

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

А.С.ФЕДОТОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом
государственного образовательного учреждения высшего профессионального
образования «Оренбургский государственный университет»

Оренбург 2008

УДК 547
ББК 24.2
Ф – 32

Рецензент

доцент, кандидат химических наук Л.А. Альметкина

Федотов А.С.

Ф-32 Лабораторный практикум по органической химии: методические указания / А. С . Федотов. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2008. – 93 с.

Методические указания написаны в соответствии с требованиями образовательной программы ГСВ. В методических указаниях к лабораторному практикуму по органической химии изложены методы и приемы работы с органическими веществами, лабораторная посуда и материалы, определение важнейших констант, качественный анализ элементного состава органических соединений и их функциональных групп.

Методические указания состоят из девятнадцати работ по синтезу органических соединений. Каждая лабораторная работа состоит из краткого теоретического изложения материала, описания опытов и заканчивается контрольными вопросами, на которые должен ответить студент.

ББК 26.17я73

© Федотов А.С., 2008
© ГОУ ОГУ, 2008

Содержание

Введение.....	6
1 Организация работы и ведение лабораторного журнала.....	7
2 Правила работы в лаборатории органической химии и меры предосторожности.....	8
3 Опасные вещества.....	10
4 Химическая посуда.....	11
4.1 Сорты стекла.....	11
4.2 Виды посуды.....	11
5 Лабораторная работа №1 Выделение и очистка органических соединений.....	16
5.1 Опыт 1. Получение чистого вещества методом перекристаллизации.....	17
5.2 Опыт 2. Кристаллизация из смешанного растворителя.....	18
5.3 Опыт 3. Сублимация /Возгонка/.....	18
5.4 Опыт 4. Экстракция /Извлечение/.....	19
5.5 Опыт 5. Извлечение гидрохинона из воды.....	19
5.6 Опыт 6. Разделение жидких смесей и очистка жидкостей. /Перегонка/.....	20
5.7 Опыт 7. Перегонка смеси при атмосферном давлении.....	21
6 Лабораторная работа №2 Определение важнейших констант органических соединений.....	22
6.1 Опыт 1. Определение температуры плавления органических веществ.....	22
6.2 Опыт 2. Определение показателя преломления.....	24
6.3 Опыт 3. Определение плотности исследуемого вещества.....	25
6.4 Опыт 4. Определение молекулярной массы.....	27
6.5 Опыт 5. Определение температуры кипения веществ.....	28
7 Лабораторная работа №3 Качественный анализ элементного состава органических соединений и обнаружение функциональных групп.....	29
7.1 Опыт 1. Определение углерода и водорода в сахаре или в вазелиновом масле.....	29
7.2 Опыт 2. Определение серы, азота, галоидов сплавлением с натрием.....	30
7.3 Опыт 3. Открытие азота и серы.....	30
7.4 Опыт 4. Открытие галоидов /Проба Бейльштейна/.....	31
7.5 Опыт 5. Открытие галоидов нитратом серебра.....	32
7.6 Опыт 6. Открытие фосфора.....	32
8 Лабораторная работа №4 Анализ органических соединений на функциональные группы.....	33
8.1 Опыт 1. Открытие кратных углерод-углеродных связей.....	33
8.2 Опыт 2. Открытие ароматических систем.....	34
8.3 Опыт 3. Открытие гидроксильных групп.....	34
8.4 Опыт 4. Открытие фенольного гидроксила.....	35
8.5 Опыт 5. Открытие карбоксильной группы.....	35
8.6 Опыт 6. Открытие карбонильной группы в альдегидах и кетонах.....	36
9 Лабораторная работа №5 Галогенирование.....	37

9.1	Опыт 1. Получение бромистого бутила.....	37
9.2	Опыт 2. Получение йодоформа.....	38
9.3	Опыт 3. Получение хлористого этила.....	39
9.4	Опыт 4. Получение бромбензола.....	40
9.5	Опыт 5. Бромирование толуола.....	41
10	Лабораторная работа №6	
	Ароматические углеводороды и их производные.....	42
10.1	Опыт 1. Проба на ароматическую структуру.....	43
10.2	Опыт 2. Нитрование ароматических углеводородов.....	43
10.3	Опыт 3. Получение орто- и пара-нитротолуола.....	44
10.4	Опыт 4. Получение стирола.....	45
10.5	Опыт 5. Окисление ароматических углеводородов.....	45
11	Лабораторная работа №7	
	Спирты (Алкоголи).....	46
11.1	Опыт 1. Обнаружение присутствия воды в спирте и обезвоживание его.....	47
11.2	Опыт 2. Получение и гидролиз алкоголятов.....	47
11.3	Опыт 3. Окисление спиртов.....	48
11.4	Опыт 4. Получение глицерата меди.....	49
11.5	Опыт 5. Дегидратация глицерина.....	49
12	Лабораторная работа №8	
	Альдегиды и кетоны.....	50
12.1	Опыт 1. Получение ацетальдегида.....	51
12.2	Опыт 2. Полимеризация формальдегида.....	51
12.3	Опыт 3. Конденсация альдегидов с гидразином.....	52
12.4	Опыт 4. Получение пенопласта - мипора.....	52
12.5	Опыт 5. Получение ацетона.....	53
13	Лабораторная работа №9	
	Карбоновые кислоты.....	54
13.1	Опыт 1. Растворимость карбоновых кислот в воде и щелочи.....	55
13.2	Опыт 2. Определение неопределенности жирных кислот, входящих в состав олифы.....	56
13.3	Опыт 3. Получение метакриловой кислоты.....	56
13.4	Опыт 4. Получение изоамилацетата.....	57
14	Лабораторная работа №10	
	Фенолы.....	58
14.1	Опыт 1. Растворимость фенола в воде и щелочах.....	58
14.2	Опыт 2. Взаимодействие фенола с бромной водой.....	59
14.3	Опыт 3. Взаимодействие фенолов с хлорным железом.....	59
14.4	Опыт 4. Получение резорциноформальдегидной смолы.....	60
15	Лабораторная работа №11	
	Гетероциклические соединения	61
15.1	Опыт 1. Получение фурфурола.....	62
15.2	Опыт 2. Качественные реакции на фурфурол.....	62
15.3	Опыт 3. Совместное получение фурфурилиденацетона и дифурфурилиденацетона.....	63

16	Лабораторная работа №12	
	Алкилирование.....	64
16.1	Опыт 1. Получение диэтилового эфира.....	65
16.2	Опыт 2. Получение дибутилового эфира.....	66
16.3	Опыт 3. Получение изопропилтолуолов (цимолов).....	67
17	Лабораторная работа №13	
	Реакции окисления.....	68
17.1	Опыт 1. Получение бензойной кислоты из толуола.....	68
17.2	Опыт 2. Получение ацетона.....	69
17.3	Опыт 3. Синтез хинона.....	70
18	Лабораторная работа №14	
	Ацилирование.....	71
18.1	Опыт 1. Получение изоамилацетата.....	71
18.2	Опыт 2. Получение аспирина.....	72
18.3	Опыт 3. Получение ацетанилида.....	72
18.4	Опыт 4. Получение метилметакрилата.....	73
18.5	Опыт 5. Получение дибутилового эфира щавелевой кислоты.....	73
19	Лабораторная работа №15	
	Реакция полимеризации.....	75
19.1	Опыт 1. Деполимеризация и полимеризация стирола.....	76
19.2	Опыт 2. Получение метилметакрилата из полиметилметакрилата.....	77
19.3	Опыт 3. Получение полиметилметакрилата.....	77
20	Лабораторная работа №16	
	Поликонденсация.....	78
20.1	Опыт 1. Получение глифталевой кислоты.....	79
20.2	Опыт 2. Получение новолочной смолы.....	80
20.3	Опыт 3. Получение феноло–формальдегидной смолы–резита.....	81
21	Лабораторная работа №17	
	Сульфирование.....	82
21.1	Опыт 1. Получение сульфаниловой кислоты.....	84
21.2	Опыт 2. Получение п-толуолсульфоокислоты.....	85
22	Лабораторная работа №18	
	Мыла.....	86
22.1	Опыт 1. Получение хозяйственного мыла.....	86
22.2	Опыт 2. Растворимость и обменные реакции.....	87
22.3	Опыт 3. Гидролиз мыла.....	87
22.4	Опыт 4. Эмульгирующие и моющие свойства мыла.....	87
23	Лабораторная работа №19	
	Гетероциклические соединения.....	89
23.1	Опыт 1. Получение фурфурола.....	90
23.2	Опыт 2. Качественные реакции на фурфурол.....	91
23.2.1	Опыт 2.1. Окисление фурфурола.....	91
23.2.2	Опыт 2.2. Реакция с фуксинсернистой кислотой.....	91
23.2.3	Опыт 2.3. Получение фенилгидразина фурфурола.....	91
	Список использованных источников.....	93

Введение

Данные методические указания предназначены для выполнения лабораторных работ по курсу органической химии. Его основной задачей является ознакомление студентов на опыте с общими и характерными реакциями различных классов органических веществ, а также с их индивидуальными особенностями.

Методическое 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.

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 реакции.

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 75-100 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.

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 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.

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).

Ацетилен, четыреххлористый углерод, хлороформ, метилбромид, тетрахлоран, ароматические галоидопроизводные обладают наркотическим действием. Первая помощь: свежий воздух, кислород, искусственное дыхание. При попадании на кожу ароматических галоидопроизводных 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.

Фонолы 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 и 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 (смотрите рисунок 1).



Рисунок 1 – Прибор для проведения синтезов: трехгорлая колба с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой

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).



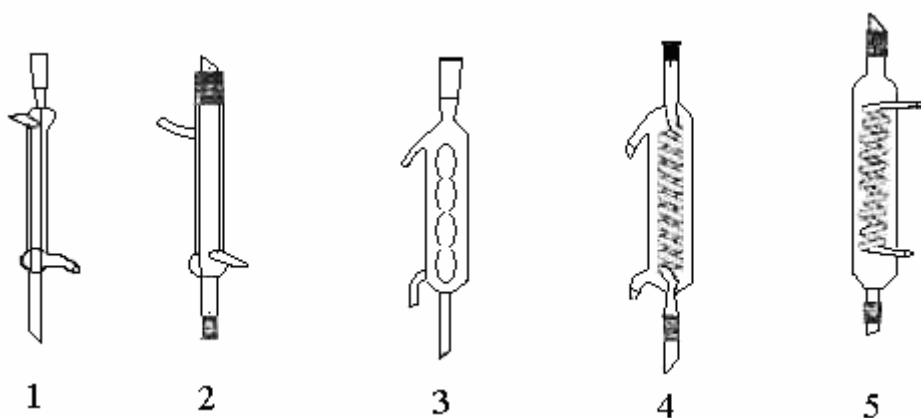
1) Колба Вюрца

2) Колба Кляйзена

Рисунок 2

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. Для соединения холодильника с приемником используют алонжи. Для работы под вакуумом применяют алонжи с боковым отводом. На рисунке 3 представлены холодильники, на рисунке 4 - алонжи.



1 – воздушный; 2 – Либиха; 3 – обратный шаровой; 4 – обратный с охлаждаемой спиралью; 5 – обратный с неохлаждаемой спиралью.

Рисунок 3 – Холодильники

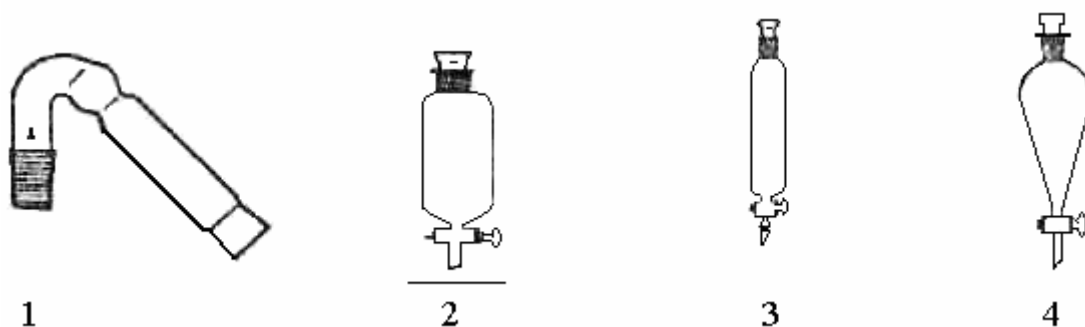


1) Обычный

2) С боковым отростком

Рисунок 4 – Алонжи

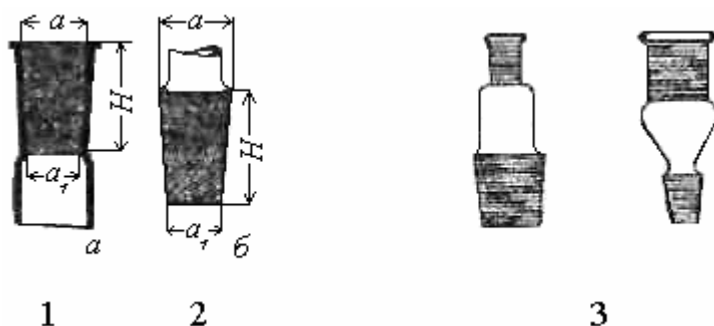
Хлоркальциевые трубки. Для предохранения содержимого приборов от доступа влаги из воздуха применяют трубки, заполненные хлористым кальцием или другим веществом, поглощающим водяной пар. Хлоркальциевая трубка изображена на рисунке 5 [1]. Капельные и делительные воронки. Для приливания жидкости к реакционной смеси служат капельные воронки - цилиндрические рисунок 5 [2], шарообразные рисунок 5 [3]. Воронки такой же формы, но с более короткими трубками, изготовленные из толстого стекла, применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и для экстракции. Они называются делительными воронками (см. рисунки 4, 5).



1 – хлоркальцевая трубка; 2 – капельная воронка цилиндрическая; 3 – делительная воронка цилиндрическая; 4 – делительная воронка шарообразная.

Рисунок 5

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 (рисунок 6), 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 6).



1 – Муфта нормального шлифа; 2 – Керн нормального шлифа;
3 – Переходы.

Рисунок 6 – Нормальный конусный шлиф и 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 керн 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 7.



Рисунок 7 – Виды мешалок и затворов

Рисунок 8 – Дефлегматор

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 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 перегонок из обычной перегонной колбы. Очень удобны в работе дефлегматоры на шлифах. Один из видов дефлегматоров представлен на рисунке 8.

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 выкристаллизовывается 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 должно обладать максимальной растворимостью в избранном растворителе при температуре его кипения и минимальной – при 20 °С или 0 °С. Растворитель 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 трудно растворимых 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 по 0,1 - 0,2 г вещества, прибавляют по 0,5 - 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) - перевод вещества в газовую фазу без его расплавления; при конденсации такого пара образуется твердая фаза (минуя жидкую фазу).

