаниловую кислоту получают по методу закипания первичного амина в присутствии избытка серной кислоты по схеме:



Реактивы и оборудование: свежеперегнаный анилин - 2мл; концентрированная серная кислота - 2,5 мл; пробирка - 1шт.; песочная баня - 1шт.; термометр на 250 - 360 °С.

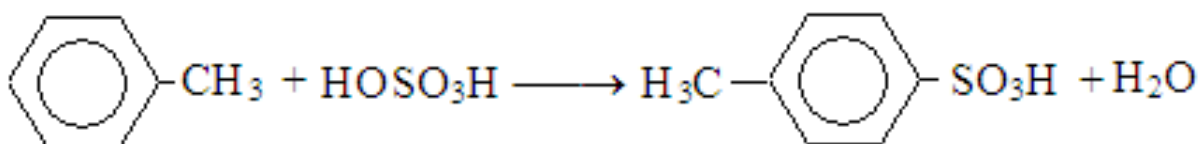
Внимание! Смешивание кислоты с анилином проводить под тягой!

В пробирку вносят пипеткой (стараясь не смачивать стенки) 2 мл анилина и по каплям при встряхивании добавляют 2,5 мл концентрированной серной кислоты

(Осторожно! Кислота! Процесс экзотермический!). Смесь сначала затвердевает, затем разжижается. Погрузив пробирку (глубже уровня смеси) в небольшую песочную баню, нагревают ее до температуры от 180 до 190 °С (термометр должен находиться в смеси) в течение от 20 до 25 минут, после чего вынимают, удаляют из пробирки термометр, дают смеси остыть до начала затвердевания и приливают к ней 10 мл горячей воды. Снова нагревают смесь до полного растворения осадка и дают ей медленно охладиться, желательно до 0 °С. Выделившиеся кристаллы сульфаниловой кислоты отфильтровывают (с отсасыванием) и отжимают. Определяют температуру плавления.

22.2. Опыт 2. Получение п-толуолсульфокислоты

п - толуолсульфокислоту получают при 100 °С по схеме:



п-толуолсульфокислота представляет собой бесцветные гигроскопические кристаллы хорошо растворимые в воде и спирте, нерастворимые в эфире. По силе кислотности она не уступает серной кислоте и нашла применение в качестве катализатора. Температура плавления от 104 °С до 105 °С.

Реактивы и оборудование: толуол свежеперегнанный – 1мл; пробирка - 1 шт.; водяная баня – 1шт.; концентрированная серная кислота - 4 мл; песчаная баня – 1шт.; стаканчик емк. 50 мл.

В пробирку наливают 1 мл толуола и по каплям при встряхивании концентрированную серную кислоту (**Осторожно! Кислота!**), затем смесь нагревают на кипящей водяной бане при интенсивном встряхивании в течение от 10 до 15 минут при температуре до 100 °С. Толуол вначале образует эмульсию, а затем постепенно растворяется.

Когда растворение закончится, пробирку охлаждают в стакане с водопроводной водой. Затем содержимое пробирки выливают в стаканчик, содержащий от 10 до 15 мл холодной воды и отмечают, выделяется ли исходный углеводород или продукт реакции. По индикаторной бумажке определяют среду.

Контрольные вопросы

1. Что такое сульфирование?
2. Какие сульфорирующие реагенты используются в реакции сульфирования?
3. Как влияют условия реакции на образование конечных продуктов?
4. Что такое сульфохлориды, сульфоамиды?
5. Почему образующуюся в реакции воду необходимо удалять при получении пара - толуолсульфокислоты?
6. Назовите области применения п-толуолсульфокислоты.
7. Почему полная растворимость пробы реакционной массы в щелочи служит признаком конца реакции сульфирования?
8. Почему сульфаниловая кислота на холоде не растворяется в соляной кислоте и других кислотах?
9. В каких случаях используют активированный уголь?
10. Какие углеводороды легче подвергаются сульфированию: алканы, арены, фенолы?

23. Лабораторная работа 20. Мыла

Мылами называют соли щелочных металлов жирных кислот, содержащих от 10 до 18 углеродных атомов. Мыла нашли широкое применение для стирки хлопчатобумажных и льняных тканей, а также используются для других целей.

23.1. Опыт 1. Получение хозяйственного мыла

Реактивы и оборудование: подсолнечное масло или другое жидкое растительное масло; сало (говяжье, свиное или баранье) – 10 г; едкий натр (30 – 35 % -ный водный раствор) – 30 мл; хлорид натрия (насыщенный водный раствор) от 40 до 45 мл; большая фарфоровая чашка – 1 шт.; песчаная баня или спиртовка – 1 шт.

В большую фарфоровую чашку наливают подсолнечное масло или какой-либо жир и концентрированный раствор щелочи. Полученную смесь нагревают на песчаной бане или спиртовке в течение от 20 до 30 минут при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой (**Внимание! Будьте осторожны! Не допускайте разбрызгивания!**). Время от времени в смесь добавляют дистиллированную воду взамен выкипающей, поддерживая первоначальный объем смеси.

Через 10 – 30 минут проверяют полноту омыления, для чего берут несколько капель смеси в пробирку (при помощи пипетки или стеклянной трубки), добавляют от 5 до 6 мл горячей дистиллированной воды и сильно встряхивают. Если проба растворяется в воде полностью, не выделяя капель жира, омыление можно считать законченным; в противном случае продолжают нагревать еще несколько минут, после чего снова проверяют полноту омыления. Обычно полное омыление наступает через 40 – 90 минут. После достижения полного омыления раствор упаривают в течение от 10 до 15 минут до образования густой массы – клеевого состояния и охлаждают.

В приготовленный мыльный клей небольшими порциями вводят при помешивании горячий насыщенный раствор поваренной соли, после чего дают смеси отстояться и остыть. На поверхности водного раствора всплывает слой мыла, затвердевший при охлаждении. Его отделяют и используют для определения обменной реакции, для определения эмульгирующих и моющих свойств мыла, а также его гидролиза.

23.2. Опыт 2. Растворимость и обменные реакции

Реактивы и оборудование: мыло (из полученного выше опыта) – 0,4 г; сульфат кальция 0,2 %-ный водный раствор – от 2 до 3 мл; ацетат свинца – 2 – 3 %-ный водный раствор; пробирка – 5 шт.

В каждую из двух пробирок помещают от 0,1 до 0,15 г мыла и добавляют в обе пробирки дистиллированную воду: в одну пробирку 1,0 мл, в другую от 6 до 8 мл. Содержимое пробирок нагревают при непрерывном их встряхивании до полного растворения мыла, после чего содержимое пробирок охлаждают путем их погружения в стакан с холодной водой. Что наблюдается? Сделайте вывод.

В первую пробирку наливают около 1,0 мл водопроводной воды, во вторую такое же количество раствора сульфата кальция, в третью раствор соли свинца. Содержимое пробирок встряхивают. Что наблюдается? Напишите схемы уравнений реакций.

23.3. Опыт 3. Гидролиз мыла

Реактивы и оборудование: мыло из опыта 23.1 – 0,5г; насыщенный водный раствор хлорида натрия – от 0,5 до 1,0 мл; этанол – от 1 до 3 мл; фенолфталеин; пробирки – 2 шт.; спиртовка – 1 шт.

В пробирку помещают около 0,5 г твердого мыла, растворяют его при нагревании, добавляют от 4 до 5 мл дистиллированной воды и приливают горячий насыщенный раствор хлорида натрия – от 3 до 4 мл. Дав всплывшему мылу остыть, помещают его на фильтровальную бумагу и отжимают досуха.

Кусочек очищенного таким образом мыла помещают в сухую пробирку, приливают от 1 до 2 мл спирта, взбалтывают и добавляют от 1 до 2 капель раствора фенолфталеина. Затем осторожно по стенке, выливают этот раствор в другую пробирку с 3 – 5 мл дистиллированной воды и наблюдают изменение окраски на границе двух слоев.

23.4. Опыт 4. Эмульгирующие и моющие свойства мыла

Мыло относится к поверхностно активным веществам. Адсорбируясь на поверхности раздела своего раствора как с воздухом, так и с маслом, оно резко понижает поверхностное натяжение, вследствие чего сильно увеличивается устойчивость пены в эмульсии. При этом гидроксильные карбоксильные группы молекул мыла на поверхности раздела находятся в водной фазе, гидрофобные углеводородные радикалы ориентируются в сторону воздуха, а при наличии контакта с маслом или жиром частично растворяются в нем, способствуя его дроблению на мелкие капли – эмульгированию, этим объясняется способность водного раствора мыла удалять жировые загрязнения с различных поверхностей.

Моющие свойства раствора мыла объясняется в основном адсорбцией мыла на твердых частицах, причем мыло играет роль защитного коллоида, затрудняя слипание твердых частиц.

Реактивы и оборудование: мыло из опыта 23.1 – от 0,1 до 0,2 г; подсолнечное масло или керосин – 1,0 мл; сажа; пробирки – 3 шт.; воронка – 1 шт.

В пробирку помещают мыло от 6 до 8 мл дистиллированной воды. Пробирку осторожно нагревают до кипения при встряхивании, затем охлаждают. Затем в две сухие пробирки вносят от 1 до 2 капель подсолнечного масла или керосина и добавляют в первую пробирку 2,0 мл дистиллированной воды, во вторую – 2 мл раствора мыла. Пробирки ставят в штатив.

Эмульсия в чистой воде содержит довольно крупные капли масла и при стоянии быстро расслаивается; эмульсия, содержащая мыло, по виду похожа на молоко, она содержит очень мелкие капли масла и гораздо более устойчива.

В чистую пробирку наливают от 8 до 10 мл дистиллированной воды и щепотку тонко измельченной сажи и сильно встряхивают. Полученную взвесь сажи отфильтровывают через бумажный фильтр. Когда вода стечет, вынимают фильтр из воронки, разворачивают его и складывают снова так, чтобы покрытая сажой внутренняя его поверхность оказалась снаружи, после чего снова вкладывают фильтр в воронку. Пропускают через этот фильтр в пустую пробирку или стакан сначала несколько миллилитров чистой воды, а затем, дав стечь и сменив пробир-

ку (стакан) несколько миллилитров мыльного раствора. Что наблюдается? Сделайте вывод.

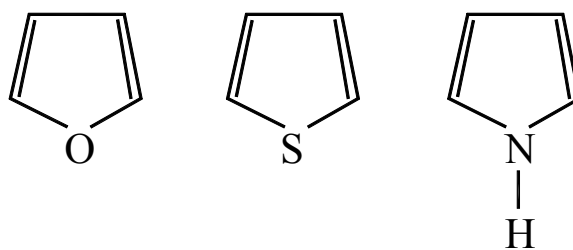
Контрольные вопросы

1. Чем отличается жидкое масло от жира?
2. Из каких кислотных остатков состоит растительное масло?
3. Из каких кислотных остатков состоит жир?
4. Что такое йодное число и что оно характеризует?
5. Почему растворы мыла имеют щелочную реакцию?
6. Почему мыло теряет моющее действие в кислых растворах в жесткой воде? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
7. Как можно получить натриевую соль стеариновой кислоты из жира?
8. Почему некоторые растительные жиры используются в производстве лаков и красок?
9. Объясните, на чем основано моющее действие мыла.
10. Как определяют общую щелочность в мыле?

