



**Г.Б. ВОЛОДИНА, И.В. ЯКУНИНА**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ  
ПРАКТИКУМ ПО  
ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

**◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆**

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Тамбовский государственный технический университет

**Г.Б. ВОЛОДИНА, И.В. ЯКУНИНА**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Тамбов

◆ Издательство ТГТУ ◆  
2004

УДК 547(075)  
ББК Г2я73-5  
В68

Р е ц е н з е н т ы:

Кандидат химических наук, профессор ТГУ  
*А.И. Панасенко*

Доктор химических наук, профессор ТГТУ  
*А.Б. Климник*

**Володина Г.Б., Якунина И.В.**

**В68** Лабораторный практикум по органической химии. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. 80 с.

Пособие включает: небольшое теоретическое введение, связанное с экспериментом и облегчающее усвоение материала; типовые прописи лабораторных работ, дополненные методиками проведения качественных реакций на синтезированные вещества; предусмотрена проверка чистоты синтезированных продуктов, с целью оптимизации контроля подготовленности к занятию в конце каждой лабораторной работы приведены контрольные вопросы.

Практикум позволит студентам закрепить теоретические знания, овладеть техникой экспериментальных исследований и анализа полученных результатов.

Лабораторный практикум предназначен для студентов специальности 280202 и составлен по программе дисциплины "Органическая химия" с учетом учебного стандарта. Он также будет полезен для студентов специальностей 261201, 240802, 240902, 240401, изучающих органическую химию.

УДК 547(075)

ББК Г2я73-5

**ISBN 5-8265-0296-7**

© Володина Г.Б., Якунина И.В., 2004

© Тамбовский государственный

технический университет (ТГТУ), 2004

Учебное издание

**ВОЛОДИНА** Галина Борисовна  
**ЯКУНИНА** Ирина Владимировна

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Редактор **Т. М. Федченко**

Инженер по компьютерному макетированию **М. Н. Рыжкова**

Подписано к печати 06.07.2004

Формат 60 × 84 / 16. Бумага офсетная. Печать офсетная

Гарнитура Times New Roman. Объем: 4,65 усл. печ. л.; 4,58 уч.-изд. л.

Тираж 150 экз. С. 419

Издательско-полиграфический центр  
Тамбовского государственного технического университета  
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий практикум составлен в соответствии со стандартом и учебной программой по органической химии для специальностей: 240401, 240902, 240802, 261201 и может быть успешно использован студентами других специальностей, изучающими органическую химию. В него заложены следующие цели:

- практическое освоение студентами научно-теоретических положений изучаемой дисциплины;
- овладение техникой экспериментальных исследований и анализа полученных результатов;
- привитие навыков работы с лабораторным оборудованием, контрольно-измерительными приборами и вычислительной техникой.

При выполнении лабораторных работ студенты должны научиться безопасным приемам обращения с химическими реактивами, приборами и посудой, приобрести навыки в сборке установок для синтеза и анализа органических веществ, в проведении экспериментов и обобщении их результатов, научиться проводить расчеты теоретического выхода продуктов реакции, пользоваться справочной литературой.

В практикуме приведены правила техники безопасности при работе в лаборатории органической химии, показаны приемы сборки основных приборов и установок, а также перечислен необходимый минимум лабораторного оборудования и химической посуды. Материалы практикума знакомят студентов с основными методами выделения, очистки и идентификации органических соединений, формируют представления об их качественном, количественном и функциональном анализе.

Для более углубленного изучения курса органической химии в практикум включены прописи синтезов некоторых органических веществ, в том числе синтез и анализ синтетических и природных высокомолекулярных соединений (ВМС), красителей и кислотно-основных индикаторов. Закреплению учебного материала способствуют приводимые после каждой темы контрольные вопросы.

Знание теории и навыки, полученные в ходе выполнения лабораторных работ, и изучения органической химии, позволят студентам лучше разобраться в процессах, протекающих в окружающей среде, увидеть не только их последствия, но и найти причины их возникновения.

### **ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

1 Приступая к работе в лаборатории студенты должны ознакомиться с расположением средств пожаротушения и оказания первой медицинской помощи.

2 При подготовке к лабораторной работе студенты должны внимательно изучить задание по выполнению опытов, обратив особое внимание на правила, обеспечивающие безопасность. Необходимо познакомиться со свойствами применяемых в синтезе веществ (огнеопасность, токсичность и т.д.).

3 При работе в лаборатории (химическом кабинете) следует помнить, что все органические соединения ядовиты, а многие из них взрыво- и огнеопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать чистоту, быть внимательным и аккуратным, исключить попадание веществ на кожу и одежду.