Для очистки органических соединений возгонка удобна в том случае, когда возгоняется лишь основной продукт, а примеси не возгоняются. Возгонка применяется для очистки хинонов, многоядерных углеводов и некоторых других соединений. 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 Опыт 1. Получение чистого вещества методом перекристаллизации

Реактивы и оборудование:

Салициловая, бензойная или щавелевая кислота /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 до 50 - 80 °С, прибавляют 0,1 - 0,2 г активированного угля и кипятят 5 - 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 30 - 40 минут в сушильном шкафу, предварительно нагретом до 50 - 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 - 155-156 °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.

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 /12 - 15 мл/ до появления слабой мутности, 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 остыть, 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. 100 - 150 мл; водяная баня - 1 шт.; электроплитка закрытого типа - 1 шт.; колбы ёмк. 50 - 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 3-4 раза. После чего воронку поворачивают пробкой вверх и ставят её в кольцо штатива на 5 - 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 до суха 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 технохимических 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 достижения 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/ - 40 - 50 мл; термометр с диапазоном температур от 0 °С до 380 °С - 1 шт.; колба Вюрца емк. 100 - 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 - помещают 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 помещают 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.

5 При 15 °С растворимость щавелевой кислоты 9,5 г. Чему равна массовая доля щавелевой кислоты в этом растворе в процентах?

6 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? Какой объем 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 её 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 °С. Для определения температуры плавления используют чистое, сухое,

измельченное в порошок вещество. Температуру плавления вещества определяют в приборе для определения температуры плавления (см. рисунок 9). 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.

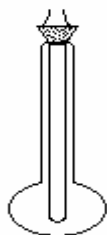


Рисунок 9 – Прибор для определения температуры плавления

Реактивы и оборудование:

Ацетанилид или салициловая кислота, подойдет и бензойная кислота; капилляр диаметром 0,8 - 1,0 мм - 3 шт.; колба-нагреватель или спиртовка - 1 шт.; прибор для определения температуры плавления - 1 шт.

Вещество, температуру плавления которого надо определить помещают в капилляр, запаиванный с одного конца. Капилляр изготавливают из не тугоплавкой стеклянной трубки диаметром 5 - 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 0,8 - 1,0 мм. Затем его разрезают напильником на кусочки длиной 40 - 50 мм, следя затем, чтобы линия отреза была ровной, затем полученные короткие капилляры запаивают с одного конца на спиртовке. Открытым концом капилляра забирают небольшое количество порошкообразного перекристаллизованного вещества и затем осторожным постукиванием перемещают его в запаиванный конец и уплотняют. Для этого капилляр с веществом несколько раз бросают запаиванным концом вниз в стеклянную трубку длиной 90 - 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 3 - 5 мм.

Капилляр с веществом с помощью резинового колечка укрепляют на термометре так, чтобы столбик вещества находился на уровне центра ртутного резервуара термометра. Прибор нагревают на спиртовке сначала быстро, а когда показания термометра достигнут 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 столб вещества начинает заметно сниматься и мокнуть, спиртовку убирают. Началом плавления считают появление первой жидкой капли в капле жидкости в капилляре, а окончанием - исчезновение последних кристалликов. Полученную температуру плавления записать в тетрадь и сравнить 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 используют также определение показателя преломления n при помощи рефрактометров.

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_{20}^D .

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

$$n_t = n_{20} + (20 - t) \cdot 0,0002 \quad (1)$$

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 - 0,5 - 0,1 мл; дистиллированная вода-0,5 - 0,1 мл; эфир - 0,5 - 1,0 мл; рефрактометр - 1 шт.; стеклянная палочка - 1 шт.; вата.

Перед началом работы устанавливается нулевая точка прибора. Для этого 2 - 3 капли 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 1 - 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/ - по 10 - 20 мл; пикнометр ёмк. 1 - 2 мл; водяная баня 1 шт.; штатив с лапками. 1 и 2шт.; дистиллированная вода - 50 мл; фильтровальная бумага; стаканчик - 1 шт.

Плотность жидких органических веществ определяют при помощи пикнометра ёмкостью 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 10 - 15 мин и, охладив воду до 20 °С, наполняют ею 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 10).

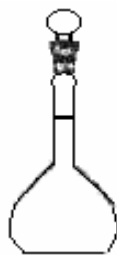


Рисунок 10 – Пикнометр с меткой для жидкостей

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:

$$N \text{ /водное число/} = P - P_0,$$

где P – вес пикнометра, наполненного дистиллированной водой;

P_0 - вес пустого пикнометра.

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

$$d_4^{20} = \frac{G - G_0}{V_t} + 0,0012, \quad (2)$$

где G – вес пикнометра с исследуемым веществом, г;

G_0 – вес пустого пикнометра на воздухе, г;

V_t – водное число;

0,0012 – плотность воздуха.

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 растворителя 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 плавления 1 шт.; штатив с лапкой 1 шт.

В короткую чистую, сухую, тарированную пробирку на аналитических весах отвешивают 30 - 50 мг бензойной кислоты и 0,4 - 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:

$$M = \frac{40 \cdot 1000 \cdot m}{m_k \cdot (t_{пл} - t_{см})}, \quad (3)$$

где m – навеска исследуемого вещества;

$t_{пл}$ – температура плавления чистой камфоры;

$t_{см}$ – температура плавления смеси;

m_k – навеска камфоры;

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 - 20 - 40 мл; прибор для перегонки (см пункт 5.7.) - 1 шт.; колбонагреватель - 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

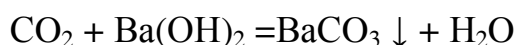
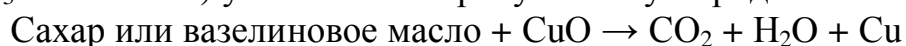
Качественный анализ позволяет установить, какие элементы входят в состав исследуемого органического вещества. Непременной составной частью молекулы любого органического вещества является углерод. Помимо углерода в состав органического вещества входит водород и в ряде случаев кислород, азот, сера, галогены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

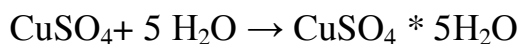
7.1 Опыт 1. Определение углерода и водорода в сахаре или в вазелиновом масле

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 3 - 4 части 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 - 3 - 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, до 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 с плавлением 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

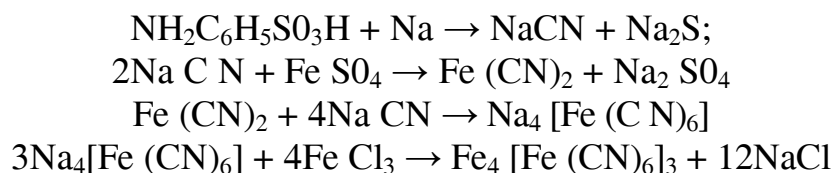
ОСТОРОЖНО! Нитропарафины, органические азиды, диазоэфиры и некоторые алифатические полигалогениды реагируют со взрывом! Реакцию проводить в закрытом вытяжном шкафу и в защитных очках!

Реактивы и оборудование:

Сульфаниловая кислота - 0,05 г; металлический натрий - 0,05 г; дистиллированная вода - 5 мл; сульфат железа двухвалентного; хлорное железо; 10 % соляная кислота; нитропруссид натрия; или 10 % 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 3 - 4 мм или с пшеничное зерно.** После этого натрий расплавляют на остром пламени спиртовки, чтобы капли расплавленного металла попадали на сульфаниловую кислоту. После полного расплавления натрия 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!/. Пробирка растрескивается и сплав растворяется в воде. Водный раствор сплава фильтруют и фильтрат поровну разливают в три пробирки. К фильтрату первой**

пробирки прибавляют 2-3 капли 10 % раствора сульфата железа двухвалентного и 2 - 3 капли 10 % раствора хлорного железа. Среда раствора должна быть щелочная /лакмусовая бумага/, если нет, то добавляют 3 - 4 капли щелочи. Раствор доводят до кипения и кипятят в течение 1 минуты, затем охлаждают до комнатной температуры, подкисляют соляной кислотой (6 - 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 1мг.

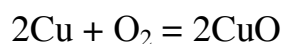
К фильтрату второй пробирки добавляют 2 - 3 капли раствора нитропруссиды натрия. Появление красно-фиолетового или ярко-фиолетового окрашивания указывает на присутствие серы:



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

7.4 Опыт 4. Открытие галогенов /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.



Органическое вещество, содержащее хлор, бром, йод + $\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2$ + другие вещества.

Реактивы и оборудование:

Полихлорвиниловая пленка; проволока из красной меди; спиртовка - 1 шт.

Толстую, красную медную проволоку ($D \approx 3$ мм) прокалывают в пламени спиртовки до прекращения окрашивания пламени. По охлаждении проволоки

на острый конец её помещают небольшой кусочек полихлорвиниловой пленки и вносят её в край несветящегося пламени спиртовки. Если в соединении присутствует галоид, пламя окрашивается в зеленый, голубовато-зеленый или сине-зеленый цвет. Напишите уравнение 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 галоиды можно считать ориентировочной. Существуют более специфические методы определения галоидов, а именно при помощи нитрата серебра.

7.5 Опыт 5. Открытие галоидов нитратом серебра

Реактивы и оборудование:

Полихлорвиниловая пленка или полихлорвиниловая крошка 2,0 г; 10 % - ный раствор нитрата серебра - 2,0 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.

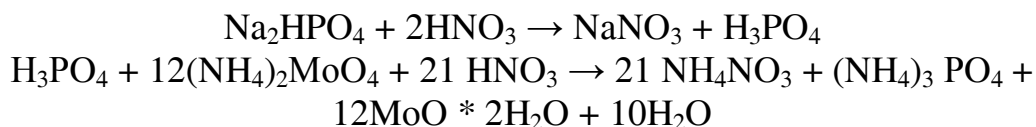
Реактивы и оборудование :

Метилфосфат или глицерофосфорная кислота - 0,5 мл; 10 % - ный раствор нитрата серебра 1 - 2 мл; молибдат аммония – 2 - 3 мл; нитрат аммония - 0,5 - 1,0 г; азотная кислота концентрированная – 1 - 2 мл; пробирки - 2; пробиркодержатель - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.

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

В другую пробирку помещают 2-3 капли 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 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 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 2 - 3 капли октена или стирола. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают. Что происходит? Напишите схему реакции. Во вторую пробирку наливают октен или стирол, добавляют 5-7 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; нитрирующая смесь /концентрированные кислоты азотная и серная в соотношении 1:1 - 3 мл; хлороформ - 2 мл; безводный хлористый алюминий - 0,5 - 0,8 г; пробирка - 1 шт.; колба ёмк. 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 нитрирующей смеси **/Осторожно! Концентрированные кислоты!/. Затем под тягой смесь нагревают 5 мин. на водяной бане при 45 - 50°C и выливают в холодную воду. (Температура воды от 2 °C до 3 °C). 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 зависимости 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; конц. 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 5 - 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 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.

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 5 - 7 капель раствора хлорного железа, 5 - 7 капель раствора хлорида кобальта, 5 - 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 - 1 - 2 мл; 2 М раствор едкого натра - 1-2 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 свеже-приготовленного раствора нитрата серебра и добавляют 1,0 мл раствора едкого натра. Полученный осадок окиси серебра растворяют в 25 % - ный растворе аммиака, добавляя последний по каплям и при встряхивании пробирки. Затем добавляют 3-4 капли 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 **НЕМЕДЛЕННО ПОСЛЕ РЕАКЦИИ** вылить в соляную кислоту (отходы серебра), а посуду промыть водой, т.к. при стоянии образуется чрезвычайно взрывчатое гремучее 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 - 5 - 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 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 ёмк. 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 2 - 3 капли 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

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,

гапогеноводороды, хлористый сульфурил (SO_2Cl_2) хлористый тионил (SOCl_2) и др.

Условия реакции галогенирования:

Галогенирование алканов протекает под воздействием УФ-лучей или при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ и выше. Замещение атомов водорода на галоген в алканах протекает последовательно.

Галогенирование ароматических соединений также протекает по двум направлениям:

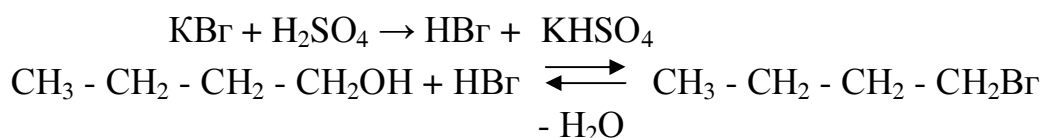
- а) введение галогена в бензольное кольцо;
- б) введение галогена в боковую цепь.

В присутствии в качестве катализатора железа, хлорида алюминия, хлорного железа и др. без нагревания галогенирование идет 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, холодоагенты и т.д.

9.1 Опыт 1. Получение бромистого бутила

Реакция образования бромистого бутила из н-бутанола и бромистого калия в присутствии концентрированной серной кислоты протекает по схеме:



Реактивы и оборудование:

н - бутиловый спирт - 40 мл (37 г); бромистый калий - 75 г; концентрированная серная кислота - 50 мл; бисульфит натрия - 1,0 г; 10 % раствор бикарбоната натрия - 5-6 мл; хлористый кальций; круглодонная колба ёмк. 300 - 400 мл 1 шт.; воронка - 1 шт.; обратный холодильник - 1 шт.; делительная воронка - 2 шт.; спиртовка - 1 шт.; алонж - 1 шт.; колба плоскодонная - 1 шт.; штатив с лапкой - 1 шт.

В круглодонную колбу наливают 70 мл дистиллированной воды, бромистый калий виде порошка и бутиловый спирт. Присоединяют обратный холодильник и при помощи воронки, небольшими порциями (6 - 7 мл) прибавляют концентрированную серную кислоту. В колбу помещают 3 - 4 кусочка керамики и постепенно нагревают до кипения в течение 2-х часов, предварительно закрепив колбу в штативе. Затем обратный холодильник заменяют прямоточным холодильником и, усилив нагревание быстро отгоняют бромистый бутил.

Сырой продукт содержит примеси воды, бутанола, следы брома и бутилена. Его промывают в делительной воронке водой, содержащей

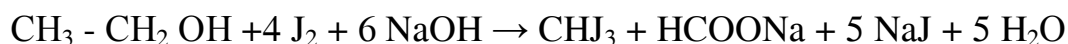
бисульфит натрия, затем отделяют водный слой, переносят бромистый бутил в сухую делительную воронку. Продукт промывают равным объемом холодной концентрированной серной кислоты. **/Осторожно! Концентрированная кислота!/.**

Кислоту отделяют, а целевой продукт последовательно промывают дистиллированной водой, раствором бикарбоната натрия. Затем ещё раз водой и сушат хлористым кальцием. После этого бромистый бутил перегоняют и собирают фракцию, выкипающую в интервале температур от 98 °С до 103 °С.

Написать схему реакции и вычислить выход бромистого бутила в процентах от теоретического.