24. Лабораторная работа №20. Гетероциклические соединения

Гетероциклическими соединениями называют органические соединения циклического строения, содержащие в циклах помимо атомов углерода атомы других элементов. Например: кислород, азот, серу, фосфор и др.

Гетероциклические соединения очень разнообразны. Они отличаются друг от друга числом атомов в цикле, природой и числом гетероатомов, наличием или отсутствием двойной связи между атомами в циклах. Помимо этого они могут содержать различные заместители, а также гетероциклические кольца могут быть конденсированы с ароматическими ядрами. Наибольший интерес представляют соединения с пятичленными и шестичленными циклами, обладающие сравнительно большой плотностью. К пятичленным гетероциклическим соединениям с одним гетероатомом относятся следующие важнейшие соединения:

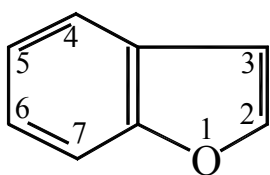


фуран

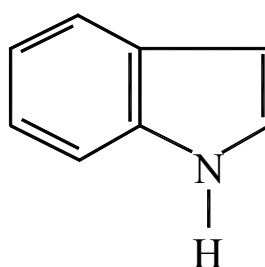
тиофен

пиррол

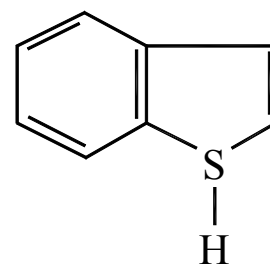
Большую роль играют также пятичленные гетероциклические соединения, конденсированные с бензольными ядрами, например:



кумарон
(2,3-бензофуран)

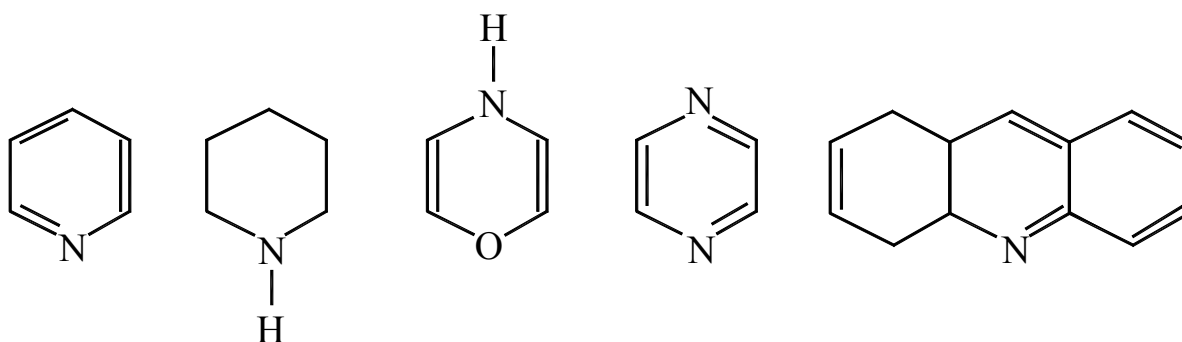


индол
(бензопиррол)



тионафтен
(бензотиофен)

Шестичленные гетероциклические соединения имеют еще большее значение, чем пятичленные:



пиридин

пиперидин

оксазин

пирозин

акридин

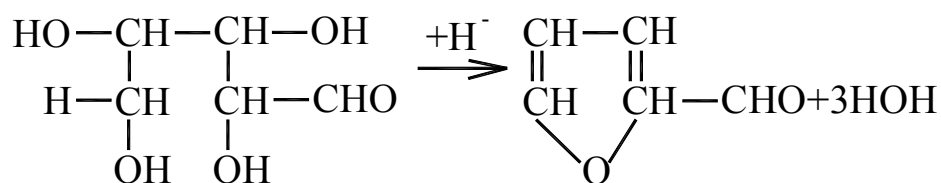
Гетероциклические соединения, содержащие в циклах атомы азота и кислорода, входят в состав алкалоидов, витаминов, пигментов, нуклеиновых кислот, гемина крови, хлорофилла, лекарственных препаратов и др.

24.1 Опыт 1. Получение фурфурола

Фурфурол - простейший альдегид фуранового ряда, имеющий формулу C_4H_3OCHO и молекулярную массу 96,09.

Он представляет собой бесцветную или слегка желтоватую жидкость с запахом ржаного хлеба. Температура кипения $162\text{ }^{\circ}C$. Хорошо растворим в этаноле, эфире, летуч с водяным паром. В 100 г воды при $20\text{ }^{\circ}C$ растворяется 18,3 г фурфурола. Под воздействием света, тепла, воздуха или минеральных кислот легко окисляется с образованием муравьиной и полимерных кислот. Для замедления окисления к нему добавляют 0,1 % гидрохинона.

Получают фурфурол из отходов сельского хозяйства, таких как: хлопковая шелуха, подсолнечная и рисовая лузга, кукурузная кочерыжка и др., методом гидролиза пентоз, содержащихся в этих продуктах. Реакция протекает по схеме:



Реактивы и оборудование: мелко раздробленная подсолнечная лузга или отруби – 1,0 г; концентрированная соляная кислота – от 2 до 3 мл; хлорид железа (III); пробирка – 2 шт.; водяная баня – 1 шт.; пробиркодержатель – 1 шт.; спиртовка – 1 шт.; газоотводная трубка – 1 шт.

В пробирку помещают 1 г измельченного исходного материала (например, подсолнечной лузги) и при встряхивании по каплям добавляют концентрированную соляную кислоту от 2 до 3 мл, (**Осторожно! Кислота!**), от 4 до 5 мл воды и от 5 до 6 капель хлорида железа (III). Смесь нагревают от 15 до 20 минут на кипящей водяной бане. Затем присоединяют газоотводную трубку и, осторожно нагревая пробирку в пламени спиртовки, отгоняют в другую пробирку от 1 до 2 мл жидкости. Отгон имеет запах фурфурола и дает характерные реакции последнего.

Показатель преломления фурфурола равен (n^{20}_D) 1,1594 – 1,1598.

24.2 Опыт 2. Качественные реакции на фурфурол

24.2.1 Опыт 2.1. Окисление фурфурола

На часовом стекле смешивают две капли полученного в первом опыте (п. 24.2) фурфурола с двумя каплями аммиачного раствора оксида меди или оксида серебра, вследствие чего выделяется в свободном состоянии медь или серебро. О чем это говорит? Напишите схему реакции.

24.2.2 Опыт 2.2. Реакции с фуксинсернистой кислотой

В пробирку наливают от 2 до 3 капли фурфурола, полученного в процессе опыта (п. 24.2), и от 8 до 9 капель дистиллированной воды. Содержимое пробирки тщательно встряхивают до получения однородной жидкости. Затем при помощи пипетки наносят от 3 до 4 капель фуксинсернистой кислоты и одну каплю приготовленного раствора фурфурола с помощью стеклянной палочки на часовое стекло и тщательно перемешивают. Через 2-3 минуты появляется слабо розовое окрашивание. О чем это говорит?

24.2.3 Опыт 2.3. Получение фенилгидразина фурфурола

В пробирку наливают от 3 до 4 капель полученного фурфурола (п. 24.2) и такое же количество фенилгидразина. Смесь нагревают до кипения, а затем охлаждают на воздухе. При этом выпадают кристаллы фенилгидразина фурфурола. Какой цвет имеют кристаллы?

Контрольные вопросы

1. Напишите схему взаимных превращений пятичленных гетероциклов, по методу Ю.К. Юрьева.

2. Объясните причину ароматичности фурана, тиафена и пиррола. Какой из этих гетероциклов наиболее склонен к реакции электрофильного замещения?
3. Что такое фурфурол? Назовите области его применения в народном хозяйстве.
4. Чем объясняется то, что фуран обладает меньшей ароматичностью, чем тиафен и пиррол?
5. Напишите структурные формулы следующих соединений 2,5-диметилфурана, 2-хлорфурана, 2,5 диметилпиррола.
6. Напишите уравнения следующих реакций:
 - а) полного и неполного гидрирования фурана, пиррола и пиридина;
 - б) сульфирования и нитрирования пиридина, фурана, тиафена и пиррола.
7. Чем объясняется ароматический характер гетероциклов?
8. Как фурфурол взаимодействует с бисульфитом натрия? Подтвердите схемой реакции.
9. Напишите схему получения оксима фурфурола.
10. Сравните основные свойства пиридина и пиперидина.

25. Лабораторная работа №21. Углеводы

Углеводы - вещества состава $C_nH_{2n}O_n$, имеющие большое биохимическое значение, которые широко распространены в живой природе. К ним относятся различные сахаристые вещества: сахароза, фруктоза, крахмал, целлюлоза (клетчатка) и др. Название за ними сохранилось с тех времен, когда строение этих веществ еще не было известно, но установлен был их состав, отвечающей их общей формуле $C_n(H_2O)_m$, т. е. соединение углерода с водой - «угле - воды»

По составу и строению углеводы делятся на несколько групп:

- моносахариды - соединения, имеющие химическую природу гидроксильдегидов или гидроксикетонов (глюкоза, фруктоза и др.), которые не способны к гидролизу и существуют преимущественно в таутомерных циклических формах;

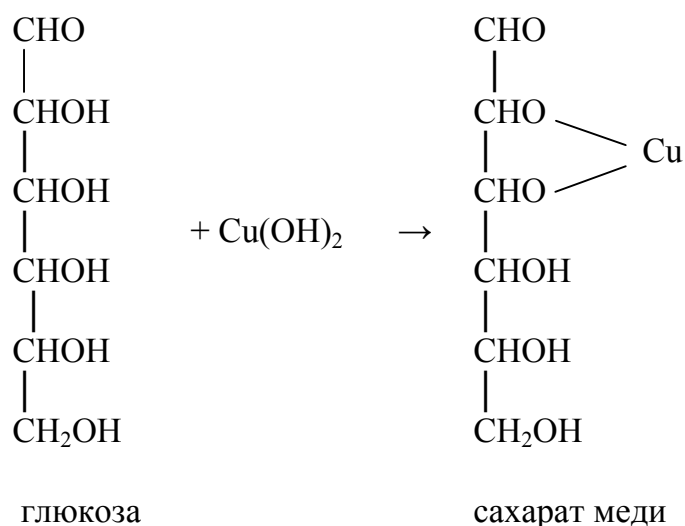
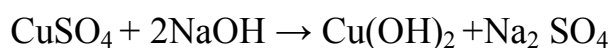
- олигосахариды - продукты конденсации нескольких молекул моносахаридов друг с другом с выделением воды; важнейшими моносахаридами являются дисахариды, молекулы которых построены из двух остатков моносахаридов (сахароза, мальтоза, лактоза и др.);

- полисахариды - высокомолекулярные соединения, продукты конденсации большого числа молекул моносахаридов (крахмал, клетчатка, гликоген и др).

25.1 Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе

Реактивы и оборудование: глюкоза, 0,5 % -ый раствор; едкий натр, 2 моль/л раствор; сульфат меди (II) 0,2 моль/л раствор.