Во время выполнения опытов не касаться руками лица и глаз. После работы тщательно вымыть руки с мылом.

4 В лаборатории необходимо соблюдать чистоту, не принимать пищу, не пить воду из лабораторной посуды, не пробовать вещества на вкус. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары движением руки.

5 Категорически запрещается работать в лаборатории одному.

6 Нельзя проводить опыты в загрязненной посуде.

7 Органические соединения в паро- и газообразном состоянии в смеси с воздухом способны взрываться. Не допускайте образования таких смесей.

8 Плотность паров органических соединений выше, чем плотность воздуха, поэтому по соседству с легколетучими горючими жидкостями не должно быть включенных плиток и горелок.

9 При перегонке органических веществ во избежание взрыва нагреваемая колба должна иметь сообщение с атмосферой.

10 Нельзя наклоняться над сосудом (колбой, пробиркой и т.д.), в котором кипит жидкость, так как брызги жидкости могут попасть в глаза. При проведении работ по сплавлению со щелочью, металлическим натрием, концентрированными кислотами всегда следует пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками.

11 При смешивании жидкостей более тяжелую из них приливают при перемешивании к жидкости с меньшей плотностью. Например, серную кислоту льют в воду, а не наоборот.

12 Работу с большинством органических веществ следует проводить только в вытяжных шкафах или в хорошо проветриваемом помещении.

13 Остатки реактивов следует обезвреживать и сливать в специальные емкости для отходов.

14 При проведении работы по сплавлению органического вещества с металлическим натрием следите, чтобы вблизи не было воды. Резать натрий можно только на сухой фильтровальной бумаге, защитив себя очками или маской. По окончании работы необходимо тщательно собрать все остатки непрореагировавшего натрия в банку с керосином, мелкие остатки уничтожают, растворяя их в спирте.

15 При работе с бромом следует помнить, что это очень ядовитое вещество, сильно действующее на слизистые оболочки и образующие на коже труднозаживающие ожоги. Все работы с бромом проводят в вытяжном шкафу. В случае ожога бромом обожженное место продолжительное время обрабатывают спиртом, затем направляют пострадавшего в медицинский пункт.

16 При попадании кислот на кожу нужно быстро промыть пораженное место струей воды, а затем – 2...3 %-м раствором соды. При ожоге едкими щелочами надо также хорошо промыть пораженное место водой, а затем – 2...3 %-м раствором уксусной кислоты. При случайном попадании кислоты или щелочи в глаза тотчас промыть их большим количеством воды, а затем обработать тампоном, смоченным в растворе соды или борной кислоты, и вновь промыть водой.

17 Запрещается нагревать летучие и легковоспламеняющиеся жидкости и вещества (эфир, петролейный эфир, бензин, спирт, ацетон, сероуглерод и др.) на открытом пламени. Для этого пользуйтесь водяной баней или электрической плиткой с закрытой спиралью. При перегонке таких веществ обязательно применяйте холодильники с водяным охлаждением. Нельзя перегонять жидкости досуха – это может привести к взрыву или пожару.

18 Категорически запрещается держать ртуть в открытой посуде. Все приборы, содержащие ртуть, должны быть помещены на бесщелевые подносы с достаточно высокими боковыми стенками. В случае поломки прибора, содержащего ртуть, необходимо поставить об этом в известность преподавателя или лаборанта. Выливать ртуть в раковины запрещается. Разлитую ртуть собирают с помощью амальгамированной медной пластинки в специальные толстостенные банки, закрытые пробкой. Остатки ртути, попавшие в щели пола, стола и т.д., следует обработать 20 %-м водным раствором хлорида железа (III) или порошком серы.

19 Концентрированные кислоты, щелочи, ядовитые и сильно пахнущие вещества обязательно хранить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

20 Легковоспламеняющиеся и взрывоопасные жидкости должны храниться в металлических шкафах в количестве, не превышающем ежедневной потребности.

21 В случае воспламенения одежды необходимо немедленно набросить на пострадавшего халат, пиджак и т.д. Ни в коем случае не давать ему бежать, так как это усиливает пламя. При возникновении пожара нужно сразу отключить вентиляцию и электроэнергию, принять меры к ликвидации загорания. При необходимости вызвать пожарную команду. При воспламенении эфира, бензола, бензина нельзя применять для тушения воду. В этих случаях пламя тушат песком или асбестовым одеялом.

22 При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности.

23 Запрещается беспорядочно смешивать органические вещества и проводить какие-либо опыты, не связанные с программой обучения.