9.2 Опыт 2. Получение йодоформа

Йодоформ получают взаимодействием этилового спирта с иодом. Реакция протекает при температуре от 60 °С до 70 °С, в щелочной среде:



Реактивы и оборудование:

Этиловый спирт - ректификат - 5,0 г (6,0 мл); йод - кристаллический - 5,0 г; 10 % - ный раствор щелочи; колба ёмк. 100 мл - 1 шт.; водяная баня - 1 шт.; электроплитка закрытого типа - 1 шт.; фильтровальная бумага.

В колбу наливают 6 мл спирта, 5,0 г измельченного йода, содержимое колбы встряхивают. Затем добавляют 50 мл дистиллированной воды. Растворившийся в спирте йод при добавлении воды выпадает в осадок, затем колбу помещают в водяную баню, нагретую до 60 - 70 °С и, при встряхивании добавляют по каплям раствор щелочи до исчезновения кристаллов йода. Этот процесс протекает очень быстро. Раствор охлаждают до комнатной температуры, при этом сразу же выпадают кристаллы йодоформа светло-желтого цвета. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают отжимая между листами фильтровальной бумаги. Очистку йодоформа проводят методом перекристаллизации путем добавления небольших количеств спирта или ацетона. Температура плавления 119 °С. Определите выход полученного продукта в процентах от теоретического, считая на взятый в реакцию йод.

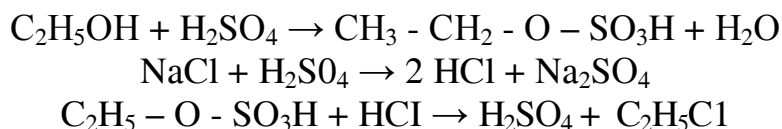
Йодоформ нашел применение для доказательства строения органических соединений, количественного определения ацетона, спирта, молочной кислоты, метилкетонов, винилпирролидона и др., а также в медицине, в качестве антисептика.

9.3 Опыт 3. Получение хлористого этила

Хлористый этил представляет собой бесцветную, летучую жидкость с резким эфирным запахом и сладким вкусом, с температурой кипения 12,27 °С.

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 пробкой и газоотводной трубкой - 1 шт.; штатив с лапкой - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.

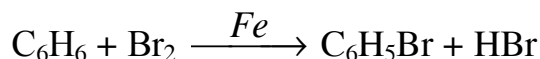
Внимание! Работу проводить в вытяжном шкафу!

В пробирку налейте 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.

Напишите уравнения реакций получения хлористого этила и сделайте вывод на основании опыта.

9.4 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 - 22 мл; железные опилки - 0,5 г; бром - 10 мл; едкий натр - (10 % - ный раствор); 2-х горлая колба ёмк. 200 - 250 мл; делительная воронка - 1 шт.; водяной холодильник - 1 шт.; капельная воронка - 1 шт.; изогнутая стеклянная трубка - 1 шт.; термометр - 1 шт.; алонж - 1 шт.; приемник - 1 шт.; перегонная колба, хлористый кальций, этанол.

В двухгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратном холодильником, к которому присоединена изогнутая стеклянная трубка, конец

которой опущен в колбу с дистиллированной водой, но находится выше уровня воды в противном случае вода будет втягиваться в колбу), помещают железные опилки и добавляют бензол. Затем по каплям, при встряхивании, прибавляют бром через капельную воронку. **/Осторожно! Яд! Работать в вытяжном шкафу!/.**

Обычно реакция начинается не сразу, поэтому большое количество брома сразу приливать не следует. Как только начнется выделение бромистого водорода, приливают остальное количество брома с такой скоростью, чтобы реакция не была слишком бурной. Затем колбу нагревают в течение 10-15 мин. на водяной бане, нагретой до 80 °С. Полученный продукт переносят в делительную воронку, промывают дистиллированной водой, раствором едкого натра, затем водой. Переливают в сухую колбу, сушат хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию от 154 °С до 160 °С. Фракции, кипящие в пределах от 140 °С до 170 °С, перегоняют вторично.

Рассчитать выход продукта от теоретического, определить показатель преломления, который должен равным 1,5604.

9.5 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 %) в четыреххлористом углероде. Содержимое пробирки встряхивают в течение 8-10 минут (не держите на ярком свете!). Произошло ли изменение цвета? Добавьте в пробирку щепотку железных опилок и смесь встряхивайте в течение 5 - 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 н-бутилбромида со следующими реагентами: NH_3 , NaCN , $\text{C}_5\text{H}_5\text{ONa}$, CH_3COOAg .
- 4 Какие виды изомерии существуют для галогенопроизводных?
- 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?

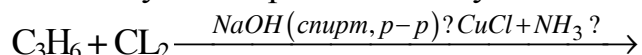
9 Сколько нужно взять этилового спирта и бромистого калия, чтобы получить 40 г. бромистого этила, если его выход по отношению к бромистому калию составляет 80 %?

10 Какими реагентами нужно подействовать, чтобы получить указанные продукты?



11 Напишите структурные формулы: 3 - Br - 4 - метилпентена - 1; 2, 4-дихлор-5 - метилгексана.

12 Какие соединения получают при действии указанных реагентов:

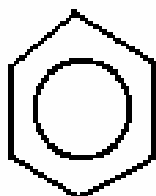


13 Какие побочные процессы имеют место при получении хлористого этила?

10 Лабораторная работа №6

Ароматические углеводороды и их производные

Карбоциклические соединения, молекулы которых содержат одно и более бензольных ядер, называются ароматическими. Их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. 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 $1,39 \overset{\circ}{\text{Å}}$, в то время как длина простой связи в алканах равна $1,54 \overset{\circ}{\text{Å}}$, кратной связи в алкенах - $1,34 \overset{\circ}{\text{Å}}$, из этого следует, что связи между углеродными атомами в бензоле не являются ни кратными, ни простыми, ни средним арифметическим 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 $6p$ - электронов симметрично делокализованы с участием p -орбиталей всех шести атомов углерода. Атомы углерода равноценны по своему значению. Этим и

объясняется устойчивостью 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.

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

10.1 Опыт 1. Проба на ароматическую структуру

Хлороформ - 1 мл; толуол - 7 - 8 капель; безводный хлорид алюминия - 0,25 г; пробирка - 1 шт.

В сухую чистую пробирку помещают 5 - 6 капель сухого хлороформа, 7 - 8 капель толуола и щепотку безводного хлорида алюминия. Содержимое пробирки интенсивно встряхивают 6 - 8 раз и ставят в штатив для пробирок. В течение 1 - 2 минут появляется окраска самых разнообразных оттенков, которая в дальнейшем переходит в коричневое окрашивание.

10.2 Опыт 2. Нитрование ароматических углеводородов

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

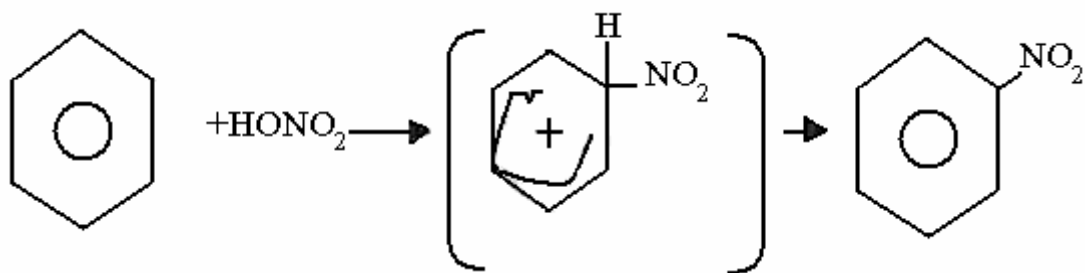
Ароматическими нитросоединениями называют производные углеводородов, содержащие бензольное кольцо и нитрогруппу в ядре или боковой цепи. Это жидкие или твердые вещества со специфическим запахом горького миндаля. Они хорошо растворимы в неполярных растворителях и нерастворимы в полярных (вода, щелочи, 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 (нитрирующая 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 производстве красителей, применяются как взрывчатые вещества, растворители, пахучие вещества, окислители и др. Все они ядовиты.

10.3 Опыт 3. Получение орто- и пара-нитротолуола

Реактивы и оборудование:

Толуол - 15,5 мл; концентрированная азотная кислота 13,0 мл; концентрированная серная кислота - 13,0 мл; хлористый кальций; колба плоскодонная с широким горлом ёмк. 200 мл - 1 шт.; делительная воронка - 2 шт.; термометр - 1 шт.; стакан ёмк. 200 мл - 1 шт.; холодильник - 1 шт.; водяная баня - 1 шт.; электроплитка с закрытой спиралью - 1 шт.; простая воронка - 1 шт.; алонж - 1 шт.; колба Энглера ёмк. 100 мл - 1 шт. приемник - 1 шт.

Осторожно! Концентрированные кислоты! Опыт проводить в вытяжном шкафу!

В широкогорлую колбу осторожно наливают концентрированную азотную кислоту и к ней небольшими порциями, при встряхивании колбы, приливают концентрированную серную кислоту, поддерживая температуру не выше от 50 °С до 60 °С. После того, как весь объем кислоты будет прилит, колбу охлаждают до комнатной температуры. К охлажденной смеси малыми порциями добавляют толуол, после приливания каждой порции содержимое колбы встряхивают, следя за тем, чтобы температура смеси не превышала от 55 °С до 60 °С. При превышении этого интервала температур колбу охлаждают. После того, как весь толуол будет прилит, смесь нагревают на водяной бане нагретой до 60 °С и через каждые 1 - 2 мин встряхивают содержимое колбы. После окончания нагревания реакционную смесь переливают в делительную воронку, отделяют нижний кислотный слой, верхний слой промывают 3-4 раза 60 - 70 мл дистиллированной воды. Органический слой сушат прокаленным хлористым кальцием и переносят в колбу Энглера. Колбу соединяют при помощи корковой пробки с холодильником и отгоняют непрореагировавший

толуол температура кипения толуола - 110,6 °С. Остаток после перегонки переносят в стакан и охлаждают смесью снега с солью, или помещают в морозильную камеру на 2 - 3 часа.

Выделившиеся кристаллы пара-нитротолуола отфильтровывают, сушат между листами фильтровальной бумаги и определяют температуру плавления **/Осторожно! Яд! Окисляет гемоглобин крови!/.** Фильтрат перегоняют и отбирают фракцию кипящую в интервале температур от 216 °С до 222 °С, которая состоит в основном из орто-нитротолуола.

10.4 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 - 15 - 20 г; круглодонная колба ёмк. 50 мл с газоотводной трубкой - 1 шт.; штатив с лапкой - 1 шт.; спиртовка - 1 шт.; стакан ёмк. 250 мл - 1 шт.; колба-приемник - 1 шт.

В колбу с газоотводной трубкой помещают полистирол, измельченный до размера небольших кусочков. Колбу укрепляют в штативе и умеренно нагревают на пламени спиртовки.

Полистирол постепенно размягчается и затем разлагается. Пары стирола конденсируются в газоотводной трубке, конденсат поступает в колбу-приёмник, охлаждаемую водой. Опыт проводят не до полного разложения полистирола, в противном случае продукт будет сильно загрязнен другими веществами. Отгон переносят в пробирку с газоотводной трубкой, укрепляют её в штативе и снова осторожно нагревают, собирая фракцию, кипящую при 140 - 145 °С.

Полученный стирол бесцветен, имеет специфический запах. Его используют для определения двойных связей и для реакций полимеризации. Напишите схему реакции и определите выход стирола в процентах от массы исходного полистирола.

10.5 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 углеводов?
- 5 Каковы основные химические свойства ароматических углеводов?
- 6 Как распознать бензол, гексан и гексен по их химическим свойствам?
- 7 Дополните схему следующих превращений, укажите формулы промежуточных и конечного продуктов реакции.
- 8 Приведите схему распределения электронной плотности в нитробензоле. Как влияет введение нитрогруппы на электронную плотность в бензольном кольце?

11 Лабораторная работа №7

Спирты (Алкоголи)

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

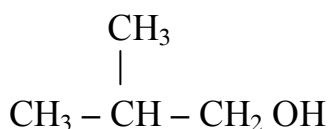
В зависимости от строения радикала, количества гидроксильных групп и их положения спирты делятся: на предельные, непредельные, ароматические и циклические; одно- и многоатомные; первичные, вторичные и третичные.

а) Предельные одноатомные спирты.

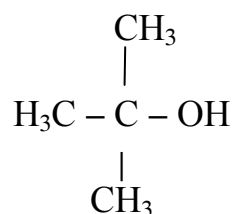
Предельные одноатомные спирты образуют гомологический ряд с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$.

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.

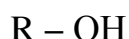


2 – метил – 1– пропанол



2 – метил – 2 – пропанол

Спирты способны к реакциям диссоциаций, благодаря наличию гидроксильной группы:



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

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

11.1 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 2-3 мл; безводный сульфат меди 1-2 г; пробирка – 1.

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.

11.2 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 алкоголят и выделяется водород.

В отличие от спиртов алкоголяты - 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.

В сухую, чистую пробирку помещают кусочек (с пшеничное зерно) свеженарезанного, 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 1 - 2 мл дистиллированной воды и 2 - 3 капли 1 %-ного раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

11.3 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; пробиркодержатель - 1.

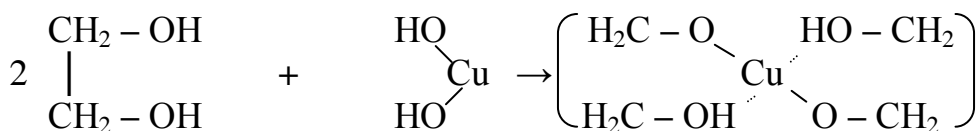
В пробирку наливают этиловый спирт и к нему прибавляют хромовую смесь. Содержимое пробирки осторожно нагревают до изменения окраски на синевадозеленую. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

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 других областях народного хозяйства.

Двух- и трехатомные спирты (гликоли, глицерины). Общая формула гликолей $C_nH_{2n}(OH)_2$, глицеринов $C_nH_{2n-1}(OH)_3$. По юпаковской номенклатуре 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 гидрокислыми 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:



11.4 Опыт 4. Получение глицерата меди

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

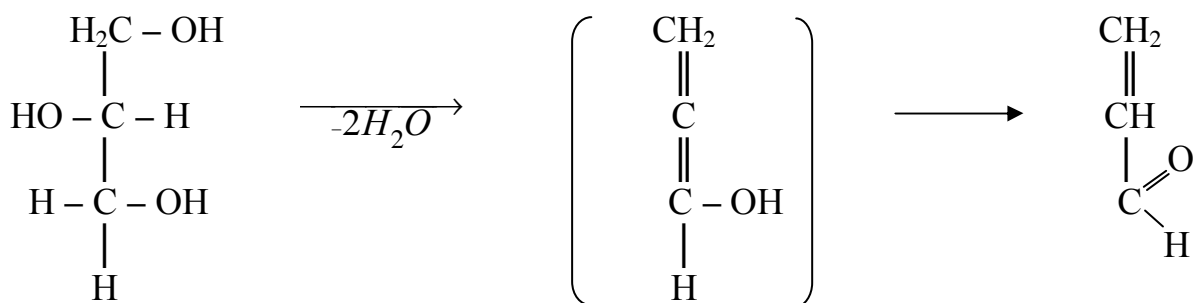
Реактивы и оборудование:

Глицерин; 5 % -ный раствор едкого натра; 5 % -ный раствор сульфата меди 1-2 мл; пробирка - 1.