В пробирку помещают каплю раствора глюкозы и 5 капель раствора едкого натра. К полученной смеси добавляют 1 каплю раствора сульфата меди (II) и встряхивают содержимое пробирки. Образующийся вначале голубоватый осадок гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ мгновенно растворяется, получается прозрачный раствор сахарата меди, имеющий слабо синий цвет:



Моносахариды взаимодействуют с гидроксидами, а также с оксидами тяжелых металлов, подобно многоатомным спиртам. При этом водород гидро-

кисильных групп замещается на металл и образуются производные моносахаридов типа алкоголятов, называемые *сахаратами*.

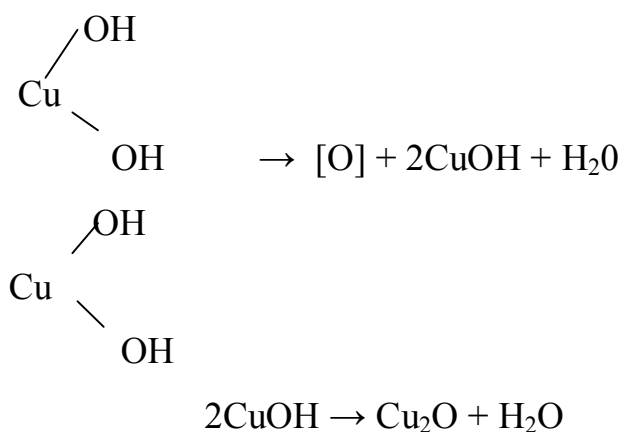
Растворение гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ доказывает наличие гидроксильных групп в глюкозе.

Полученный раствор сохраняют для следующего опыта.

25.2 Опыт 2. Окисление глюкозы гидроксидом меди (II) в присутствии щелочи

Реактивы и оборудование: раствор сахарата меди.

К полученному в предыдущем опыте щелочному раствору сахарата меди добавляют от 5 до 6 капель воды (высота слоя жидкости должна быть от 10 до 15 мм). Содержимое пробирки нагревают над пламенем горелки, держа пробирку наклонно так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась без нагрева (для контроля). При осторожном нагревании до кипения нагретая часть синего раствора окрашивается в оранжево-желтый цвет вследствие образования гидроксида меди (I) CuOH . При более продолжительном нагревании может образоваться красный осадок оксида меди (I) Cu_2O . Химизм процесса:



Выделяющийся при восстановлении гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ кислород идет на окисление глюкозы. Окисление моносахаридов (альдоз и кетоз) в щелочной среде протекает неоднородно и сложно, с разрывом молекулы и образованием более простых молекул, обладающих восстановительными свойствами, например формальдегида, ацетальдегида, муравьиной кислоты и других соединений.

25.3 Опыт 3. Окисление глюкозы реактивом Фелинга

Реактивы и материалы: глюкоза, 0,5 %-ный раствор; реактив Фелинга.

В пробирку вводят 3 капли раствора глюкозы и каплю реактива Фелинга (щелочного раствора медного алкоголята сегнетовой соли). Держа пробирку наклонно, осторожно нагревают верхнюю часть раствора.

При этом нагретая часть раствора окрашивается в оранжево-желтый цвет вследствие образования гидроксида меди (I) CuOH , которая в дальнейшем переходит в красный осадок оксида меди (I) Cu_2O .

Реактивом Фелинга проводить окисление удобнее, чем гидроксидом меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в присутствии щелочи, так как при добавлении большего количества сернокислой меди, что указано в опыте 2 может пройти побочная реакция образования избытка гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и частично оксида меди (II) CuO черного цвета. При окислении реактивом Фелинга сегнетова соль связывает избыток гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и основная реакция окисления глюкозы протекает быстрее и более четко.

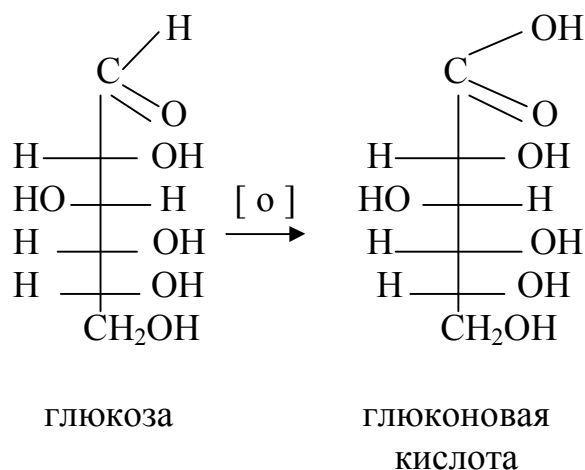
Окисление реактивом Фелинга служит качественной реакцией на глюкозу.

25.4 Опыт 4. Окисление глюкозы аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»)

Реактивы и оборудование: глюкоза, 0,5 %-ный раствор; нитрат серебра 0,2 моль/л раствор; аммиак 2 моль/л раствор; «едкий» натр 2 моль/л раствор.

В пробирку помещают каплю раствора нитрата серебра, 2 капли раствора едкого натра и приливают по каплям раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка гидроксида серебра. Затем добавляют 3 капли раствора глюкозы и слегка подогревают содержимое пробирки над пламенем горелки до начала почернения раствора, дальше реакция идет без нагревания и металлическое серебро выделяется на стенках пробирки в виде блестящего зеркального налета.

Реакция протекает по схеме:



25.5 Опыт 5. Образование озаона глюкозы

Реактивы и оборудование: глюкоза, 0,5 %-ный раствор; солянокислый фенилгидразин; уксуснокислый натрий; микроскоп; водяная баня; предметное стекло; пипетка; микролопатка.

В пробирку помещают на кончике микролопатки солянокислый фенилгидразин и столько же уксуснокислого натрия, а затем 2 капли раствора глюкозы. Ставят пробирку в заранее нагретую до кипения водяную баню. Примерно через 40 - 46 мин. нагревания в кипящей бане в пробирке образуется желтый кристаллический осадок озаона глюкозы.

Осадок после охлаждения исследуют под микроскопом при увеличении X 120 (окуляр X15, объектив X8). Для этого часть кристаллов переносят пипеткой на предметное стекло.

Кристаллы озаона глюкозы имеют характерную форму длинных иглок, соединенных в виде снопов (см. рисунок 14).

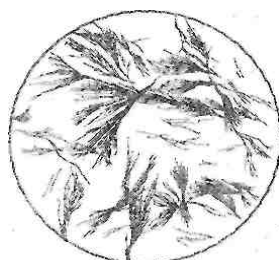
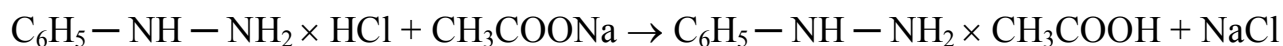


Рисунок 14 – Кристаллы озона

Кристаллы рекомендуется зарисовать в лабораторном журнале.

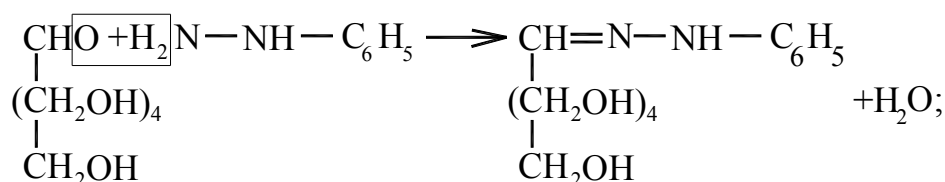
Так как свободный фенилгидразин плохо растворим в воде, то обычно применяют уксуснокислую соль, которая, растворяясь в воде, легко гидролизуется и образует свободный фенилгидразин, вступающий в реакцию с глюкозой. Для этого берут раствор фенилгидразина в 50 %-ной уксусной кислоте.

Так как свободный фенилгидразин очень непрочное соединение и легко разлагается при хранении, применяют его хлористоводородную соль, которая более устойчива. Для перевода прочного солянокислого фенилгидразина в легко гидролизующуюся уксуснокислую соль и вводят в реакцию уксуснокислый натрий. Образование уксуснокислого фенилгидразина и последующий гидролиз его с образованием свободного фенилгидразина протекают следующим образом:



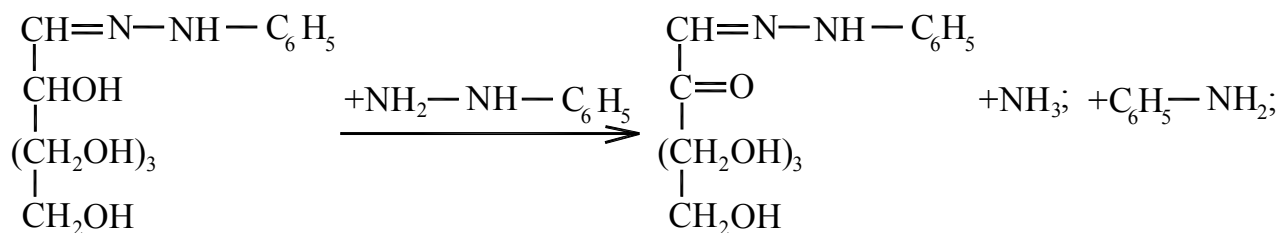
Реакция протекает по схеме:

а) образование фенилгидразона глюкозы:

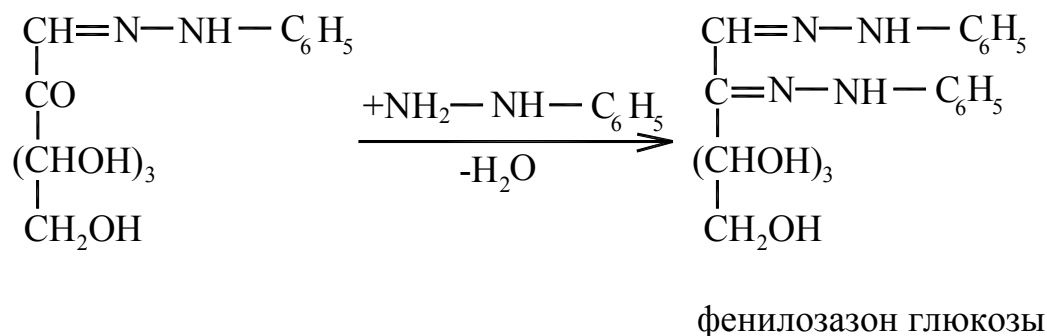


фенилгидразон глюкозы

б) дегидрирование соседней с карбонилем группы — СНОН; при действии на моносахарид избытка фенилгидразина в уксуснокислом растворе при нагревании группа — СНОН окисляется до карбонильной группы:



в) образование фенилозона глюкозы — образовавшееся карбонильное, соединенное взаимодействует еще с одной молекулой фенилгидразина и дает кристаллическое производное под названием озон, в данном случае фенилозон глюкозы:



Имеются и другие схемы механизма образования озазонов.

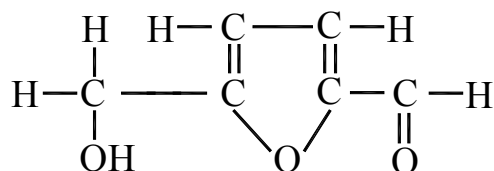
Озазоны представляют собой хорошо кристаллизующиеся, труднорастворимые вещества желтого цвета. Реакция образования озазонов сахаров применяется для идентификации сахаров.

25.6 Опыт 6. Реакция Селиванова на кетоны

Реактивы и материалы: фруктоза, 0,5 %-ный водный раствор; соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$); резорцин, 1 %-ый раствор.