24 После выполнения опытов следует сдать реактивы, посуду и оборудование лаборанту или преподавателю (дежурному).

## СОСТАВЛЕНИЕ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Каждый эксперимент, проведенный в лаборатории по синтезу или анализу органического соединения, должен быть запротоколирован в виде отчета. Отчет позволяет систематизировать исследования, сделать правильные выводы из экспериментов, найти ошибки и наметить пути их устранения, а также вести контроль и учет расходования реактивов, посуды и времени на постановку опыта.

### Примерная форма отчета по синтезу органического соединения

#### О Т Ч Е Т

по лабораторной работе \_\_\_\_\_ (название)

студента \_\_\_\_\_ группы \_\_\_\_\_

- 1 Основные реакции
- 2 Побочные реакции
- 3 Свойства исходных и полученных веществ по литературным данным
- 4 Особенности мер техники безопасности при проведении синтеза (анализа)
- 5 Расчет выхода продуктов реакции, исходя из задания преподавателя
- 6 Схема прибора для проведения синтеза
- 7 Описание хода синтеза
- 8 Выход продукта
- 9 Исследование свойств полученного продукта
- 10 Индивидуальное задание преподавателя
- 11 Подпись лаборанта о сдаче реактивов, посуды и рабочего места
- 12 Подпись руководителя занятия

Лабораторная химическая посуда и оборудование

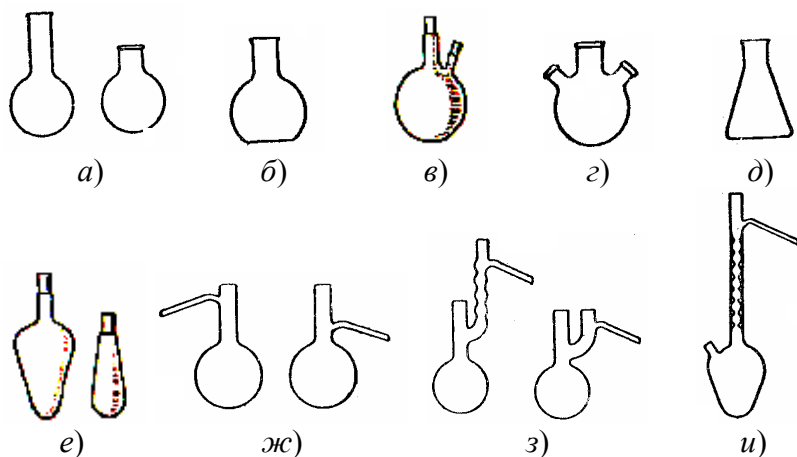
### 1 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ

В химических лабораториях обычно используют стеклянную посуду. Она изготавливается, как правило, из специального стекла, которое устойчиво к кислотам, щелочам и большинству химических реагентов (кроме фтороводорода и расплавленных щелочей), и обладает сравнительно небольшим коэффициентом линейного расширения. Посуда из стекла очень удобна – она прозрачна, хорошо моется и сушится, легко поддается термической обработке. Основным ее недостатком является хрупкость.

**Стаканы** обычно изготавливаются из термостойкого стекла и бывают различной вместимости (от 50 до 1000 см<sup>3</sup>). Они служат для вспомогательных работ – чаще с водными растворами, реже – с органическими жидкостями.

**Колбы** – основная лабораторная посуда при проведении органического синтеза. Колбы бывают круглодонные, плоскодонные, грушевидные, конические и др. (рис. 1). Плоскодонные и конические колбы обычно используют в качестве приемников при перегонке жидкости, для кристаллизации, а также для приготовления растворов. Их нельзя применять для нагревания жидких веществ до высоких температур и

использовать при вакуум-перегонке. Несоблюдение этих правил может привести к серьезным последствиям, например, взрыву. Для перегонки, в том числе и под вакуумом, используют круглодонные колбы, которые могут быть широкогорлыми и узкогорлыми, длинногорлыми и короткогорлыми.