В сухую, чистую пробирку наливают 5 % -ный раствор сульфата меди, 5 % -ный раствор едкого натра и 5-7 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.

11.5 Опыт 5. Дегидратация глицерина

При сильном нагревании глицерина с водоотнимающими соединениями 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; кислый сернокислый натрий или калий - 1 г; 3 %-ный водный раствор перманганата калия 2-3 мл; газоотводная трубка - 1; спиртовка - 1; пробирка - 1.

ВНИМАНИЕ! РАБОТУ ПРОВОДИТЬ В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ!

В сухую, чистую пробирку помещают кислый сернокислый калий или натрий и наливают 5-6 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 и упражнения

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? Напишите схемы уравнения реакции.

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 $\xrightarrow{?}$ уксусный альдегид $\xrightarrow{?}$ этанол $\xrightarrow{?}$ ацетат

9 Напишите схему реакции, по которой можно различить спирты:

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$; $\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$

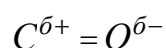
12 Лабораторная работа №8

Альдегиды и кетоны

Альдегиды - это соединения общей формулы $\text{R} - \text{COH}$, кетоны - соединения общей формулы R-CO-R_1 , где группы R и R^1 могут быть алифатическими или ароматическими, циклическими.

Название альдегидов 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 состоит из одной простой сигма-связи и одной пи-связи. Вследствие большого сродства к электрону атома кислорода, чем у 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 реагировать 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.

12.1 Опыт 1. Получение ацетальдегида

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

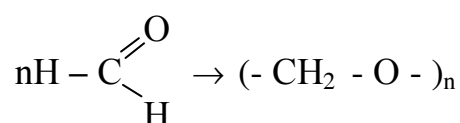
Реактивы и оборудование:

Этанол 0,5-1 мл; медная толстая проволочка длиной 5 - 6 см или спираль - 1; спиртовка - 1; корковая пробка - 1; пробирка - 1.

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.

12.2 Опыт 2. 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) 4-6 мл; фарфоровые чашки или тигли - 2; водяная баня (стакан емк.200 мл) - 1; электроплитка - 1; концентрированная серная кислота - 1 мл; конусообразная воронка - 1; фильтр (синяя лента) - 1.

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 встряхивании выпадает осадок. Через 10 - 15 минут раствор с осадком фильтруют, промывают 0,5 мл дистиллированной водой, отжимают и сушат между листочками фильтровальной бумаги, затем взвешивают.

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

12.3 Опыт 3. 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.

Получаемые 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.

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

Напишите уравнение реакции конденсации гидразина с салициловым альдегидом.

12.4 Опыт 4. 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:

Мочевина (карбамид) - 3,0 г; формалин (36 - 40 %-ный раствор формальдегида) - 7,2; едкий натрий 10 %-ный водный раствор; фосфорная кислота (плотн. 1,81 г/мл) - 4,5 г; глицерин - 0,25 г; натриевая соль сульфонафтенных кислот - 0,4г; резорцин - 0,5 г; углекислый аммоний - 0,5; химический стакан (водяная баня) емк. 1,0 л; фарфоровый тигель - 1; термометр до 100 °С - 1; пробирка (190х22) - 1.

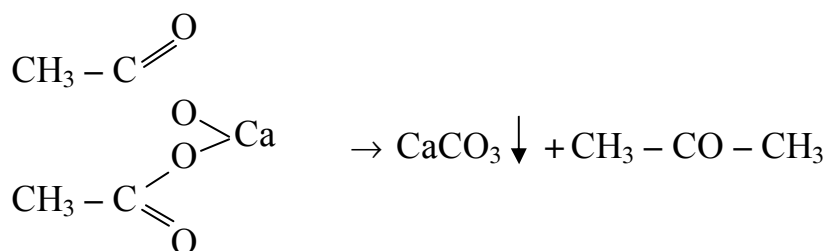
В пробирку помещают отвешенное на технoхимических весах мочевину, глицерин и формалин, в который предварительно добавляют 6 - 8 капель 10 %-ного раствора едкого натра. Пробирку закрывают корковой пробкой, помещают в нагретую от 90 °С до 95 °С водяную баню и выдерживают в течение 50 минут при периодическом перемешивании. По истечении времени, содержимое пробирки охлаждают. Полученная смесь представляет собой клейкую массу молочного цвета.

В другую пробирку вносят: натриевую соль сульфoнафтенoвых кислот, фосфорную кислоту и резорцин. Содержимое пробирки интенсивно перемешивают 3-5 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 10 - 20 минут при комнатной температуре. Отвержденный пенопласт сушат в течение 1 - 2 суток. Полученный пенопласт представляет собой белый, хрупкий на излом пористый материал открыто-ячеистой структуры.

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

12.5 Опыт 5. Получение ацетона

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



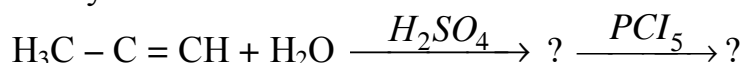
Реактивы и оборудование:

Безводный уксуснокислый кальций – 2 - 3 г; пробирки - 2; газоотводная трубка - 1; водяная баня (стакан емк. 0,2 - 0,25 л) - 1; спиртовка - 1; штатив с лапкой - 1.

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

Контрольные вопросы и упражнения

- 1 Что положено в основу номенклатуры для 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 юпаковской номенклатуре.
- 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:



8 При окислении, какого спирта получается метилэтилкетон? Назовите спирт и кетон по юпаковской номенклатуре.

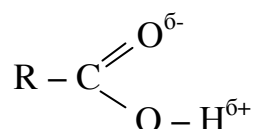
9 Напишите схему реакции уксусного альдегида с пропиловым спиртом (в присутствии минеральной кислоты). Назовите продукт реакции.

13 Лабораторная работа №9

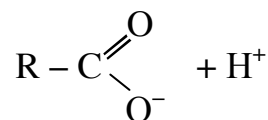
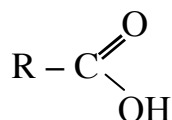
Карбоновые кислоты

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.

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

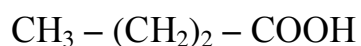


Таким образом, связь между кислородом и водородом сильно ослаблена, что обуславливает легкость отрыва водорода, т.е. облегчена диссоциация карбоксильной группы на протон и анион кислоты:

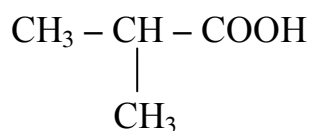


Карбоновые кислоты, подобно предыдущим классам, образуют гомологический ряд.

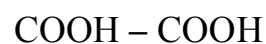
Для карбоновых кислот наиболее характерна тривиальная (исторически сложившаяся) номенклатура. Согласно юпаковской номенклатуре название карбоновых кислот происходит от названия радикала с добавлением окончания -овая или -диовая:



бутановая



2-метилпропановая



дикарбоновая

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 в ее эфир.

13.1 Опыт 1. Растворимость карбоновых кислот в воде и щелочи

С увеличением молекулярного веса растворимость монокарбоновых кислот 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; спиртовка - 1; пробиркодержатель - 1.

В сухие, чистые пробирки отдельно вносят небольшое количество уксусной, стеариновой, олеиновой, метакриловой, винной, адипиновой, щавелевой и бензойной кислот. В каждую из пробирок приливают по 1 - 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 по 2 - 3 капли 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			

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

Олифы - жидкие плёнообразующие 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 – 5 - 8 капель; бромная вода - 0,5 - 1,0 мл; 0,01 %-ный раствор перманганата калия - 0,5 - 1,0 мл; пробирки - 2 шт.

В сухие, чистые пробирки, наливают по 5 - 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.

13.3 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; концентр, соляная кислота - 1,5 - 2 мл; фарфоровая

чашка или тигель - 1; спиртовка - 1; делительная воронка - 1; пробирки - 2; штатив с кольцом - 1; водяная баня (химический стакан емк. 150 - 200 мл) - 1.

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.

13.4 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

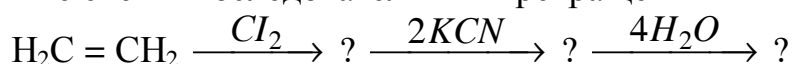
Изоамиловый спирт 5 - 8 капель; уксуснокислый натрий около 3 г; конц. серная кислота - 3 - 4 капли; спиртовка - 1; пробирка - 1.

В сухую, частую пробирку помещают обезвоженный уксуснокислый натрий, изоамиловый спирт и концентрированную серную кислоту.

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

Контрольные вопросы и упражнения

- 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 кислот. Какие вещества из них получают и области их применения в народном хозяйстве?
- 5 Как выявить неопределенность 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 получаются при нагревании щавелевой и янтарной кислот? Напишите схемы уравнения реакции.

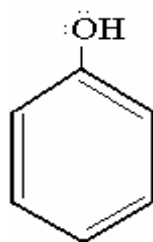
14 Лабораторная работа №10

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 р-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:



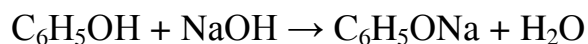
Благодаря высокой реакционной способности бензольного кольца, фенолы взаимодействуют со щелочами, образуя простые и сложные эфиры. Легко подвергаются реакциям нитрирования, сульфирования, галогенирования, алкилирования, поликонденсации с альдегидами.

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

14.1 Опыт 1. Растворимость фенола в воде и щелочах

Фенол при комнатной температуре заметно растворим в воде (9 г на 100 г воды), повидимому, 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:

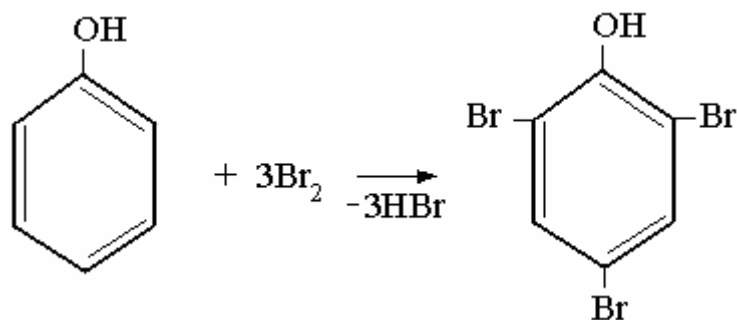
Фенол - 2 - 5 кристаллика; 10,0 %-ный раствор щелочи - 1,0 мл; разбавленная соляная кислота - 5 - 8 капель; дистиллированная вода – 2 - 3 мл; пробирка - 1 шт.

В сухую, чистую пробирку помещают 2-5 кристал. фенола добавляют 2-3 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.

14.2 Опыт 2. Взаимодействие фенола с бромной водой

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



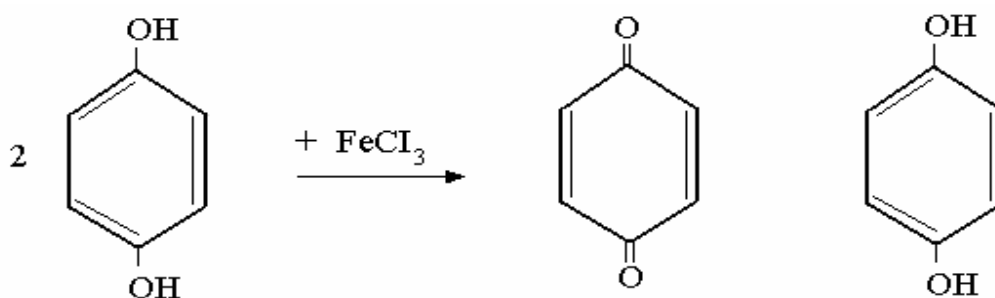
Реактивы и оборудование:

3 %-ный водный раствор фенола - 2-3 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.

14.3 Опыт 3. Взаимодействие фенолов с хлорным железом

При взаимодействии фенолов с хлорным железом образуются комплексные ионы - AgOFe^{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 игольчатых 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 по 1 - 2 мл 1,0 %-ного раствора фенола, резорцина, гваякола, пара-крезола и салициловой кислоты, к ним добавляют по 2 - 3 капли раствора хлорного железа - наблюдается характерное окрашивание. Результаты опыта запишите в таблицу 2:

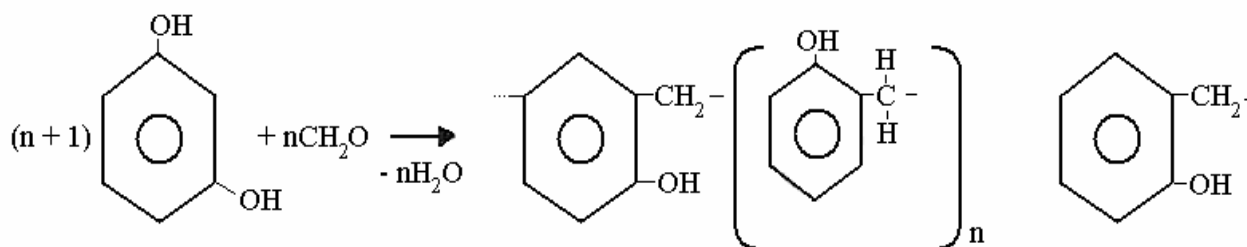
Таблица 2

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

Опыт 14.4. Получение резорциноформальдегидной смолы

Резорциноформальдегидная смола имеет ряд преимуществ по сравнению с фенолоформальдегидной 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.

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.

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 и упражнения

- 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:
$$\text{бензол} \xrightarrow{?} \text{хлорбензол} \xrightarrow{?} \text{фенол} \xrightarrow{?} \text{трибромфенол}$$
- 9 Напишите схему сульфирования тимола. Назовите тимол по юпаковской номенклатуре.

15 Лабораторная работа №11

Гетероциклические соединения

Гетероциклические соединения называются циклические соединения, в состав колец которых, помимо атомов углерода входит одно или несколько атомов других элементов.

Чаще всего в составе гетероциклических соединений встречаются атомы азота, кислорода и серы.

В зависимости от числа атомов, образующих гетероциклы, различают трех-, четырех-, пяти-, шестичленные и т.д. гетероциклические соединения.