В пробирку помещают кристаллик резорцина, 2 капли соляной кислоты и 2 капли раствора фруктозы. Содержимое пробирки нагревают до начала кипения. Жидкость постепенно окрашивается в красный цвет.

При нагревании с концентрированными минеральными кислотами, в данном случае с соляной кислотой, молекулы гексоз постепенно расщепляются, образуя смесь различных продуктов. В числе других веществ они образуют оксиметилфурфурол, который конденсируется с резорцином, образуя окрашенное соединение.

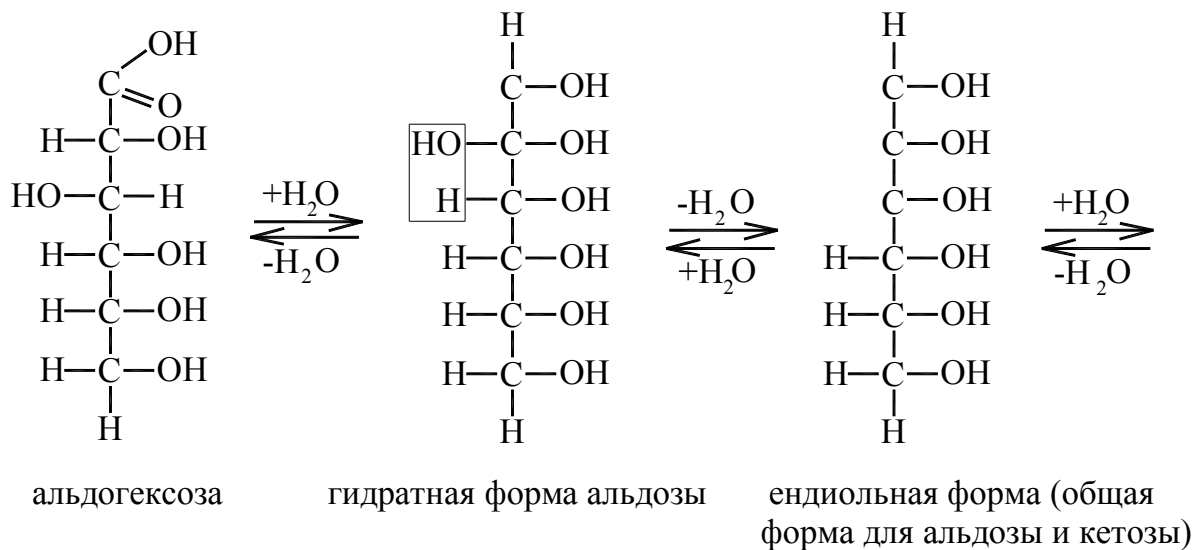


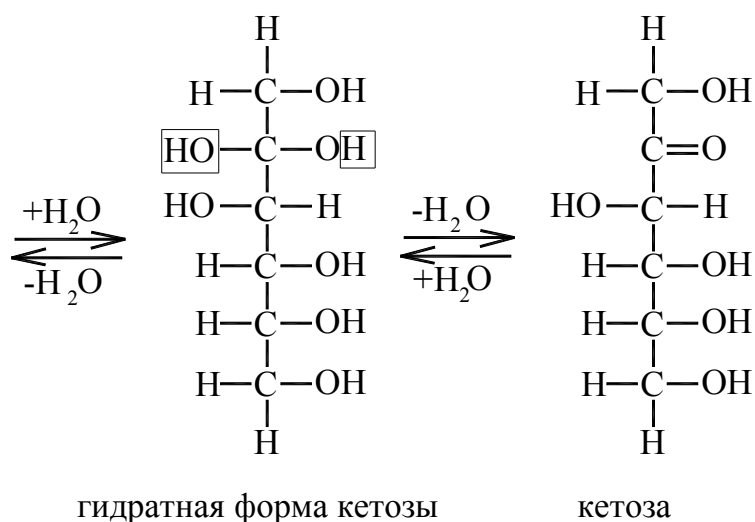
оксиметилфурфурол

Эта реакция позволяет быстро обнаружить в смеси сахаров наличие кетогексоз.

При длительном кипячении и глюкоза может вызвать незначительное покраснение раствора. Альдозы, например, глюкоза также могут образовать оксиметилфурфурол, но при этом вначале они переходят в кетозы.

Схема перехода альдоз в кетозу:





Реакция протекает при кипячении в течение от 20 до 30 минут.

25.7 Опыт 7. Образование фурфурола из пентозанов

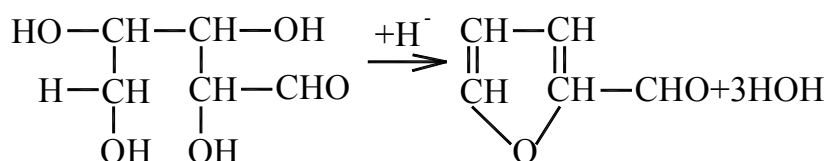
Реактивы и оборудование: анилин; уксусная кислота ледяная; соляная кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$); хлорид железа (III), 0,1 моль/л раствор; древесные опилки; стеклянная палочка; фильтровальная бумага; газоотводная трубка; пробирка.

В пробирку помещают щепотку древесных опилок, 5 капель соляной кислоты и 2 капли хлорида железа. Содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой и осторожно нагревают от 1 до 2 мин. в пламени горелки. После этого отверстие пробирки закрывает пробкой, с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку-приемник, охлаждаемый ледяной водой, и продолжают нагревать содержимое реакционной пробирки, отгоняя фурфурол. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю отгона, каплю анилина и каплю ледяной уксусной кислоты. На бумаге образуется розово-красное пятно. Химизм процесса:



пентозаны

альдопентоза



В древесных опилках, сене, соломе, вишневом клее, отрубях, подсолнечной шелухе содержатся полисахариды пентозаны. Под действием энзимов или при нагревании с минеральными кислотами они гидролизуются и образуют пентозы.

Реакция с солями анилина является одной из цветных реакций на фурфурол.

25.8 Опыт 8. Доказательство наличия гидроксильных групп в сахарозе

Реактивы и оборудование: сахароза, 1 %-ный раствор; едкий натр 2 моль/л раствор; сульфат меди (II) 0,2 моль/л раствор; пробирка – 1 шт.

В пробирку помещают 1 каплю раствора сахарозы, 5 капель раствора щелочи и от 4 до 5 капель воды. Добавляют каплю раствора сульфата меди (II). Смесь приобретает слабую синеватую окраску вследствие образования сахарата меди.

Раствор сохраняют для следующего опыта.

25.9 Опыт 9. Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы

Реактивы и оборудование: сахарат меди, раствор; горелка (спиртовка) – 1 шт.; пробирка – 1 шт.

Раствор сахарата меди осторожно нагревают до кипения над пламенем горелки, держа пробирку так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора. Сахароза в этих условиях не окисляется, что указывает на отсутствие в ее молекуле свободной альдегидной группы.

25.10 Опыт 10. Кислотный гидролиз сахарозы

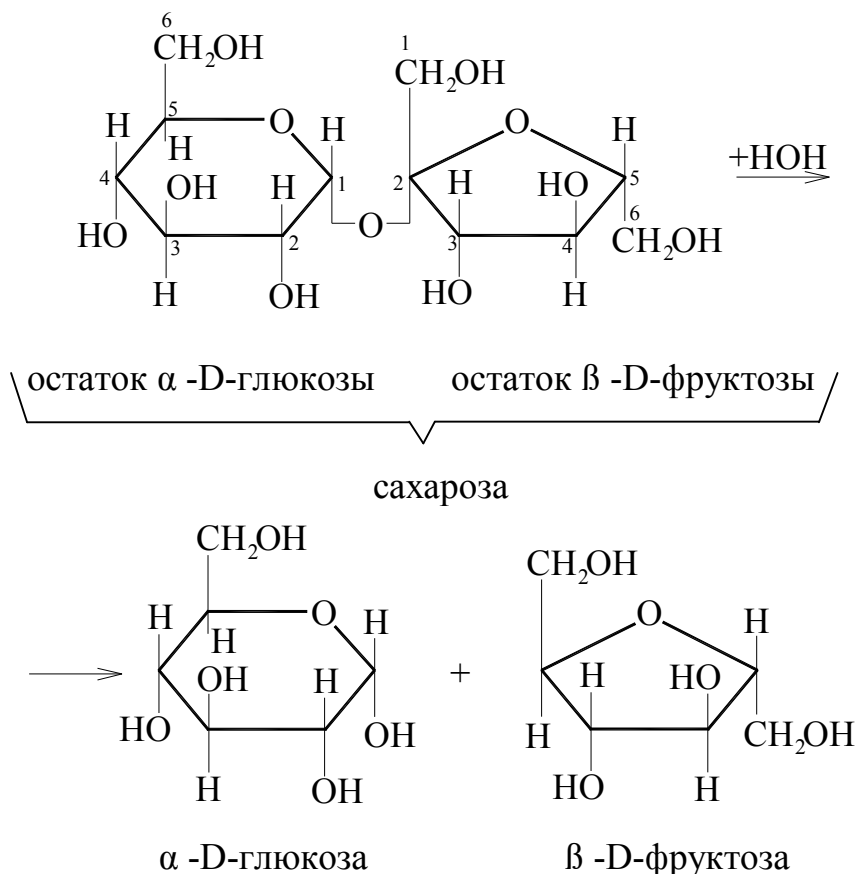
Реактивы и оборудование: сахароза, 1 %-ный раствор; соляная кислота, 2 моль/л раствор; соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$); сульфат меди (II), 0,2 моль/л раствор; резорцин; лакмусовая бумага; пробирка – 2 шт.; горелка (спиртовка) – 1 шт.

В пробирку помещают 1 каплю раствора сахарозы, 1 каплю 2 н соляной

кислоты, 3 капли воды и осторожно нагревают над пламенем горелки от 20 до 30 мин. Половину раствора отливают в другую пробирку и добавляют к ней от 4 до 5 капель раствора щелочи (до щелочной реакции на лакмус) и от 3 до 4 капель воды. Затем добавляют 1 каплю раствора сульфата меди и нагревают верхнюю часть синего раствора до кипения. Появляется оранжево-желтое окрашивание, указывающее на образование глюкозы.

К оставшейся части гидролизованного раствора сахарозы (первая пробирка) прибавляют кристаллик резорцина, 2 капли концентрированной соляной кислоты и нагревают до кипения. Появляется красноватое окрашивание, указывающее на образование фруктозы (реакция Селиванова, см. опыт 6).

Реакция протекает по схеме:



Молекула сахарозы легко расщепляется при гидролизе на молекулу глюкозы и молекулу фруктозы. Оба моносахарида входят в состав сахарозы в циклических формах. В создании связи между ними участвуют оба гликозидных гидроксила.