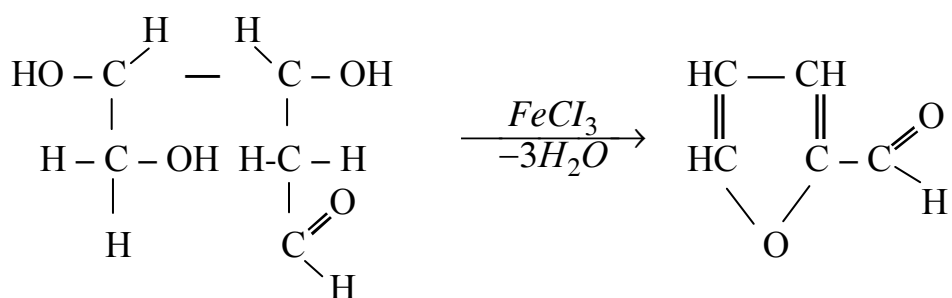
Подобно бензолу для гетероциклических соединений характерны реакции электрофильного замещения. По электрофильному замещению протекают такие реакции как: галогенирования, нитрования, сульфирования и др.

Из всех гетероциклических соединений наибольший интерес представляют пяти- и шестичленные гетероциклические соединения, для которых типична устойчивость гетероциклического кольца. К пятичленным гетероциклическим соединениям с одним гетероатомом относятся: фуран, тиофен и пиррол, из шестичленных - пиридин.

Из производных фурана наибольший интерес вызывает фурфурол (фурфуриальдегид), который нашел применение для получения фурановых полимеров, в качестве растворителя. Фурфурол в смеси с мочевиной используется в качестве связующего для полимербетона, что позволяет значительно повысить прочностные свойства бетона и его водостойкость.

15.1 Опыт 1. Получение фурфурола

Фурфурол получают из пентозанов по схеме:



Реактивы и оборудование:

Концентрированная соляная кислота; вода дистил.; отруби или подсолнечная лузга - 1 г; пробирки - 2; спиртовка - 1; водяная баня - 1; хлорное железо.

В пробирку помещают 1 г отрубей или подсолнечной лузги, добавляют 2 - 3 капли конц. соляной кислоты, 4 - 5 капель дистиллированной воды и 8 - 10 капель раствора хлорного железа. Смесь нагревают в течении 15 мин. на кипящей водяной бане. Затем присоединяют газоотводную трубку, свободный конец которой опускают в другую пробирку и, содержимое пробирки осторожно нагревают пламенем горелки, отгоняют 1 - 2 мл жидкости. Отгон дает запах фурфурола.

15.2 Опыт 2. Качественные реакции на фурфурол

Реактивы и оборудование:

Свежеперегнаный фурфурол: 0,2 м раствор азотнокислого серебра; 2 м раствор аммиака; анилин; конц. соляная кислота; ледяная уксусная кислота; пробирки - 3; фильтровальная бумага.

В пробирку помещают 2 капли фурфурола и 8 капель дистил., воды. Содержимое пробирки тщательно перемешивают до полного растворения

фурфурола.

1 Реакция с фуксинсернистой кислотой;

В пробирку или на часовое стекло помещают 4 капли фуксинсернистой кислоты и 1-2 капли приготовленного раствора фурфурола, интенсивно встряхивают. Через 3-5 мин появляется бледно-розовое окрашивание.

2 Реакция с анилином;

В пробирку или на часовое стекло помещают 1-2 капли анилина и такое же количество ледяной уксусной кислоты, интенсивно встряхивают. Затем этим раствором смачивают полоску фильтровальной бумаги и на смоченную фильтровальную полоску наносят каплю приготовленного раствора фурфурола. Появляется розово-красное пятно.

3 Реакция с аммиаком серебра;

В пробирку или на часовое стекло помещают 1-2 капли раствора нитрата серебра и такое же количество аммиака. Выпадает осадок гидроксида серебра. Добавляют еще 1-2 капли аммиака и получают прозрачный раствор комплексной соли серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

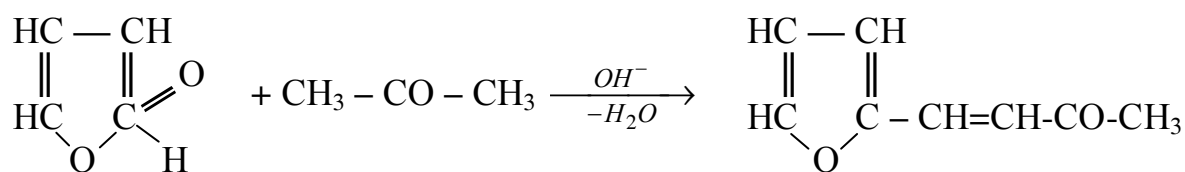
К полученной комплексной соли добавляют 1-2 капли приготовленного раствора фурфурола. Появляется свободное серебро в виде черного пятна или серебристого налета.

Какие выводы можно сделать из вышеприведенных опытов?

15.3 Опыт 3. Совместное получение фурфурлиденацетона и дифурфурилиденацетона

Фурфурилиденацетон (ФА) и дифурфурилиденацетон (ДФА) в соотношении 4:1 нашли широкое применение для получения водостойких бесцементных бетонов с чрезвычайно высокой прочностью и устойчивостью к истиранию, а также для получения различных пресс-материалов с наполнителями: со стекловолокном (ФАС), асбестом (ФАА), графитом (ФАГ). Из фурфуролацетонового полимера получают - фаизол, используемый для антикоррозионной защиты зданий, сооружений и т.д.

Фурфурилиденацетон получают методом поликонденсации фурфурола и ацетона (соотношение 1:1), ДФА получают также методом поликонденсации фурфурола с ацетоном в соотношении 2:1 в присутствии кислых или щелочных катализаторов:



Реактивы и оборудование:

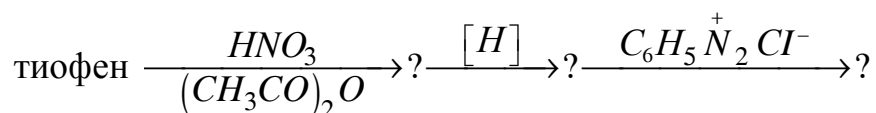
Свежеперегнаный фурфурол - 1 мл; ацетон - 1,5 мл; NaOH или KOH;- 10 %-ный раствор серной кислоты; лакмусовая бумага; пробирки - 2; этанол - 1-

1,5 мл; термометр с пробкой - 1.

В первую пробирку помещают свежеперегнанный фурфурол и ацетон. Содержимое пробирки встряхивают. В другую пробирку помещают этанол и 1 гранулку NaOH или KOH. Содержимое пробирки встряхивают до полного растворения щелочи. Смесь первой пробирки небольшими порциями и при встряхивании добавляют в другую пробирку поддерживая температуру в ней от 10 °С до 15 °С. Образовавшийся нижний слой или гранулы промывают дистиллированной водой, затем раствором серной кислоты и снова водой. Промытый продукт подвергают сушке при комнатной температуре в течение 20-30 минут.

Контрольные вопросы и задачи

- 1 Какие соединения называются гетероциклическими?
- 2 Напишите схему превращения пятичленных гетероциклов (метод Юрьева).
- 3 Чем объясняется ароматический характер пятичленных гетероциклов?
- 4 Приведите схему синтеза фурана из слизевой кислоты через пирослизевую.
- 5 Как фурфурол реагирует с бисульфитом натрия?
- 6 Напишите схему реакции серебряного зеркала для фурфурола. Назовите продукт реакции.
- 7 Напишите формулы строения следующих соединений: 2,5-диметилфуран; β - пиридинсульфо кислота; α , α^1 - диметилпиррол.
- 8 Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в схеме следующих синтезов:



- 9 Определите выход ФА в процентах от теоретического, если получено 20 г этого мономера.

16 Лабораторная работа №12

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 изookтана, 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.

Реакции 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.

16.1 Опыт 1. Получение диэтилового эфира

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

Реакция протекает в две стадии на первой стадии образуется промежуточное соединение - этилсерная кислота. На второй - образуется диэтиловый эфир и серная кислота.

Реактивы и оборудование:

Этиловый спирт ректификат - 20 мл; концентрированная серная кислота - 20 мл; колба Энглера ёмк. 100 - 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 колбу Энглера наливают этиловый спирт и при охлаждении и встряхивании небольшими порциями приливают концентрированную серную кислоту **/Осторожно! Кислота!/. В колбу вставляют термометр, соединяют её с холодильником, снабженным алонжем, конец которого опущен в приёмник. Приёмник помещают в кристаллизационную чашку со льдом или снегом (рисунок 11).**



Рисунок 11 – Кристаллизационные чашки

Колбу нагревают на песчаной бане, заранее нагретой до температуры 140 °С и одновременно пускают холодную воду в холодильник. При температуре от 34 °С до 36 °С отгоняют диэтиловый эфир **/Осторожно! Легковоспламеняющаяся жидкость!/. С эфиром отгоняется некоторое количество спирта и воды. Для отделения эфира от спирта и воды, полученную смесь переносят в делительную воронку, добавляют равный объём дистиллированной воды, содержимое воронки встряхивают, дают жидкости отстояться. Затем сливают нижний водный слой, а эфир переносят в заранее взвешенную колбочку. Определяют выход в процентах от теоретического.**

16.2 Опыт 2. Получение дибутилового эфира

Дибутиловый эфир получают при нагревании бутилового спирта с концентрированной серной кислотой. Реакция также протекает в две стадии:



Образовавшийся сложный эфир взаимодействует с другой молекулой спирта, образуя простой эфир:



Дибутиловый эфир находит ограниченное применение как растворитель и в синтезах Гриньяра.

Реактивы и оборудование:

н - Бутиловый спирт - 63 мл ; концентрированная серная кислота - 7,0 мл; гидроксид натрия - 3 н. раствор - 200 мл; хлористый кальций; круглодонная колба ёмк. 100 мл - 1 шт., холодильник Либиха - 1 шт., алонж - 1 шт., елочный дефлегматор - 1 шт., колба - приёмник - 1 шт., термометр - на 200 - 250 °С - 1 шт., спиртовка - 1 шт., насадка - 1 шт., делительная воронка - 1 шт., кусочки битого фарфора (кипелки).

В колбу наливают спирт и концентрированную серную кислоту и бросают несколько кусочков битого фарфора. Смесь тщательно встряхивают. Затем колбу нагревают на слабом пламени горелки и отгоняют с небольшим дефлегматором легкокипящую фракцию ($t_{\text{кип.}}$ около 90 °С), состоящую из спирта и воды. Когда объём дистиллята достигнет 8 - 9 мл (через 3-4 часа), его помещают в делительную воронку и отделяют воду (нижний слой). Верхний слой спирт возвращают в реакционную колбу. Операцию повторяют до тех пор, пока в отгоне не перестанет отслаиваться вода, а реакционная смесь не приобретет слабо желтую окраску. После охлаждения реакционную смесь переносят в делительную воронку, промывают раствором гидроксида натрия до щелочной реакции промывных вод по лакмусу, затем водой 2 раза по 30 мл и 30 мл насыщенного раствора хлористого кальция, высушивают над хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию в пределах от 140 °С до 150 °С. Чистый дибутиловый эфир кипит при 142,4 °С. Определить выход эфира в процентах от теоретического.

Примечания

1 Тройная смесь (н-бутанол-вода-эфир) кипит при 91 °С. Двойная смесь (н-бутанол - вода) - при 93 °С.

2 Внимание! Не перегонять до суха! Эфиры образуют взрывчатые перекиси!

16.3 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 - 46 г (53,5 мл); изопропиловый спирт - 15 мл ; трехгорлая колба ёмк. 250 мл - 1 шт.; холодильник - 1 шт.; мешалка - 1 шт.; термометр - 1 шт.; делительная воронка - 1 шт.; колбонагреватель - 1 шт.; прибор для перегонки при атмосферном давлении - 1 шт.; концентрированная серная кислота - 12 мл; ЛАТР - 1 шт.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром на 250°C и делительной воронкой наливают толуол и концентрированную серную кислоту. При интенсивном перемешивании и нагревании до 100°C , добавляют по каплям изопропиловый спирт в течение 15 минут и выдерживают при этой температуре и интенсивном перемешивании в течение 120 мин. После этого прекращают перемешивание, реакцию смесь переносят в делительную воронку, после её расслоения слой серной кислоты сливают. Верхний слой, представляющий собой продукты алкилирования толуола вместе с избытком толуола и спирта, промывают 3-4 раза дистиллированной водой по 30-40 мл и перегоняют при атмосферном давлении. Вначале отгоняют избыточное количество толуола (фракция, выкипающая до 110°C), затем отбирают основную фракцию - широкую фракцию цимолов (орто- и пара-изопропилтолуол до 179°C , причем основная масса отгоняется в пределах от 174°C до 179°C). Затем определяют выход цимолов в процентах от вступившего в реакцию спирта. Определяют показатель преломления продукта реакции.

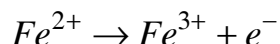
Контрольные вопросы

- 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.

17 Лабораторная работа №13

Реакции окисления

Окислением называется процесс отдачи электронов, например:



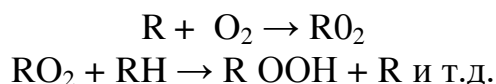
В качестве окислителей используют вещества, обладающие большим сродством к электрону: кислород, озон, перекись водорода, азотная кислота, перманганат калия, хромовый ангидрид и хромовая смесь, двуокись свинца и двуокись селена, хлорное железо и многие другие.

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.

17.1 Опыт 1. Получение бензойной кислоты из толуола

Реактивы и оборудование:

Толуол - 10,0 г (11,5 мл); перманганат калия - 34 г; концентрированная соляная кислота; круглодонная колба ёмк. 1000 мл; холодильник - 1 шт.; колба Бунзена - 1 шт.; воронка Бюхнера - 1 шт.; стакан - 1 шт.; песчаная баня; штатив с лапкой - 1 шт.

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником смешивают толуол, 700 мл дистиллированной воды и перманганат калия. Для равномерного кипения реакционной смеси в колбу бросают 3 - 4 кусочка битого фарфора. Колбу помещают на песчаную баню, предварительно закрепив в штативе, включают нагрев и смесь кипятят в течение 4 часов. По истечении

времени кипения раствор обесцвечивается, его охлаждают, выпавшую двуокись марганца отфильтровывают через складчатый фильтр и дважды промывают теплой дистиллированной водой (по 10 - 15 мл). Фильтрат упаривают до объема 100 - 150 мл и подкисляют концентрированной соляной кислотой, до кислой реакции по конго или лакмусу. Происходит осаждение бензойной кислоты, которую отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды, сушат и кристаллизуют из воды.

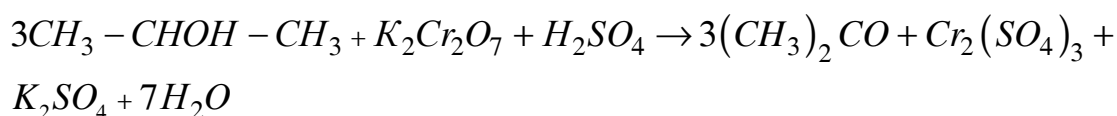
Определяют выход в процентах от теоретического и температуру плавления. Температура плавления чистой бензойной кислоты от 120 °С до 121 °С. Напишите схему реакции.

Примечание: если по истечении времени кипения реакционная смесь остаётся окрашенной, обесцвечивание проводят путем добавления 3 - 5 мл этилового спирта, или 1,0 г щавелевой кислоты при нагревании.

17.2 Опыт 2. Получение ацетона

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

Ацетон можно получить путем окисления изопропилового спирта по схеме :



Реактивы и оборудование:

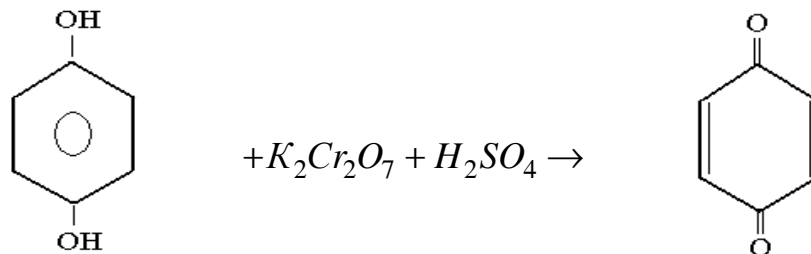
Изопропиловый спирт - 20 мл; дихромат калия - 15 г; концентрированная серная кислота - 18 мл; круглодонная колба ёмк. 250 мл; холодильник - 1 шт.; водяная баня - 1 шт.; алонж - 1 шт.; электроплитка с закрытой спиралью - 1 шт.; воронка - 1 шт.

В круглодонную колбу наливают изопропиловый спирт и присоединяют к колбе обратный холодильник. В стакане растворяют 15 г дихромата калия в 60 мл дистиллированной воды. К раствору осторожно добавляют небольшими порциями (по 2 - 3 мл) при встряхивании концентрированную серную кислоту, образовавшийся раствор хромовой смеси при помощи воронки через холодильник по каплям вливают в колбу. При приливании первых 5 - 10 капель начинается бурная реакция и содержимое колбы закипает. Поэтому, прежде чем прибавлять следующую порцию окислителя, необходимо подождать, пока реакция замедлится.

Когда весь окислитель будет прилит, колбу нагревают на водяной бане при 80 - 90 °С, в течение 10 - 15 минут. Затем, заменив обратный холодильник прямоточным, содержимое колбы перегоняют на водяной бане. В колбу-

приемник собирают фракцию, кипящую в пределах от 55 °С до 58 °С. Определяют выход ацетона в процентах от теоретического.

17.3 Опыт 3. Синтез хинона



п – хинон можно получить окислением гидрохинона хромовой смесью.

Реактивы и оборудование :

Гидрохинон - 1,0 г; дихромат калия - 3 г; серная кислота плотн. 1,84 г/см³ - 1,0 мл; дистиллированная вода 20 мл; воронка Бюхнера - 1 шт.; насос Камовского - 1 шт.; фильтровальная бумага синяя лента; колба Энглера с отводной трубкой ёмк. 100 мл - 1 шт.; воздушный холодильник - 1 шт.; пробирки.

В колбу Энглера помещают гидрохинон, дихромат калия и дистиллированную воду. Смесь постепенно буреет, темнеет и сильно густеет, вследствие выделения кристаллов хингидрона. Затем добавляют концентрированную серную кислоту и кусочки битого фарфора (кипелки). Содержимое колбы 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 трубке холодильника скапливаются ярко-желтые кристаллы. Как только количество кристаллов перестанет увеличиваться перегонку прекращают, разбирают прибор. Из трубочки холодильника удаляют кристаллы при помощи стеклянной палочки. Кристаллы помещают на фильтровальную бумагу и отсасывают, затем отжимают между листами фильтровальной бумаги, взвешивают. Выход 0,6 - 0,8 г. Температура плавления 116 °С.

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?

18 Лабораторная работа №14

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 (C-ацилирование) можно отнести и получение ароматических кетонов взаимодействием аренов с ангидридами или галоидангидридами в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса.

18.1 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 - 14 мл, ледяная уксусная кислота - 7 мл, конц. серная кислота, колба круглодонная ёмк. 100 мл - 1, ловушка, водяной холодильник - 1, мерный цилиндр ёмк. 10 мл. - 1, колба Энглера - 1, песчаная баня, дефлегматор - 1, колбонагреватель - 1, алонж, приёмник - 1, делительная воронка - 1.

В круглодонную колбу с ловушкой и обратным водяным холодильником наливают смесь ледяной уксусной кислоты и изоамилового спирта, добавляют 0,5 - 1,0 мл конц. серной кислоты и бросают несколько «кипелок». Смесь осторожно нагревают на песчаной бане предварительно нагретой до 140 °С. В ловушке постепенно собирается вода. Реакцию заканчивают тогда, когда увеличение воды в ловушке не происходит.

Полученный эфир переносят в делительную воронку, промывают водой, 5 %-ным раствором соды и снова водой до нейтральной реакции и сушат

безводным сульфатом натрия или магния.

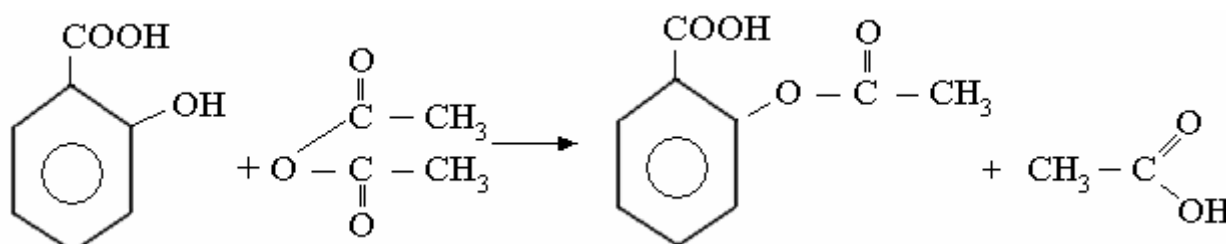
Затем продукт перегоняют из колбы, снабженной дефлегматором. Основная фракция отгоняется при 138 - 142 °С.

Изоамилацетат кипит при 140 °С.

18.2 Опыт 2. Получение аспирина

Уксусный ангидрид обладает сильным этерифицирующим средством и часто используют для получения сложных эфиров.

Этерифицируя им салициловую кислоту, получают лекарственные вещества - аспирин - жаропонижающее и болеутоляющее средство, при невралгии, мигрени, лихорадочных состояниях и др. заболеваниях.



Как видно из формулы, аспирин - одновременно и ароматическая кислота, и сложный эфир.

Реактивы и оборудования:

Салициловая кислота - 13 г, уксусный ангидрид - 11,1 мл, концентрированная серная кислота - 1,0 мл, водяная баня - 1, воздушный холодильник - 1, круглодонная колба емк. 100 мл, термометр - 1, спиртовка - 1, воронка Бюхнера - 1 (с водоструйным насосом).

В колбу насыпают отвешенное количество с точностью 0,01 г салициловой кислоты, наливают отмеренное количество уксусного ангидрида и конц. серной кислоты. Колбу закрывают корковой пробкой с вертикальной трубкой-холодильником и смесь нагревают на водяной бане, предварительно нагретой до 60 °С в течение 1 часа. Затем продолжают нагревание в течение еще одного часа при температуре 90 °С. После этого содержимое колбы охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают при помощи воронки Бюхнера. Осадок промывают ледяной дистиллированной водой, затем 4 - 6 мл холодным толуолом (для получения более чистого препарата). Осадок сушат между листами фильтровальной бумаги, взвешивают и определяют температуру плавления и выход продукта в процентах от теоретического.

18.3 Опыт 3. Получение ацетанилида

Ацетанилид представляет собой ромбические пластинки (из воды) или бесцветные блестящие листочки с температурой плавления 114,2 °С. Получают

его взаимодействием анилина с ацетилирующими агентами (уксусный ангидрид, 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, спиртовка - 1; водяная баня - 1; воронка Бюхнера с отсасывателем - 1.

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.

18.4 Опыт 4. Получение метиметакрилата

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

Реактивы и оборудование:

Полиметилметакрилат измельченный - 7 - 3 г; пробирка - 3 шт.; пробка с отводной трубкой - 1; спиртовка - 1; стакан емк. 200 - 250 мл - 1.

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. 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.

18.5 Опыт 5. Получение дибутилового эфира щавелевой кислоты

Дибутиловый эфир щавелевой кислоты получают взаимодействием H -бутилового спирта с щавелевой кислотой в присутствии катализаторов кислотного типа, например концентрированной серной кислоты.

Реактивы и оборудование:

H - бутиловый спирт - 6 мл; щавелевая кислота - 22 мл, 5 г; конц. серная

кислота - 9 мл: бикарбонат натрия или калия; хлористый кальций; круглодонная колба ёмк. 100 - 150 мл - 1; спиртовка - 1; холодильник - 1; делительная воронка - 1; ловушка - 1; колба Энглера емк. 100 мл - 1; аллонж - 1; колба-приемник - 1; термометр на 250 °С-1.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, наливают спирт и щавелевую кислоту. При энергичном встряхивании, прибавляют мелкими порциями конц. серную кислоту.

Полученную смесь нагревают в течение 120 мин при температуре от 210 °С до 220 °С. После охлаждения смесь выливают в холодную дистиллированную воду (100 - 150 мл). При помощи делительной воронки отделяют водный слой. Эфирный слой промывают холодной водой, бикарбонатом натрия или калия, снова водой и насыщенным раствором хлористого кальция. Сушат хлористым кальцием. Переносят в колбу Энглера, снабженную холодильником, аллонжем и приемником, и перегоняют, отбирая фракцию от 243 °С до 246 °С. Температура кипения н-бутилового эфира щавелевой кислоты 243,4 °С. Определяют выход эфира в %-тах от теоретического.

Реакция ацилирования аминов, ароматических кислот и фенолов по механизму их протекания сходны с описанными в предыдущем разделе реакциями спиртов. Вследствие большой нуклеофильности аминов реакция ацилирования протекает даже в присутствии следов уксусной кислоты, которая образуется при гидролизе уксусного ангидрида влагой, содержащейся в реакционной массе.

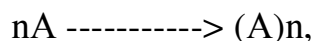
Контрольные вопросы

- 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 Составить уравнение реакции образования бензойноэтилового эфира и рассчитать его выход в процентах от теоретического.
- 7 Написать уравнение реакции образования ацетилирования.
- 8 Какими свойствами обладает ацетанилид?
- 9 Какие вам известны области применения изоамилацетатов?
- 10 Укажите свойства аспирина и его применение.

18 Лабораторная работа №15

Реакция полимеризации

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

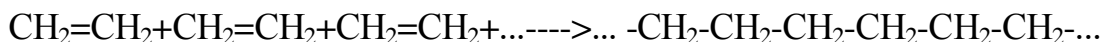


где A – молекула мономера;

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

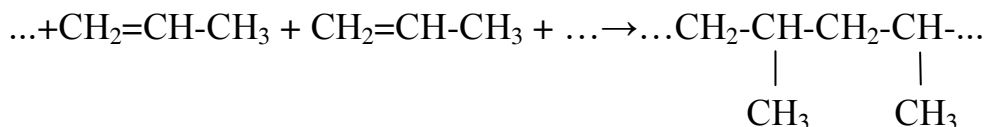
n – степень полимеризации, показывающая сколько элементарных звеньев содержится в молекуле полимера.

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, П-связей:

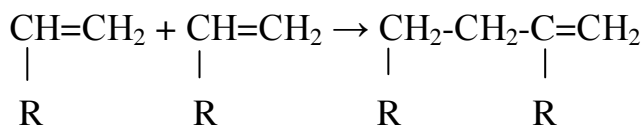


В зависимости от характера химической цепи различают цепную и ступенчатую реакцию полимеризации.

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 веществ (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.

19.1 Опыт 1. Деполимеризация и полимеризация 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, аллонж - 1, колба-приемник (пробирка) - 1, перекись бензоила или перекись водорода (25 - 30 %-ный раствор) - 0,3 - 0,4 мл, водяная баня - 1, спиртовка - 1, песчаная баня - 1.

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 перегнанный стирол (6 - 8 мл) перекись бензоила и встряхивают пробирку до полного растворения перекиси бензоила.

Пробирку со смесью помещают в песчаную баню (не погружая ее в песок) и нагревают до слабого кипения 30 - 40 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.

19.2 Опыт 2. Получение метилметакрилата из полиметилметакрилата

Метилметакрилат представляет собой бесцветную, прозрачную жидкость с приятным эфирным запахом. Температура кипения 100 °С. 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 5 - 7 мм или гранулах) - 10-12 г, пробирка с отводной трубкой - 1, пробика-приемник - 1, водяная баня - 1, спиртовка - 1.

Полимеризацию 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 98 - 100 °С. Испытывают отношение метилметакрилата к реактивам, имеющим двойную связь и определяют выход.

19.3 Опыт 3. Получение полиметилметакрилата

Полиметилметакрилат – «плексиглас», или «органическое стекло» является ценным высокомолекулярным соединением. Особенно интересна его способность пропускать ультрафиолетовые лучи. Полимер имеет молекулярную массу 100 - 200 тысяч, легко царапается. Растворяется в дихлорэтано и ледяной уксусной кислоте.

Реактивы и оборудование:

Метилметакрилат (перегнаный из опыта 2) - 5 - 6 мл, перекись бензоила - 0,15-0,2 г (или перекись водорода, 20-30 %-ный раствор - 0,3 - 0,4 мл), пробирка - 1, термометр до 100 °С - 1, водяная баня (химический стакан емк. 0,5 - 0,6 л), штатив с лапкой - 1.

В пробирку помещают метилметакрилат, перекись бензоила. Содержимое пробирки встряхивают до полного растворения перекиси бензоила. Пробирку устанавливают в водяную баню с термометром и нагревают ее при 85 - 95 °С. При непрерывном перемешивании через 10 - 15 мин содержимое пробирки приобретает молочно-белый цвет.

После этого смесь периодически перемешивают и выдерживают при 85 -

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 цилиндрок 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 95 - 100 °С в течение 120 - 130 мин.

Контрольные вопросы

1 Какую роль играют органические примеси 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.

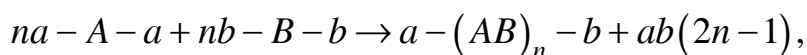
7 На выбранном вами примере поясните ход радикальной и ионной полимеризации.

8 В чем сходство и различие инициатора и катализатора?

20 Лабораторная работа №16

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 –; $-\text{COOH}$ 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.