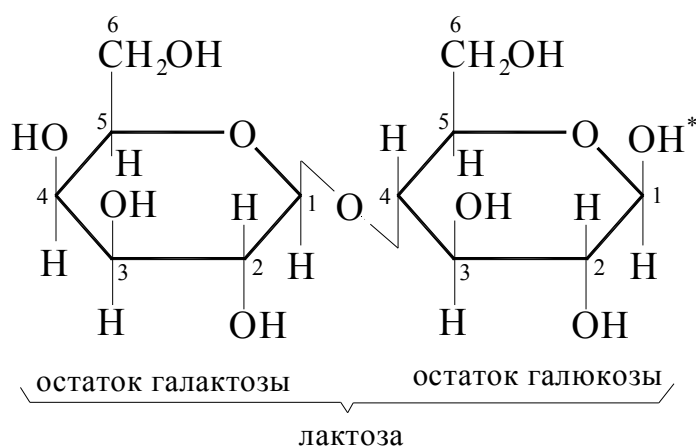
В сахарозе остаток фруктозы находится в виде непрочного пятичленного кольца - фуранозы; такие сложные сахара очень легко гидролизуются.

25.11 Опыт 11. Наличие восстанавливающей способности у лактозы

Реактивы и оборудование: лактоза, 1 %-ный раствор; едкий натр, 2 моль/л раствор; сульфат меди (II), 2 моль/л раствор; пробирка – 1 шт.; горелка (спиртовка) – 1 шт.

В пробирку помещают 1 каплю раствора лактозы, 3 капли раствора щелочи и добавляют 1 каплю раствора сульфата меди (II). Голубой осадок гидроксида меди при встряхивании пробирки растворяется, образуя синеватый раствор, что служит доказательством наличия в растворе гидроксильных групп. Прибавляют 4-5 капель воды и нагревают верхнюю часть раствора до кипения. В нагретой части пробирки появляется оранжево-желтое окрашивание, что доказывает наличие свободной альдегидной группы у лактозы.

Лактоза является восстанавливающим дисахаридом молока, который дает в результате гидролиза кислотам смесь глюкозы и галактозы. В отличие от сахарозы лактоза имеет в глюкозной половине молекулы свободный гликозидный гидроксил (в формуле отмечен звездочкой), следовательно, она может переходить в альдегидную форму, чем и объясняются восстановительные свойства этого дисахарида:



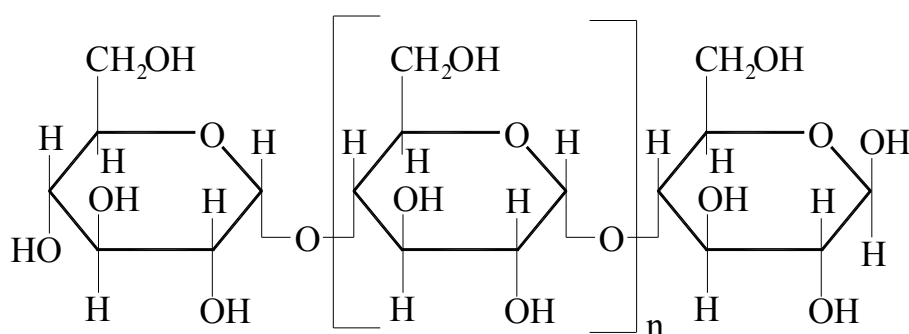
25.12 Опыт 12. Реакция крахмала с йодом

Реактивы и оборудование: крахмальный клейстер, 2 % - ный раствор; йод 0,1 моль/л водный раствор; пробирка – 1 шт.; горелка (спиртовка) – 1 шт.

В пробирку помещают 2 капли крахмального клейстера и 1 каплю раствора йода. Содержимое пробирки окрашивается в синий цвет. Полученную темно-синюю жидкость нагревают до кипения. Окраска при этом исчезает, но при охлаждении появляется вновь.

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов - амилозы (20%) и амилопектина (80%). Амилоза растворима в теплой воде и дает с йодом синее окрашивание. И амилоза, и амилопектин состоят из остатков глюкозы, связанных гликозидными связями, но они отличаются формой молекул. Амилоза представляет собой линейный полисахарид, построенный из нескольких тысяч остатков глюкозы, обладающий структурой винта или спирали. Внутри спирали остается свободный канал диаметром около 5 мкм, в который могут внедряться посторонние молекулы, образуя особого типа комплексы - так называемые соединения включения. Одним из них является соединение амилозы с йодом, имеющее синее окрашивание.

Строение амилозы схематически выражается следующей формулой:



Амилопектин в теплой воде нерастворим, набухает в ней, образуя крахмальный клейстер. В состав амилопектина в отличие от амилозы входят разветвленные

цепи глюкозных остатков. Амилопектин с йодом дает красновато-фиолетовое окрашивание.

25.13 Опыт 13. Кислотный гидролиз крахмала

Реактивы и материалы: крахмальный клейстер, 2 %-ный раствор; серная кислота, 2 моль/л раствор; раствор иода в КJ 0,1 моль/л; едкий натр, 2 моль/л раствор; реактив Фелинга; лакмусовая бумага красная; водяная баня – 1 шт.; пипетка с капиллярным отверстием – 1 шт.

В 7 пробирок помещают по 3-капли очень разбавленной, почти бесцветной йодной воды.

В фарфоровую чашку наливают 10 мл крахмального клейстер, добавляют 5мл раствора серной кислоты и перемешивают содержимое стеклянной палочкой. Ставят чашку с раствором на асбестированную сетку и нагревают на маленьком пламени. Через каждые 30 с отбирают пипеткой с капиллярным отверстием 1 каплю раствора и переносят в очередную пробирку с йодной водой. Последовательные пробы обнаруживают постепенное изменение окраски при реакции с йодом.

Проба	Окраска
Первая.....	Синяя
Вторая.....	Сине-фиолетовая
Третья.....	Красно-фиолетовая.
Четвертая.....	Красновато-оранжевая
Пятая	Оранжевая
Шестая	Оранжево-желтая
Седьмая.....	Светло-желтая (цвет иодной воды)

Раствор охлаждают, нейтрализуют раствором щелочи по красной лакмусовой бумажке до сильнощелочной реакции, добавляют каплю реактива Фелинга и нагревают. Появление оранжевого окрашивания доказывает, что конечным продуктом гидролиза, является глюкоза.

Гидролиз крахмала произошел за счет фермента слюны - *амилазы*, очень энергично ускоряющего гидролиз крахмала. В отличие от кислотного гидролиза гидролиз крахмала амилазой идет до образования мальтозы. Ферменты пищеварительного тракта при температуре около 37 °С гидролизуют крахмал до глюкозы.

25.15 Опыт 15. Растворение клетчатки в реактиве Швейцера

Реактивы и оборудование: клетчатка (вата); реактив Швейцера; соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$); пробирка – 1 шт.

В пробирку помещают маленький кусочек гигроскопической ваты и добавляют 6 капель реактива Швейцера (аммиачного раствора оксида меди). Содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения ваты. К полученному вязкому раствору приливают 4 капли воды и вновь перемешивают. При добавлении от 1 до 2 капель концентрированной соляной кислоты выделяется клетчатка в виде белого студенистого осадка - гидратцеллюлозы. Выделившаяся клетчатка аналогична по составу с исходной, но не имеет характерного волокнистого строения.

25.16 Опыт 16. Взаимодействие клетчатки со щелочью

Реактивы и оборудование: клетчатка (фильтровальная бумага); едкий натр, концентрированный раствор; соляная кислота, 2 моль/л раствор; пробирка – 2 шт.

В пробирку помещают 5 капель воды и опускают в нее полоску фильтровальной бумаги, так чтобы она доходила до дна пробирки. В другую пробирку помещают 5 капель раствора едкого натра и такую же полоску фильтровальной бумаги. Через 3 мин. вынимают бумажную полоску из воды и оставляют сохнуть. Затем вынимают полоску из щелочи, промывают водой, соляной кислотой (заранее наливают в третью пробирку), снова водой и сушат. Чтобы ускорить сушку, полоски, вынутые из жидкостей, слегка отжимают между листами фильтровальной бумаги. Полоска, лежавшая в щелочи, плотнее и короче, чем полоска, лежавшая в воде.

Клетчатка устойчива к действию щелочей. При обработке концентрированными растворами едких щелочей образуется прочное соединение - щелочная клетчатка, или алкалицеллюлоза $[(C_6H_{10}O_5)(C_6H_9O_5Na)]_x$. Водой алкалицеллюлоза разлагается с образованием гидратцеллюлозы.

25.17 Опыт 17. Получение амилоида из клетчатки

Реактивы и оборудование: клетчатка (фильтровальная бумага); аммиак, 2 моль/л раствор; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$); раствор иода в иодиде калия, 0,1 моль/л раствор; пробирка - 1 шт.

В пробирку помещают 3 капли воды и 5 капель серной кислоты (**Осторожно! Кислота!**).

Полученный горячий раствор охлаждают до комнатной температуры и опускают в него конец полоски фильтровальной бумаги. Через 8-10 сек. бумагу вынимают, тщательно отмывают от кислоты в проточной воде в растворе аммиака и слегка высушивают. Конец бумаги, опущенный в кислоту, становится более плотным и водонепроницаемым. На границе двух участков бумаги помещают одну каплю раствора иода. Участок, обработанный кислотой, окрашивается в красноватосиний цвет.

При непродолжительном действии концентрированной серной кислоты происходит частичный гидролиз клетчатки и образуется амилоид - высокомолекулярное соединение. Амилоид нерастворим в воде, иодом окрашивается в синий цвет.

25.18. Опыт 18. Кислотный гидролиз клетчатки

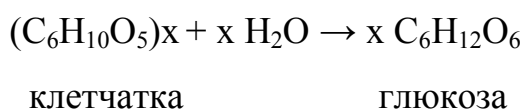
Реактивы и оборудование: клетчатка (фильтровальная бумага); серная кислота ($\rho = 1,62 \text{ г/см}^3$); едкий натр 2 моль/л раствор; реактив Фелинга; водяная баня – 1 шт., стеклянная палочка – 1 шт.; горелка спиртовая – 1 шт.; пробирка – 2 шт.

В пробирку помещают маленький кусочек фильтровальной бумаги, свернутый жгутом, добавляют 4 капли концентрированной серной кислоты (**Осторожно!**

Кислота!) и перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой. Волокна клетчатки постепенно растворяются. Образуется бесцветный густой раствор.

Пробирку ставят на несколько минут в кипящую водяную баню. С помощью пипетки 2 капли раствора гидролизованной клетчатки помещают в отдельную пробирку, добавляют 6 капель раствора едкого натра, каплю реактива Фелинга, встряхивают содержимое пробирки и слегка нагревают в пламени горелки. Появляется желтое окрашивание, вызванное образованием гидроксида меди (I) CuOH .

Реакция протекает по схеме:



При нагревании с минеральными кислотами клетчатка подвергается гидролизу. Гидролиз идет постепенно, с образованием все более простых полисахаридов. В конечном итоге образуются целлобиоза и глюкоза, энергично восстанавливающие соединение окисной меди в щелочной среде.