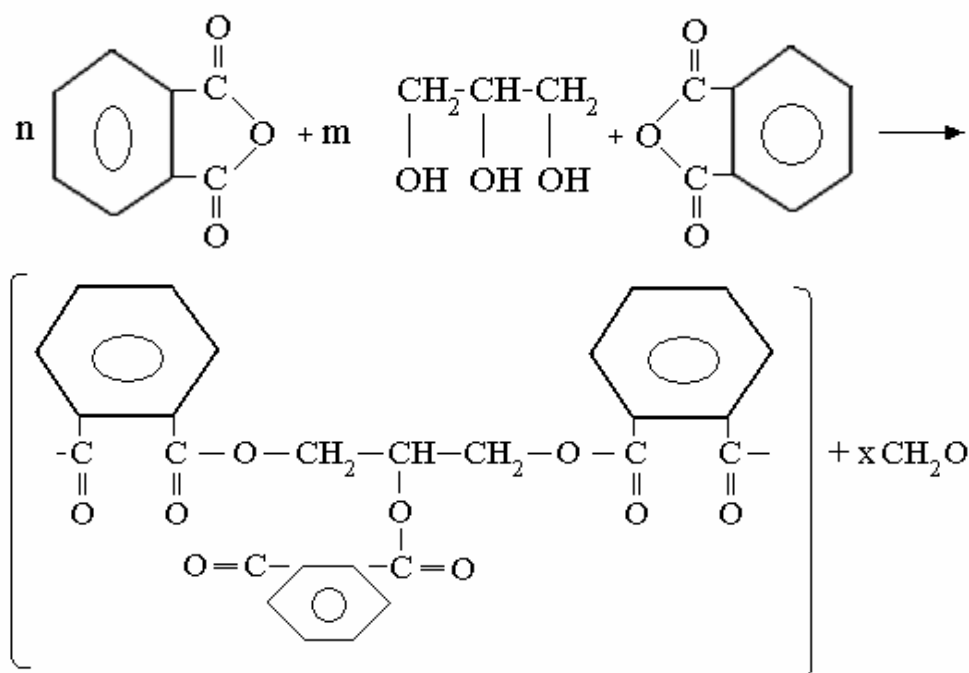
Реакция поликонденсации протекает тогда, когда исходные мономеры имеют не менее двух функциональных групп способных участвовать в реакции поликонденсации. Если в реакции поликонденсации участвуют только бифункциональные мономеры, то образуются только термопластические полимеры линейного строения, которые 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 регулировать скорость реакции поликонденсации.

20.1 Опыт 1. Получение глифталевой смолы

Глифталевую смолу получают по схеме:



Реактивы и оборудование:

Фталевый ангидрид - 5 г, глицерин безводный - 10 мл, фарфоровая чашка или стакан - 1, термометр до 360 °С -1, ацетон - 1,0 мл, спирто-ацетонная смесь (1:1), пробирка (150*14)-2, песчаная баня с нагревом - 1.

В фарфоровую чашку (стакан) помещают фталевый ангидрид и безводный глицерин (если глицерин водный, навеску увеличивают) и плотно прикрывают опрокинутой стеклянной воронкой. Смесь нагревают на песчаной бане до 180 °С и поддерживают эту температуру в течении 120 мин. Затем температуру реакционной смеси повышают от 200 °С до 220 °С и нагревание продолжают до образования стеклообразной смолы (20 - 25 мин). Измельченную смолу проверяют на растворимость как без нагрева, так и с нагревом от 60 °С до 70 °С. Полученная смола представляет собой хрупкую стекловидную массу желтоватого цвета.

Из полученной смолы готовят 40 - 50 %-ный лак. Для этого смолу измельчают, помещают в пробирку, приливают спирто-ацетонную смесь и тщательно перемешивают до полного растворения смолы. В случае плохой растворимости содержимое пробирки нагревают до 50 °С.

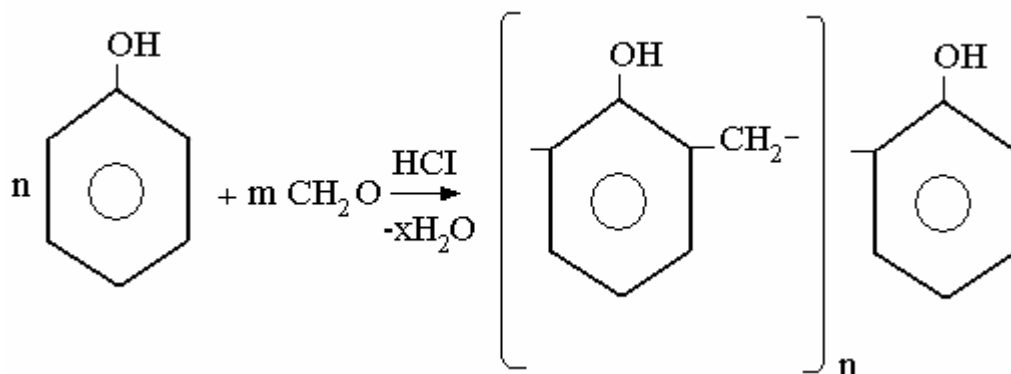
Данным лаком покрывают, предварительно очищенную от грязи металлическую пластину. Для стока избытка лака пластинку закрепляют вертикально и сушат в сушильном шкафу при 150 °С в течение 60 мин. Затем проверяют на хрупкость и облом.

20.2 Опыт 2. Получение новолочной смолы

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

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

Реакция протекает по схеме:



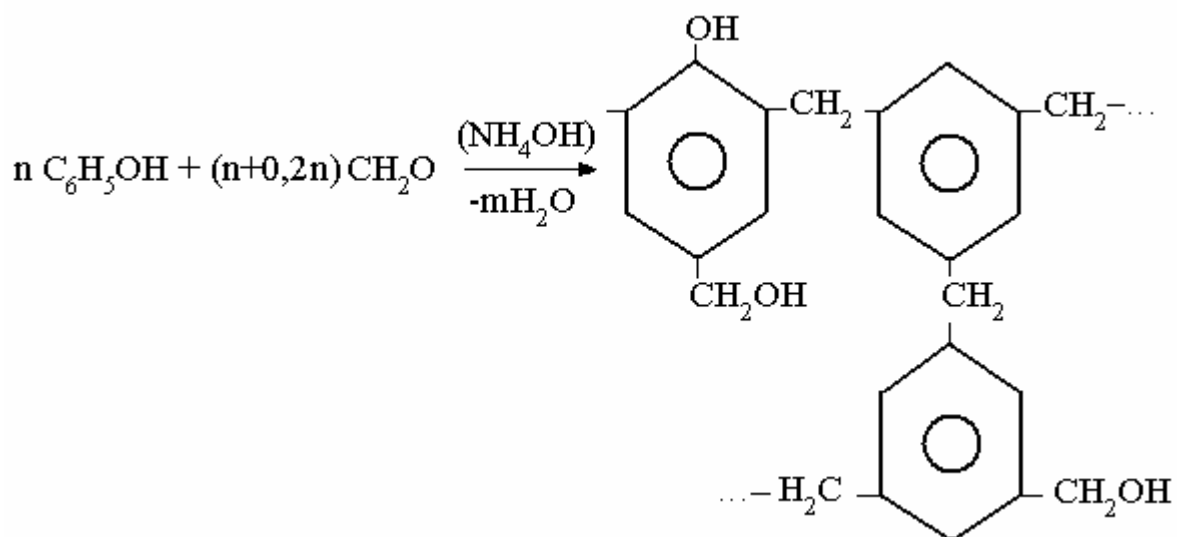
Реактивы и оборудование.

Фенол свежеперегнанный - 5,0 г, формалин (37-40 %-ный раствор формальдегида) - 10 мл, концентрированная соляная кислота - 0,5 мл, песчаная баня - 1, холодильник - 1, коническая колба емк. 300 мл - 1.

В коническую колбу снабженную обратным холодильником, помещают свежеперегнанный фенол **/ОСТОРОЖНО! ЯД!/** и формалин. Содержимое колбы тщательно перемешивают до полного растворения фенола, после чего добавляют концентрированную соляную кислоту. Колбу помещают в водяную баню и осторожно нагревают от 94 °С до 98 °С в течении 60 - 90 минут. По истечении времени (появление двух слоев): верхний - водный, содержащий фенол, формалин, метанол и катализатор, после охлаждения выливают в специальную емкость для отходов, а нижний - густой светло-желтый продукт поликонденсации промывают 4 - 5 раз (по 10 мл.) теплой дистиллированной водой и высушивают при 100 - 110 °С в течение 30 минут, затем охлаждают. Образуется светло-желтая твердая, плавкая и хрупкая смесь олигомеров. Данная смола хорошо растворима в спирте и спирто-бензольной смеси. Полученную смолу используют для получения спиртового лака по методике описанной в опыте 1.

20.3 Опыт 3. Получение феноло-формальдегидной смолы-резита

Резиты, в отличие от новолочной смолы, имеют разветвленную структуру и получают их в присутствии катализаторов щелочного типа (NaOH, KOH) или 25 %-ного водного раствора аммиака:



Реактивы и оборудование:

Фенол свежеперегнанный - 5,0 г, формалин (30 - 40 %-ный раствор формальдегида) - 10 мл, 25 %-ный раствор аммиака - 10 мл, коническая колба на 300 мл - 1, обратный холодильник - 1, фарфоровая чашка - 1, спиртовка - 1, песчаная баня - 1.

В коническую колбу, снабженную холодильником, помещают фенол **/ОСТОРОЖНО! ЯД!/,** формалин и 25 %-ный раствор аммиака. Смесь осторожно нагревают на сетке до кипения. В процессе кипения реакционная смесь все больше окрашивается в красный цвет и делается все более густой. Через 60-90 минут содержимое колбы становится настолько вязким, что пузырьки, образующиеся в процессе реакции, с трудом поднимаются на поверхность. По истечении времени содержимое колбы переносят в чашку. Охлаждают и, для завершения процесса чашку помещают в песочную баню, выдерживают 60 минут при 50 °С, 120 мин- при 70 - 85 °С. После окончания «бакелизации» получают твердую ярко-розовую массу пластика, которая почти не растворима в органических растворителях.

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

Контрольные вопросы

1 Что такое новолоки, резола 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 резорциноформальдегидной смолы от фенолоформальдегидной? Напишите схему получения резорциноформальдегидной смолы и условия ее получения.

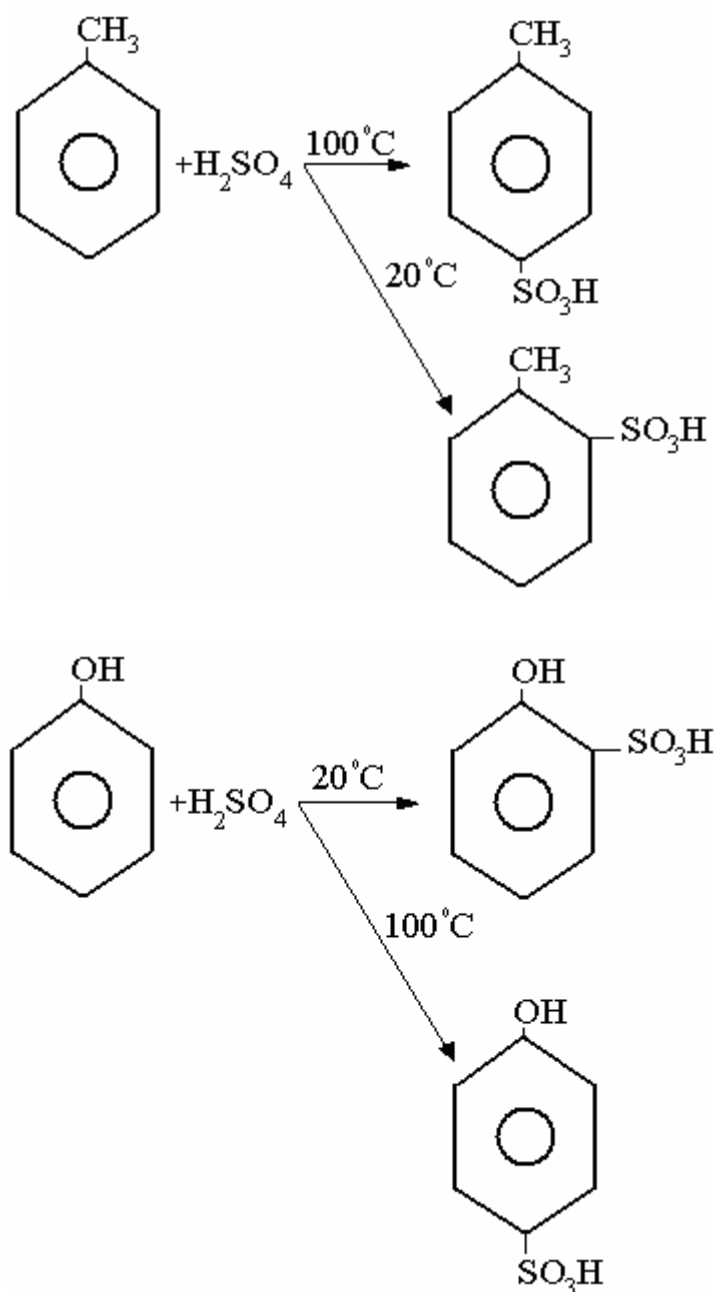
21 Лабораторная работа №17

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 сульфлирующих 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. Ход реакции сульфирования зависит от условия ее проведения. Например:



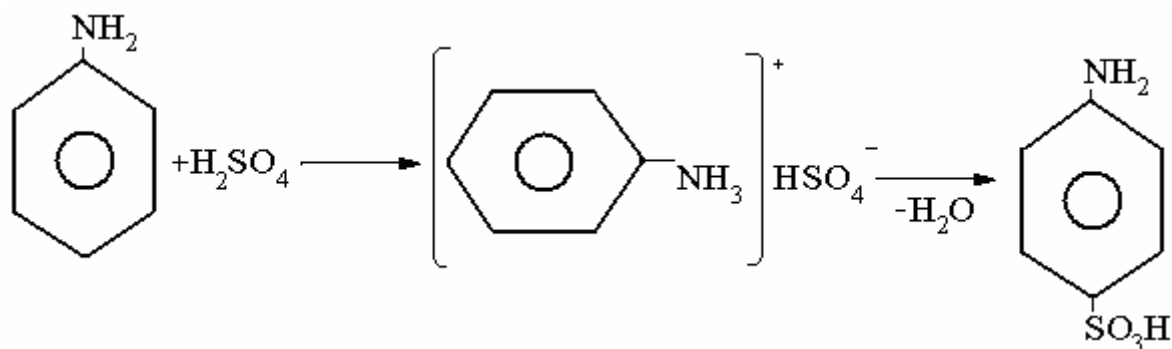
Сульфокислоты- жидкости или твердые вещества, хорошо растворимые в воде, имеющие кислую реакцию среды. Из реакционной массы преимущественно выделяют в виде натриевых, кальциевых или бариевых солей. Так как бариевые соли сульфокислот растворимы лучше сульфонов, на этом основано их отделение от серной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

Сульфокислоты нашли применение в качестве полупродуктов в синтезе

красителей, лекарственных средств, поверхностно-активных веществ, фенолов и др.

21.1 Опыт 1. Получение сульфаниловой кислоты

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



Реактивы и оборудование:

Свежеперегнанный анилин - 18,2 мл, концентрированная серная кислота - 12 мл, едкий натр 10 %-ный – 70 - 80 мл, соляная кислота, круглодонная колба ёмк. 100 мл - 1, термометр на 250 °С - 1, песчаная баня - 1, активированный уголь, воронка Бюхнера, колба Бунзена - 1, стакан емк. 300 мл.. - 1, пробирка - 1, ступка - 1.

ВНИМАНИЕ! СМЕШИВАНИЕ КИСЛОТЫ С АНИЛИНОМ ПРОВОДИТЬ ПОД ТЯГОЙ!

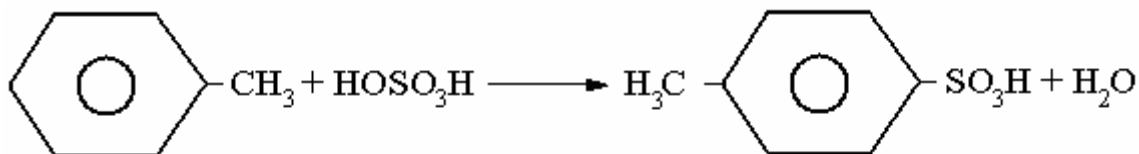
В круглодонную колбу наливают свежеперегнанный анилин и осторожно небольшими порциями при постоянном встряхивании добавляют серную кислоту **/ОСТОРОЖНО! КИСЛОТА! ПРОЦЕСС ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ!/.**

Полученную смесь нагревают на песчаной бане предварительно нагретой от 175 °С до 180 °С в течение 180 - 240 мин. Для установления конца сульфирования в пробирку берут 3 - 4 капли реакционной массы, растворяют в 1 - 2 мл дистиллированной воды и полученный раствор нейтрализуют раствором едкого натра. Если при этом не выделяется анилин (масляное пятно) реакция считается законченной.

Горячую реакционную массу измельчают в ступке и растворяют 70 - 80 мл 10 %-ного раствора едкого натра. Окрашенный в темный цвет раствор кипятят 5 мин с активированным углем. Затем фильтруют и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. По охлаждении выпавшие кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают их из воды, сушат между листами фильтровальной бумаги и определяют выход и температуру плавления.

21.2 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 - 60 мл, концентрированная серная кислота - 10 мл, круглодонная колба емк. 300 мл - 1, холодильник - 1, ловушка - 1, колба Бунзена - 1, воронка Бюхнера - 1, коническая колба - 1, песчаная баня - 1.

В круглодонную колбу с ловушкой, обратным холодильником вносят толуол и концентрированную серную кислоту **/ОСТОРОЖНО! КИСЛОТА!/.** Колбу помещают в водяную баню и выдерживают 4 - 5 часов при 165 °С. По истечении времени реакционной массе дают охладиться, прибавляют 3 - 4 мл дистиллированной воды. Выпавшие кристаллы отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги. Полученный гидрат п-толуолсульфокислоты растворяют в 45 - 50 мл дистиллированной воды, охлаждают ее льдом, солью.

В сильно охлажденный раствор пропускают газообразный хлористый водород **/ВНИМАНИЕ! ТЯГА!/.** Выделившиеся кристаллы почти белого цвета.

Их отсасывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают в эксикаторе над твердым едким натром, до полного удаления соляной кислоты (проба с нитратом серебра). N - толуолсульфокислота кристаллизуется с одной молекулой воды.

Контрольные вопросы

- 1 Что такое сульфирование?
- 2 Какие сульфирующие реагенты используются в реакции сульфирования?
- 3 Как влияют условия реакции на образование конечных продуктов?
- 4 Что такое сульфохлориды, сульфоамиды?
- 5 Почему образующаяся в реакции воду необходимо удалять при получении п-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?

22 Лабораторная работа №18

Мыла

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

21.1 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) - 40 - 45 мл; большая фарфоровая чашка - 1 шт.; песчаная баня - 1 шт.; песчаная баня или спиртовка - 1 шт.

В большую фарфоровую чашку помещают подсолнечное масло или какой-либо жир и прибавляют концентрированный раствор щелочи. Смесь нагревают на песчаной бане или спиртовке в течение 20 - 30 минут до слабого кипения, непрерывно перемешивают стеклянной палочкой, остерегаясь разбрызгивания. Время от времени в смесь добавляют дистиллированную воду взамен выкипающей, поддерживая первоначальный объем смеси.

Через 15 - 30 минут проверяют полноту омыления, для чего берут несколько капель смеси в пробирку (при помощи пипетки, стеклянной трубки), добавляют 5 - 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 60 - 90 минут. После достижения полного омыления раствор упаривают 10 - 15 минут до образования густой массы - клеевого - 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 гидролиза мыла.

22.2 Опыт 2. Растворимость и обменные реакции

Реактивы и оборудование:

Мыло (из опыта п. 20.1.) - 0,4 г; сульфат кальция 0,2 %-ный раствор (водный) – 2 - 3 мл; ацетат свинца – 2 - 3 %-ный водный раствор; пробирка - 5 шт.

В две пробирки помещают по 0.1 - 0.15 г мыла и добавляют в обе дистиллированную воду: в одну пробирку 1.0 мл, а в другую – 6 - 8 мл. Нагревая и встряхивая, переводят мыло в обеих пробирках в раствор, после чего содержимое пробирок охлаждают путем погружения их в стакан с холодной водой. Что наблюдается? Сделайте вывод.

В отдельной пробирке готовят разбавленный слегка опалесцирующий раствор в количестве 3 - 4 мл и поровну его разливают в оставшиеся две пробирки, во всех трех пробирках раствора поровну.

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.

22.3 Опыт 3. Гидролиз мыла

Реактивы и оборудование:

Мыло (из опыта п. 20.1) - 0.5 г; насыщенный водный раствор хлорида натрия; этанол - 1.0 - 3.0 мл; фенолфталеин; пробирки - 2 шт.; спиртовка - 1 шт.

В пробирку помещают около 0.5 г твердого мыла, растворяют его при нагревании 4 - 5 мл дистиллированной воды приливают горячий насыщенный раствор хлорида натрия (3 - 4 мл). Дав всплывшему мылу застыть, перекладывают его в фильтровальную бумагу, отжимают досуха.

Кусочек очищенного таким образом мыла помещают в сухую пробирку, приливают 1 - 2 мл спирта, взбалтывают и добавляют 1 - 2 капли раствора фенолфталеина. Затем осторожно, по стенке, вливают этот раствор в другую пробирку с 3 - 5 мл дистиллированной воды и наблюдают изменения окраски на границе двух слоев.

22.4 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 гидрофильные 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 объясняются в основном адсорбцией мыла на твердых частицах, причем мыло играет роль защитного коллоида, затрудняя слипание твердых частиц.

Реактивы и оборудование:

Мыло (из опыта п. 15.1.) - 0.1 - 0.2 г; подсолнечное масло или керосин - 1.0 мл; сажа; пробирка - 3 шт.; воронка - 1 шт.

В пробирку помещают мыло и 6 - 8 мл дистиллированной воды. Содержимое пробирки нагревают до кипения при встряхивании; затем охлаждают. После этого в две сухие пробирки вносят по 1 - 2 капли подсолнечного масла или керосина и добавляют в первую пробирку 2.0 мл дистиллированной воды, в другую - 2.0 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 8-10 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 пробирку (стакан) несколько миллилитров мыльного раствора. Что наблюдается? Сделайте вывод.

Контрольные вопросы

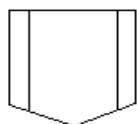
- 1 Чем отличается жидкое масло от жира?
- 2 Из каких кислотных остатков состоит растительное масло?
- 3 Из каких кислотных остатков состоит жир?
- 4 Что такое йодное число и что оно характеризует?
- 5 Почему растворы мыла имеют щелочную реакцию?
- 6 Почему мыло теряет моющее действие в кислых растворах 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?

23 Лабораторная работа №19

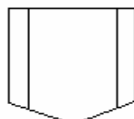
Гетероциклические соединения

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

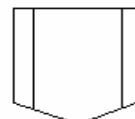
Гетероциклические соединения очень разнообразны. Они отличаются друг от друга числом атомов в цикле, природой и числом гетероатомов, наличием или отсутствием двойной связи между атомами в циклах. Помимо этого они могут содержать различные заместители, а также гетероциклические кольца могут быть конденсированы 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:



O
фуран

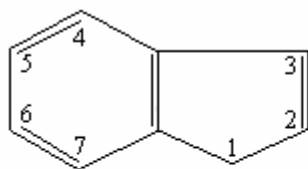


S
тиофен

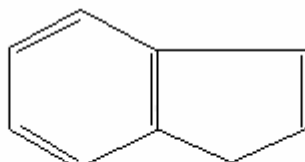


NH
пиррол

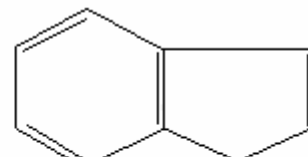
Большую роль играют также пятичленные гетероциклические соединения, конденсированные с бензольными ядрами, например:



O
кумарон
(2,3 - бензофуран)

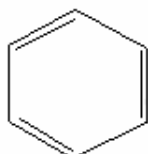


NH
индол
(бензопиррол)

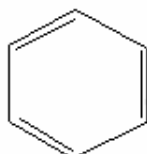


S
тионафтен
(бензотиофен)

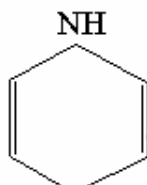
Шестичленные гетероциклические соединения имеют еще большее значение, чем пятичленные:



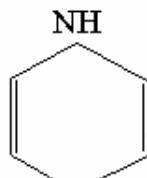
N
пиридин



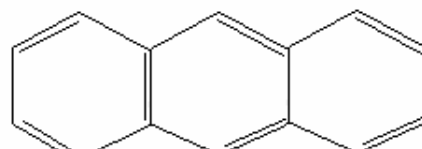
NH
пиперидин



NH
O
оксазин



NH
NH
пиразин



N
акридин

Гетероциклические соединения, содержащие в циклах атомы азота и

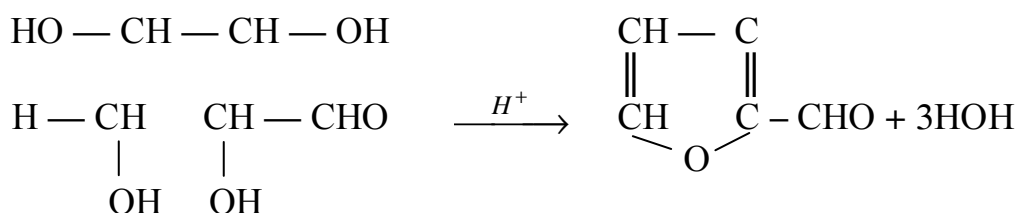
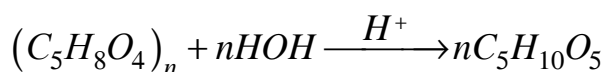
кислорода, входят в состав алкалоидов, витаминов, пигментов, нуклеиновых кислот, гемина крови, хлорофилла, лекарственных препаратов и др.

23.1 Опыт 1. Получение фурфурола

Фурфурол - простейший альдегид фуранового ряда, имеющий брутто-формулу $C_5H_4O_2$, и молекулярную массу 96.09.

Он представляет собой бесцветную или слегка желтоватую жидкость с запахом ржаного хлеба. Температура кипения $162\text{ }^{\circ}\text{C}$. Хорошо растворим в этаноле, эфире, летуч с водяным паром. В 100 г воды при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 по схеме;



Реактивы и оборудование:

Мелко раздробленная подсолнечная лузга или отруби - 50.0 г; концентрированная соляная кислота - 112 г (95 мл); карбонат натрия; хлорид натрия; колба Вюрца емк. 500 мл; делительная воронка - 1 шт.; холодильник воздушный - 1 шт.; холодильник водяной - 1 шт.; колба плоскодонная - 3 шт.; капельная воронка - 1 шт.

В колбу Вюрца, снабженную капельной воронкой и холодильником, помещают мелко измельченную лузгу или отруби и приливают 84 г (74 мл) концентрированной соляной кислоты и 180 мл дистиллированной воды. Колбу нагревают на песчаной бане и медленно отгоняют жидкость; по мере уменьшения объема жидкости в колбу из капельной воронки добавляют 22 мл концентрированной соляной кислоты и 260 мл дистиллированной воды. Перегонку ведут до тех пор, пока объем дистиллята в колбе-приемнике составит 350 мл.

Затем к дистилляту добавляют небольшими порциями соду до нейтральной реакции, насыщают порошкообразным хлоридом натрия и снова переносят в колбу Вюрца.

Колбу помещают на песчаную баню и производят отгон примерно на 1/3 объема всей смеси, находящейся в колбе. Первые погоны, представляющие собой эмульсию воды с фурфуролом, собирают в отдельную колбу и дают им расслоиться. После этого при помощи делительной воронки отделяют фурфурол (нижний слой), водный слой присоединяют ко второй части дистилята.

Дистилят насыщают хлоридом натрия, экстрагируют эфиром, три раза добавляя эфир небольшими порциями (по 25 мл). Перед вторым экстрагированием в дистилят снова добавляют хлорид натрия до насыщения.

Эфирную вытяжку присоединяют к фурфуролу и сушат прокаленным сульфатом натрия.

Эфир осторожно отгоняют на водяной бане, нагретой от 50 °С до 60 °С. После удаления эфира остаток перегоняют при атмосферном давлении на песчаной бане, собирая фракцию от 160 °С до 162 °С, и определяют выход фурфурола и показатель его преломления.

Показатель преломления фурфурола равен (n_D^{20}) 1.1594 - 1.1598.

23.2 Опыт 2. Качественные реакции на фурфурол

23.2.1 Опыт 2.1. Окисление фурфурола

На часовом стекле смешивают две капли полученного в первом опыте (п. 21.1) 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.

23.2.2 Опыт 2.2. Реакция с фуксинсернистой кислотой

В пробирку наливают 2-3 капли фурфурола, полученного в процессе опыта (п. 21.1.), и 8-9 капель дистиллированной воды. Содержимое пробирки тщательно встряхивают до получения однородной жидкости. Затем при помощи пипетки наносят 3-4 капли 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?

23.2.3 Опыт 3. Получение фенилгидразима фурфурола

В пробирку наливают 3-4 капли полученного фурфурола (п. 21.1.) 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.

Список использованных источников

- 1 Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. – 6 – е изд. – М.: Высшая школа, 2007. – 559 с. – ISBN 978-5-06-003834-7.
- 2 Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальдр, А.Т. Трощенко. – 4 – е изд. – М.: Высшая школа, 1981. – 592 с.
- 3 Артеменко, А.И. Практикум по органической химии / А.И. Артеменко [и др.]. – М.: Высшая школа, 2001.
- 4 Федотов, А.С. Практикум по органической химии / А.С. Федотов – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2001. – 69 с. ISBN 5-7410-0703-1.