25.19 Опыт 19. Получение азотнокислых эфиров клетчатки

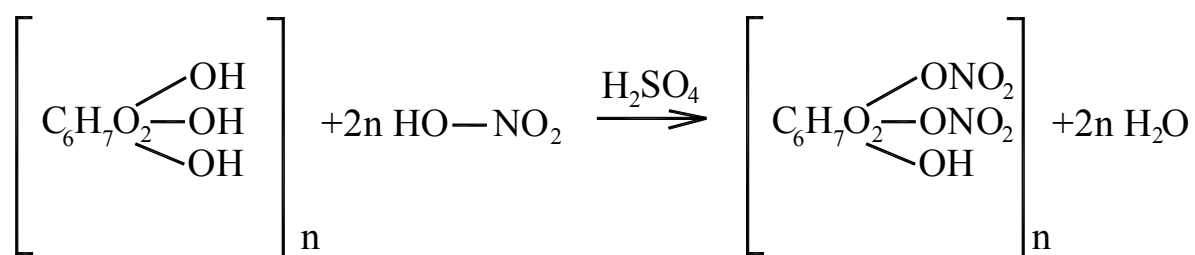
Реактивы и оборудование: клетчатка (вата); азотная кислота ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$); серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$); этиловый спирт; диэтиловый эфир; предметное стекло – 1 шт.; фарфоровая чашечка – 1 шт.; пинцет – 1 шт.; термометр – 1 шт.; водяная баня – 1 шт.; стеклянная палочка – 1 шт.

В пробирку помещают 4 капли азотной кислоты и 8 капель серной кислоты (**Осторожно! Кислота!**). Горячий раствор слегка охлаждают и погружают в него при помощи стеклянной палочки маленький кусочек ваты. Пробирку нагревают на водяной бане при температуре 70°C , осторожно помешивая палочкой содержимое. Через 3-4 мин палочкой вынимают образовавшийся коллоксилин, тщательно промывают проточной водой, отжимают в фильтровальной бумаге и сушат в фарфоровой чашечке на кипящей водяной бане.

Полученный желтоватый коллоксилин делят на две части. Кусочек коллоксилиновой ваты подносят к пламени горелки - она мгновенно вспыхивает. Другой

кусочек коллоксилиновой ваты помещают в сухую пробирку, добавляют 4 капли смеси спирта и эфира (1:1) и перемешивают. Коллоксилин набухает и образует коллоидный раствор, называемый *коллодием*. Коллодий выливают на предметное стекло. После испарения растворителя образовавшуюся тонкую пленку снимают со стекла и вносят в пламя горелки. Пленка коллодия сгорает медленнее, чем коллоксилиновая вата.

Реакция протекает по схеме:



Клетчатка образует простые и сложные эфиры, причем в зависимости от условий замещается большее или меньшее-число спиртовых гидроксильных групп.

Азотнокислые эфиры клетчатки получают обработкой клетчатки смесью азотной и серной кислот. Серная кислота служит водоотнимающим средством. В зависимости от степени этерификации различают *пироксилин*, в котором этерифицированы почти все гидроксильные группы клетчатки, и *коллоксилин*, в котором 30 % гидроксильных групп остаются свободными. При неполном замещении, водорода гидроксильных групп образуется динитрат и моонитрат клетчатки. Коллоксилин содержит главным образом динитрат.

В органических растворителях нитраты клетчатки либо растворяются, либо набухают. Коллодий обладает интересным свойством: он растворяется в смеси спирта и эфира, тогда как в каждом из отдельно взятых растворителей он нерастворим, а только набухает в них.

25.20 Опыт 20. Получение триацетата клетчатки

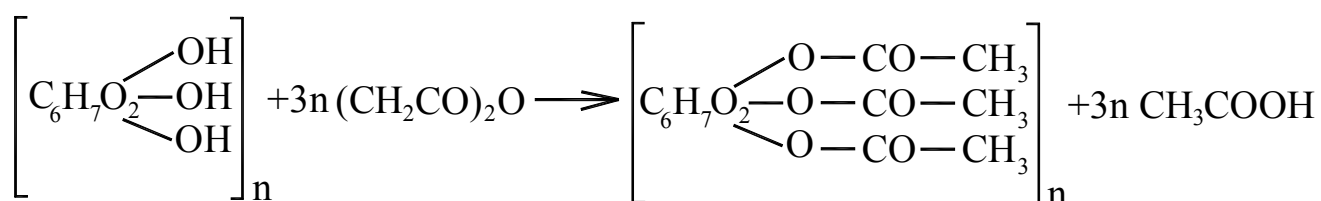
Реактивы и оборудование: клетчатка (вата); уксусный ангидрид; уксусная кислота ледяная; ацетон; хлороформ; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$); оптическое

стекло – 1 шт.; стеклянная палочка – 1 шт.; химический стаканчик – 1 шт.; фильтровальная бумага; водяная баня – 1 шт.; фарфоровая чашечка – 1 шт.; часовое стекло – 1 шт.

В пробирку помещают 5 капель уксусного ангидрида, 5 капель ледяной уксусной кислоты и 1 каплю серной кислоты. Небольшой кусочек ваты тщательно в течение нескольких минут смачивают водой, отжимают и расщипывают. В приготовленную смесь вату вводят в несколько приемов. При этом смесь сильно разогревается и ее охлаждают холодной водой. Когда разогревание сменяется, пробирку ставят в горячую воду и перемешивают содержимое стеклянной палочкой до полного растворения клетчатки. Полученный раствор выливают в стаканчик с 25 мл холодной воды. Выпавшие хлопья отжимают в фильтровальной бумаге, расщипывают и подсушивают в фарфоровой чашечке на кипящей бане.

Небольшую часть полученного сухого триацетата клетчатки помещают в пробирку, добавляют 4 капли ацетона и медленно нагревают до слабого кипения (от 1 до 2 мин.). Полученный раствор выливают на предметное стекло. После испарения ацетона на стекле остается пленка.

Оставшуюся часть ацетата клетчатки растворяют в 4 каплях хлороформа при легком нагревании. Полученную жидкость выливают на предметное стекло и оставляют до полного высыхания. Чтобы снять пленку, стекла осторожно поливают водой. Снятую пленку осушают, между листами фильтровальной бумаги и вносят в пламя горелки. Пленка загорается с трудом. Реакция протекает по схеме:



Ацетаты, клетчатки получают ацетилированием клетчатки смесью уксусного ангидрида и уксусной кислоты в присутствии серной кислоты (или хлористого цинка). Вещества, образующиеся в результате этой реакции, содержат остатки уксусной кислоты в количестве, близком, триацетату. Триацетат клетчатки рас-

творим только в хлороформе, четырёххлористом углероде и пиридине. При нагревании с разбавленными кислотами триацетат, переходит, частично в диацетат, растворимый в ацетоне, и. в смеси спирта и бензола.

Наибольшее практическое значение имеет диацетат клетчатки $[C_6H_8O_3 (O—CO—CH_3)_2]_n$.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются углеводами? Их классификация.
2. Укажите химические свойства моносахаридов.
3. При помощи какого реагента можно отличить глюкозу от фруктозы. Подтвердите схемой уравнения реакции?
4. Напишите схему получения оксима фруктозы.
5. Что такое озониды? Подтвердите схемой реакции.
6. Укажите области применения моносахаридов в народном хозяйстве.
7. Что такое гликозидная связь? Подтвердите примером?
8. Образование циклических форм. Фуранозные и пиранозные циклы формулы Хеурса.
9. Какие углеводы относятся к восстанавливающим, а какие к невосстанавливающим? Приведите примеры.
10. Напишите схему получения ацетатного волокна и укажите области применения.
11. Назовите области применения клетчатки в народном хозяйстве.
12. Что такое крахмал? Из каких составных частей он состоит?
13. Какую структуру имеет гликоген и в чем его отличие от клетчатки?
14. Какие типы дисахаридов известны и в чем их различие?
15. Напишите схему реакции ацилирования глюкозы
16. Для каких углеводов характерна реакция брожения? Подтвердите примером.
17. Напишите схему образования алкоголята целлюлозы (алкалицеллюлозы), используя формулу целлюлозы $[C_6H_9O_4OH]$

18. Напишите схему реакции тринитрата клетчатки (пироксилина). Укажите его применение.

19. Напишите уравнение реакции гидролиза клетчатки

20. Напишите структурные формулы следующих соединений 2,5-диметилфурана; 2-хлорфурана; 2,5-диметилпиррола.

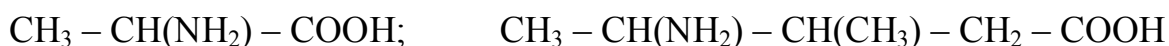
21. Напишите уравнения следующих реакций:

- а) полного и неполного гидрирования фурана, пиррола и пиридина;
- б) сульфирования и нитрирования пиридина, фурана, тιοфена и пиррола.

26. Лабораторная работа №22. Аминокислоты и белки

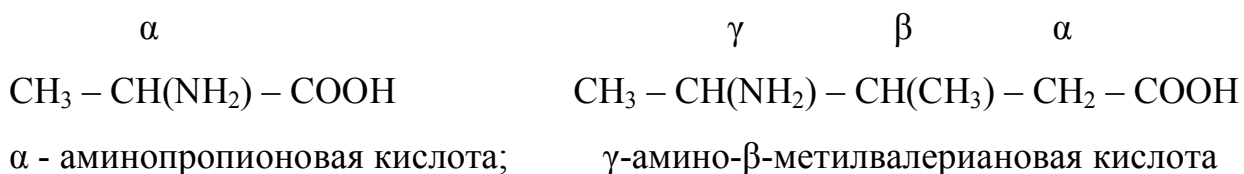
Аминокислотами называют органические соединения, в состав которых входят две функциональные группы: карбоксильная – COOH и аминогруппа NH₂.

Согласно номенклатуры ИЮПАК название аминокислот производят из названия кислоты с добавлением приставки амино-; положение аминогруппы указывается цифрой обычно принятым способом, а нумерация начинается с карбоксильной группы. Например:



2-аминопропановая кислота 4-амино-3-метилпентановая кислота

Для аминокислот широко распространены рациональные названия. При построении таких названий углеводородные атомы углеводородной цепи обозначают греческими буквами (α, β, γ, δ, ... E), начиная с атома углерода карбоксильной группы. Например:



Существуют аминокислоты, содержащие две или несколько аминогрупп и карбоксильных групп. Например, 2,6-диаминогексановая кислота, 2-аминобутандиовая кислота. В физическом отношении представляют особо кри-

сталлические вещества. Большинство из них хорошо растворимы в воде и не растворимы в органических растворителях. В химическом отношении аминокислоты образуют: внутренние соли, обладают амфотерностью, образуют пептидную связь и др.

Из всех аминокислот наибольший интерес представляют α - аминокислоты, которые вступая во взаимодействие друг с другом образуют белки. Данные соединения необходимы человеку и животным для синтеза белков в организме. Они входят в состав пищевых продуктов.

β - аминокислоты при нагревании образуют α - или β - непредельные кислоты.

γ и δ - аминокислоты образуют циклические амиды – лактамы и лактоны.

Как уже говорилось ранее из их остатков получают белки.

Белками называют природные полимерные вещества, состоящие из остатков аминокислот, которые связаны в белках пептидными связями (-CO-NH-), образуя полипептидную связь. Молекулярные массы белков могут достигать несколько миллионов.

Большинство белков растворимы в воде, щелочах, кислотах, разбавленных растворах солей, и все они не растворимы в органических растворителях.

К распространенным белкам относятся альбумин (содержится в курином яйце), гемоглобин (в крови человека), казеин (в коровьем молоке), миоглобин и миозин (в мышцах) и др.

Среди белков выделяют простые белки, или протеины, пептидные цепи которых создаются только α -аминокислотами, и сложные белки, или протеиды, состоящие из остатков α -аминокислот и небелковых веществ.

Многие белки находятся в твердом состоянии, сохраняя при этом природную форму (волос, шерсть, рога и копыта и др.), или в виде порошка.

Они обладают свойствами коллоидных растворов и могут быть очищены диализом. Частицы белка не способны проникать через полупроницаемые мембраны.

Белки при взаимодействии с солями тяжелых металлов таких как: Hg, Ag, Cu и др. подвергаются денатурации, образуя осадки. Это связано с адсорбцией метал-

ла на поверхности белковой молекулы, вследствие чего происходит образование нерастворимого комплекса. При избытке некоторых солей – сульфата меди, ацетата свинца, наоборот происходит растворение образовавшегося осадка.

Для белков характерны цветные реакции, при помощи которых проводят качественный анализ их.

Белки обладают структурой. Различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуру белка.

В первичную структуру входит аминокислотный состав и последовательность чередования остатков аминокислот в цепи белковой молекулы.

Пептидная цепь имеет определенную форму в пространстве, которая составляет вторичную структуру белка. В природных белках она имеет форму спирали. Данная спиралевидная форма молекулы сохраняется за счет наличия водородных связей между атомами водорода и кислорода в пептидной группе, которые располагаются между витками спирали.

α -спираль может занимать определенное место положение в пространстве, которое определяет третичную структуру белка. Белковые молекулы, имеющие третичную структуру называются глобулами.

Под четвертичной структурой белка понимают пространственное расположение самих глобул.

Свою биологическую функцию белки выполняют, только если сохраняются вторичная и третичная структуры. Разрушение вторичной и третичной структур приводит к денатурации белка. Денатурация белков возможно может произойти под действием химических веществ (кислот, щелочей, спиртов, ацетона), а также при нагревании, повышении давления, радиоактивном облучении.

Белки, которые человек принимает с пищей, подвергаются гидролизу. Полученные аминокислоты идут на построение белков организма.

26.1. Опыт 1. Отношение аминокислот к индикаторам

Реактивы и оборудование: аминокусная кислота, 0,2моль/л раствор; метиловый оранжевый, раствор; метиловый красный, раствор; лакмус, раствор; пробирка –1 шт.

В пробирку помещают 2 капли раствора аминокусной кислоты и добавляют 1 каплю метилового оранжевого. Такой же опыт проделывают с метиловым красным и лакмусом. Окраска индикатора не меняется.

Аминокислоты обладают как кислотными, так и основными свойствами; кислотная группа – COOH и основная – NH₂ взаимно нейтрализуются, следовательно, аминокислоты имеют структуру амфотерных, или биполярных, ионов (внутренние соли): H₃N⁺ – CH₂ – COO⁻.

Поэтому водные растворы одноосновных моноаминовых кислот нейтральны по отношению к индикаторам.

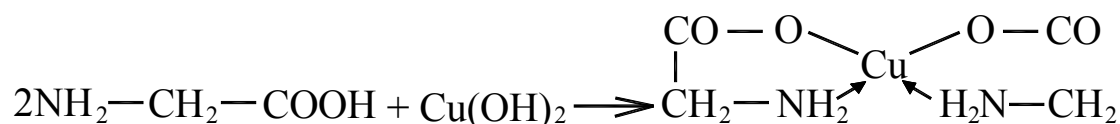
26.2 Опыт 2. Образование медной соли аминокусной кислоты

Реактивы и оборудование: аминокусная кислота, 0,2 моль/л раствор; оксид меди (II), CuO порошок; едкий натр, 2 моль/л раствор; пробирка – 1 шт.; штатив – 1 шт.

В пробирку помещают немного порошка оксида меди CuO, 4 капли раствора аминокусной кислоты и нагревают в пламени горелки, встряхивая содержимое пробирки. Пробирку ставят на некоторое время в штатив, чтобы осел избыток черного порошка оксида меди. К отстоявшемуся синему раствору приливают 1 каплю раствора едкого натра. Раствор остается прозрачным.

Для аминокислот характерно образование медных солей, окрашенных в синий цвет.

α- аминокислоты дают с медью окрашенные внутренние комплексные соли, очень устойчивые:



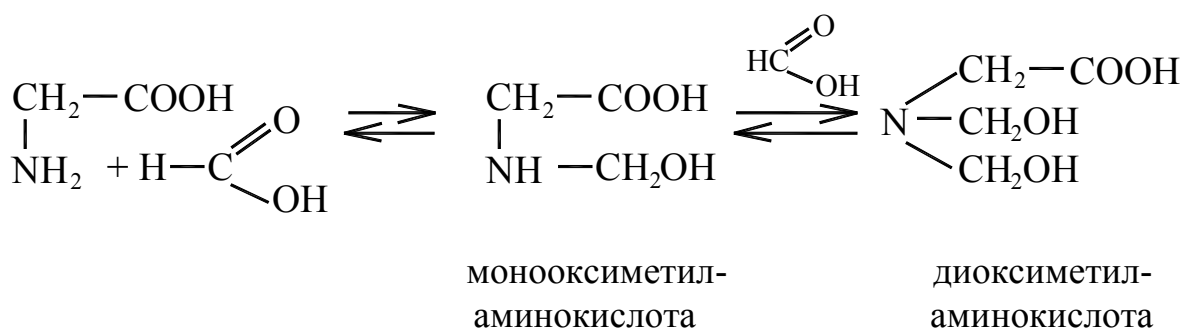
Связь между атомами меди и азота координационная за счет свободной пары электронов азота аминогруппы.

26.3 Опыт 3. Действие муравьиного альдегида на аминокислоты

Реактивы и оборудование: аминоксусная кислота, 0,2 моль/л раствор; формальдегид, 40 %-ный раствор; метиловый красный, раствор; пипетка с капиллярным отверстием – 1 шт.; пробирка – 2 шт.

В пробирку помещают 3 капли раствора формальдегида и 1 каплю метилового красного. Из-за дисмутации муравьиного альдегида раствор окрашивается в красный цвет. При помощи пипетки с капиллярным отверстием приливают по каплям раствор щелочи до появления желтой окраски (нейтральная среда на метиловый красный).

В отдельную пробирку помещают 3 капли аминоксусной кислоты и приливают к ней содержимое первой пробирки. Тотчас же появляется красное окрашивание:



Блокированная муравьиным альдегидом аминогруппа не влияет на карбоксил, и раствор аминокислоты приобретает кислую реакцию.

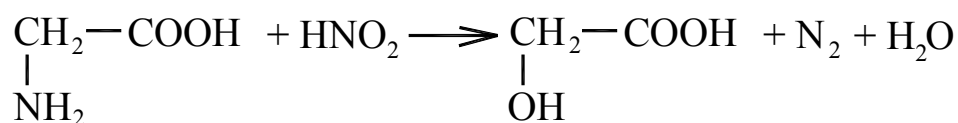
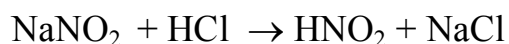
26.4 Опыт 4. Действие азотистой кислоты на аминокислоты

Реактивы и оборудование: нитрит натрия, с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л (свежеприготовленный); аминоксусная кислота с молярной кон-

центрацией эквивалента 0,2 моль/л; соляная кислота с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л; пробирка – 1 шт.

В пробирку помещают 2 капли раствора аминокислоты, 2 капли раствора нитрита натрия и 2 капли соляной кислоты (**Осторожно! Кислота!**). При встряхивании содержимого пробирки выделяются пузырьки газа.

Реакция протекает по схеме:



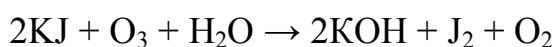
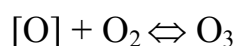
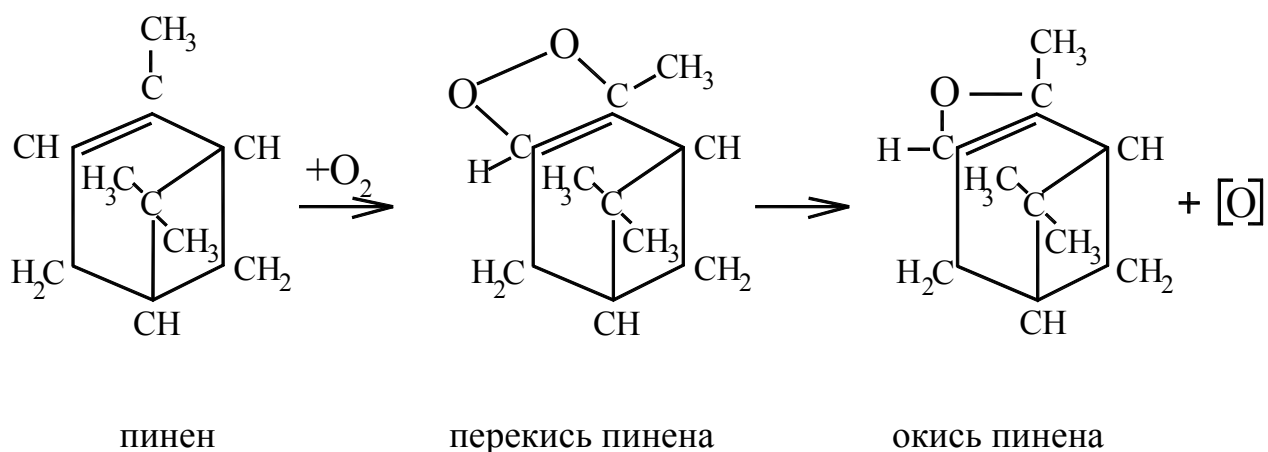
оксиуксусная кислота

На этой реакции основано количественное определение аминогрупп в аминокислотах, а также в белках и продуктах их распада. Выделяющийся азот определяется объемным методом.

26.5 Опыт 5. Озонирование воздуха пиненом

Реактивы и оборудование: иодид калия, 0,5 моль/л раствор; скипидар; крахмальный клейстер, 2 %-ный раствор; пробирка – 1 шт.

В пробирку помещают по 1 капле раствора иодида калия, крахмального клейстера и скипидара. Содержимое пробирки перемешивают и наблюдают появление фиолетового окрашивания, переходящего в синее. Синее окрашивание объясняется выделением свободного йода вследствие окисления. Реакция протекает по схеме:



Пинен легко окисляется кислородом воздуха, превращаясь в перекись пинена. Перекись пинена отщепляет атомарный кислород и переходит в окись пинена. Кислород воздуха, реагируя с атомарным кислородом, переходит в озон. В хвойных лесах воздух озонирован, что объясняется окислением скипидара, основную массу которого составляет пинен.

26.6 Опыт 6. Цветные реакции на белки

Реактивы и оборудование: белки, водные растворы; едкий натр, 2 моль/л раствор; едкий натр, концентрированный раствор; азотная кислота ($\rho=1,4 \text{ г/см}^3$); сульфат меди, 0,2 моль/л раствор; уксуснокислый свинец, 0,1 моль/л раствор; азотнортутный реактив; белая шерсть; пробирка – 1 шт.

1. Биуретовая реакция. В пробирку помещают 2 капли исследуемого раствора белка, 1 каплю раствора щелочи и 1 каплю раствора сульфата меди. Жидкость окрашивается в фиолетовый цвет, который заметен даже в окрашенной водной вытяжке мяса. Биуретовая реакция связана с наличием в белках пептидных группировок $-\text{CO} - \text{NH} -$, которые и обуславливают появление окраски при взаимодействии с солями меди.

2. Ксантопротеиновая реакция. В пробирку вводят 3 капли водного раствора белка и 1 каплю азотной кислоты. Появляется белый осадок. При нагревании

реакционной смеси раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет. Смесь охлаждают и добавляют от 1 до 2 капель едкого натра. При этом желтое окрашивание переходит в ярко-оранжевое. Ксантопротеиновая реакция обусловлена наличием в белках ароматических аминокислот. Желтое окрашивание появляется как результат нитрирования ароматических ядер. Появление оранжевой окраски определяется образованием более интенсивно окрашенных анионов.

3. Реакция на серу. В пробирку вводят комочек белой шерстяной пряжи, 2 капли раствора едкого натра, каплю раствора уксуснокислого свинца и нагревают содержимое пробирки в пламени горелки. Появляется коричнево-черный осадок сульфида свинца. Эта реакция на содержание серы в белках. Ее дают белки, содержащие цистин, цистеин и метионин.

4. Азотнортутная реакция. В пробирку помещают 2 капли раствора белка и 1 каплю азотнортутного реактива, встряхивают содержимое пробирки и нагревают. Появляется характерное красное окрашивание. Эту реакцию дают белки, в состав которых входят аминокислоты, содержащие свободный фенольный гидроксил (тирозин, триптофан).

26.7 Опыт 7. Буферные свойства раствора белка

Реактивы и оборудование: белки, водные растворы; соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$); едкий натр, концентрированный раствор; конго красный, раствор; фенолфталеин, 1 %-ный спиртовой раствор; пробирка – 1 шт.

В пробирку наливают каплю соляной кислоты, 15 капель дистиллированной воды и тщательно взбалтывают. Одну каплю этого раствора переносят в другую пробирку и добавляют еще 15 капель воды. К полученному очень разбавленному раствору соляной кислоты добавляют 2 – 3 капли конго красного. Появляется синее окрашивание.

В чистую пробирку помещают 3 капли раствора белка и 1 каплю окрашенного в синий цвет раствора соляной кислоты. Окраска переходит в розовую. Следовательно, уменьшается концентрация водородных ионов.

Готовят очень разбавленный раствор едкого натра (точно так же, как и соляной кислоты) и добавляют от 2 до 3 капель фенолфталеина. Раствор щелочи окрашивается в розовый цвет.

В чистую пробирку помещают 3 капли раствора белка и 1 каплю окрашенного раствора щелочи. Розовая окраска исчезает. Следовательно, уменьшается концентрация гидроксильных ионов.

Белки – амфотерные вещества. Они могут в растворе связывать, как водородные ионы, так и гидроксильные (буферные свойства). В первом опыте белок реагировал как основание, во втором – как кислота.

26.8 Опыт 8. Обратимое осаждение белков из растворов

Реактивы и материалы: белки, водные растворы; сульфат аммония, насыщенный водный раствор.

В пробирку помещают 2 капли раствора белка, 2 капли насыщенного раствора сульфата аммония и слегка взбалтывают. Появляется муть выпадающего в осадок белка (глобулина). Одну каплю мутного раствора приливают в другую пробирку с 3 каплями воды и встряхивают. Осадок растворяется.

При добавлении к водным растворам белков концентрированных растворов минеральных солей белки осаждаются (высаливаются). При осаждении они не изменяют своих свойств и при разбавлении водой вновь переходят в раствор.

26.9 Опыт 9. Свертывание белков при нагревании

Реактивы и материалы: белки, водные растворы; сульфат аммония, 2 моль/л раствор; пробирка – 1 шт.; горелка или спиртовая – 1 шт.

В пробирку наливают 4 капли раствора белка и нагревают в пламени горелки до кипения. Белок при этом выпадает в виде мути или хлопьев. Содержимое пробирки слегка охлаждают, добавляют каплю раствора сульфата аммония и нагревают до начала кипения. Количество свернувшегося белка при этом увеличивается.

Свертывание белков при нагревании характерно для большинства из них. Добавление нейтральных солей (сульфата аммония, хлорида натрия) облегчает и ускоряет свертывание белков при нагревании. Свертывание белков – процесс необратимого осаждения, так как белковые молекулы при этом меняют свою структуру.

26.10 Опыт 10. Осаждение белков концентрированными минеральными кислотами

Реактивы и оборудование: белки, водные растворы; азотная кислота ($\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$); соляная кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$) (**Осторожно! Кислота!**).

В пробирку наливают 2 капли концентрированной азотной кислоты и осторожно, наклонив пробирку, по стенке добавляют 2 капли раствора белка. Через несколько секунд на границе раздела белка и кислоты образуется кольцо свернувшегося белка. При встряхивании количество свернувшегося белка увеличивается.

Такой же опыт повторяют с соляной кислотой. Осадок, выпавший при действии соляной кислоты, при встряхивании растворяется.

Концентрированные минеральные кислоты образуют с белками солеобразные соединения и одновременно вызывают свертывание белков. В большинстве случаев выпавший осадок растворим в избытке концентрированной кислоты (кроме азотной).

26.11 Опыт 11. Осаждение белков солями тяжелых металлов

Реактивы и оборудование: белки, водные растворы; сульфат меди, насыщенный раствор; уксуснокислый свинец, 2 моль/л раствор; пробирка – 2 шт.

В две пробирки помещают по 3 капли раствора белка. В одну пробирку добавляют 1 каплю раствора сульфата меди, в другую – 1 каплю раствора уксуснокислого свинца. Образуется хлопьевидный осадок или муть. С солью меди – осадок голубого цвета, с солью свинца – белого.

Соли тяжелых металлов осаждают белки из растворов, образуя с ними нерастворимые в воде солеобразные соединения.

26.12 Опыт 12. Обнаружение азота и серы в белках

Реактивы и оборудование: водный раствор яичного белка - 1-1,5 мл; раствор NaOH с массовой долей 30 % - 0,5 мл; азотнокислый свинец – 0,5 мл; пробирка – 1 шт.

В сухую, чистую пробирку наливают раствор яичного белка и при встряхивании добавляют по каплям концентрированный раствор щелочи. Пробирку закрепляют в пробиркодержателе и осторожно нагревают при встряхивании до обнаружения запаха аммиака (**Осторожно! Не направляйте свободный конец пробирки на себя или на студента. Нагрев проводите, держа пробирку наклонно**). После появления аммиачного запаха содержимое пробирки разбавляют в соотношении 1:1 дистиллированной H_2O , а затем добавляют от 3 до 4 капель азотнокислого свинца. Содержимое пробирки встряхивают. Что наблюдается? Напишите схему реакции между сульфидом натрия и азотнокислым свинцом.

26.13 Опыт 13. Свертывание белков при действии различных веществ

Реактивы и оборудование: уксусная кислота концентрированная – 1,0 мл; молоко – 10 мл; медный купорос – 0,5 мл; пробирки – 2 шт.

В 1-ю пробирку наливают 5,0 мл молока. Затем наливают при встряхивании от 4 до 5 капель кислоты. Что происходит? Подобный процесс происходит при окислении молока, т.к. из молочного сахара, имеющегося в молоке, образуется мо-

лочная кислота, которая вызывает свертывания белка. Напишите схему уравнения реакции.

В другую пробирку наливают также 5,0 мл молока и от 4 до 5 капель медного купороса. Содержимое пробирки встряхнуть. Что наблюдается? Какой вывод можно сделать?

Контрольные вопросы

1. Что такое аминокислоты? Их классификация.
2. Чем объяснить, что аминокислоты проявляют амфотерные свойства? Подтвердите схемами реакций.
3. Почему алифатические амины - более сильные основания чем аммиак?
4. Какие аминокислоты получили название незаменимых аминокислот? Назовите их.
5. Напишите схемы реакций декарбоксилирования лизина. Назовите конечный продукт реакции.
6. Напишите схемы реакций α -аминопропановой кислоты: а) с водным раствором щелочи при комнатной температуре; б) с соляной кислотой.
7. Напишите продукт реакции аланина $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ с гидратом окиси меди (II).
8. Напишите схему получения лактама γ -аминомасляной кислоты. Укажите условия получения.
9. Напишите схему реакции образования найлона. Назовите вещества, вступающие в реакцию.
10. Что такое белки? Их классификация.
11. Напишите структурную формулу трипептида α - аланина. Отметьте пептидные группы.
12. Что такое денатурация белка и чем она вызвана?
13. От каких факторов зависит пищевая ценность белка?
14. Назовите области применения белков в народном хозяйстве.
15. Какие структуры белков Вам известны? В чем их сущность.

Список использованных источников

- 1 Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. -6-е изд. - М.: Высшая школа, 2007. - 559 с. - ISBN978-5-06-003834-7.
- 2 Петров, А. А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Балъян и А.Т.Трощенко. -4-е изд.-М.: Высшая школа, 1981. - 592с.
- 3 Практикум по органической химии / А.И Артеменко [и др.]. - М: Высшая школа, 2001. – 235с.
- 4 Теоретические основы органической химии К Ингольд /под редакцией И.Е Белецкой- М.: Мир, 1973. – 1054с.
- 5 Моррисон, Р. Органическая химия /Р.Моррисон, Р.Бойд – М.: Мир, 1974 – 1132с.
- 6 Потапова В.М. / Органическая химия / В.М.Потапова, С.Н Татаринчик. – М.: Химия, 1980. - 495 с.
- 7 Грандберг, И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии /И.И.Грандберг – М.: Высшая школа, 1987 – 272 с.
- 8 Губен-Вейль. Методы органической химии (Методы анализа) /Губен – Вейль. – М.: Химия, 1967 – 1032 с.
- 9 Вейганд-Хильгентаг Методы эксперимента в органической химии. / Вейганд – Хильгентаг.– М.: Химия, 1968 –944 с.
- 10 Общий практикум по органической химии /под редакцией д – ра хим. наук проф. А.Н.Коста . – М.: Мир, 1965. – 678 с.
- 11 Аверина, А.В. Лабораторный практикум по органической химии / А.В. Аверина, А.Я. Снегирева.– М.: Высшая школа, 1980 – 154 с.
- 12 Берлин, А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии / А.Я.Берлин. – М.: Химия, 1963 – 372 с.
- 13 Григорьев, А.П., Лабораторный практикум по технологии пластмасс: в двух томах / А.П. Григорьев, О.Я.Федотова. М.: Высшая школа, 1977 – т. 1,- 102 с.

14 Лабораторные работы по органической химии: учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов / под редакцией проф. О.Ф.Гинзбурга и чл. Корр. АН СССР А.А.Петрова. – М.: Высшая школа. 1982. –219 с.

15 Сборник задач по органической химии: задачник / под ред. А.П.Нечаева, - М.: Издательский комплекс МГУПП, 1997. – 286с.

16 Пособие для самоконтроля в практикуме по органической химии /под редакцией профессора Б.Н.Степаненко. – М.: Высшая школа, 1978 –271 с.

17 Федотов, А.С. Пособие к занятиям по органической химии /А.С.Федотов, – Оренбург. ГОУ, ОГУ, 1998. – 114с. ISBN 5 – 230 – 20035 – 91.

18 Федотов, А.С Практикум по органической химии / А.С. Федотов, - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2001.- 69 с. ISBN5-7410-0703-1.

19. Федотов, А.С. Лабораторный практикум по органической химии /А.С.Федотов, - Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2009. – 91 с.