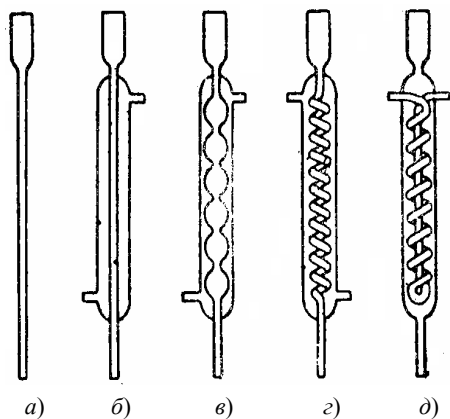
**Рис. 1 Колбы:**

*a* – круглодонные; *б* – плоскодонные; *в* – двугорлая; *з* – трехгорлая;  
*д* – коническая; *е* – грушевидные; *жз* – колба Вюрца; *з* – колба Клайзена;  
*и* – колба Фаворского (с дефлегматором)

Колбы могут быть двух-, трехгорлыми и т.д. Многогорлые колбы обычно применяют для специальных синтезов. Круглодонные колбы, снабженные отводной трубкой, называют *колбами Вюрца* (рис. 1, *ж*). Они предназначены для перегонки жидкости под атмосферным давлением. Круглодонные колбы с боковым вертикальным ответвлением, имеющим отводную трубку, называются *колбами Клайзена* (рис. 1, *з*) и используются для перегонки при пониженном давлении. Применяется при перегонке и колба Фаворского – круглодонная колба с дефлегматором и отводной трубкой (рис. 1, *и*).

**Холодильники** служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении органических жидкостей. Самый простой холодильник – воздушный, представляет собой длинную стеклянную трубку. Такие холодильники применяются при перегонке высококипящих жидкостей. При перегонке низкокипящих жидкостей используют холодильник Либиха – такую же стеклянную трубку, но впаянную в другую, более широкую. Внешняя часть холодильника ("рубашка") имеет два отростка, на которые надевают резиновые трубки. Одну из них присоединяют к водопроводному крану, а другую отводят в раковину (охлаждающий агент – вода). Холодильник Либиха может быть нисходящим и обратным. Если он используется как обратный холодильник, то его крепят в штативе строго вертикально; если же как нисходящий, то его крепят с небольшим наклоном (относительно стола) в сторону приемника.

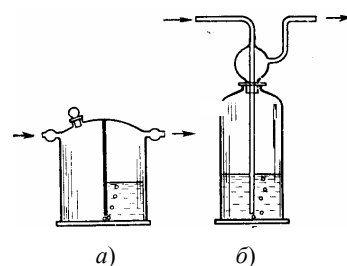
И в том и в другом случае вода в холодильник подается через нижний отросток. Для лучшей конденсации паров кипящей жидкости холодильник должен быть полностью заполнен проточной водой. Холодильник соединяют с приемником при помощи специального приспособления – *алонжа*, позволяющего направлять стекающую жидкость. В лабораторной практике часто используют и другие типы холодильников, например, шариковые и змеевиковые, охлаждающая способность которых лучше (рис. 2).



**Рис. 2 Холодильники:**

*a* – воздушный; *б* – Либиха; *в* – обратный шариковый; *з* – обратный с охлаждаемой спиралью (змеевиковый); *д* – обратный с охлаждающей спиралью (Димрота); *е* – обратный с двойным охлаждением (рубашкой и охлаждающей спиралью)

**Дефлегматоры** бывают различной конструкции и применяются для более тщательной фракционной перегонки. В верхнее отверстие дефлегматора вставляют термометр, а с помощью отводной трубки в верхней части дефлегматор



**Рис. 3 Промывные склянки:**

*a* – склянка Тищенко;  
*б* – склянка Дрекселя

(рис. 3)  
 самой фрак-

соединяют с холодильником.

**Хлоркальциевые трубки** предназначены для защиты реакционной смеси или одного из реагирующих веществ от влаги воздуха. В качестве поглотителя влаги используют хорошо прокаленный хлорид кальция.

**Промывные склянки** применяются для осушки, очистки или улавливания некоторых газов. Наиболее часто используют склянки Тищенко и Дрекслея (рис. 3). Обычно они содержат серную кислоту или концентрированный раствор щелочи.

**Пробки** служат не только для закупоривания химической посуды, но и для соединения отдельных частей прибора. Они бывают резиновыми, корковыми, пластмассовыми или стеклянными, в зависимости от характера применяемых веществ, условий и целей работы. Для соблюдения особой герметичности применяют резиновые пробки. Однако резиновые, корковые и пластмассовые пробки нестойки к действию высокой температуры и некоторых химических реагентов. Отверстия в пробках делают специальными металлическими сверлами, диаметр которых должен быть несколько меньше необходимого отверстия (сверлить начинают с узкого конца пробки).

**Термометры.** В химических лабораториях чаще всего применяют ртутные термометры. Термометры бывают различной конструкции. Наиболее распространены обычные ртутные термометры (химические) и технические (с прямой и изогнутой трубками).

При работе с термометрами необходимо соблюдать ряд правил. После каждого измерения температуры остывший термометр протирают спиртом. Термометр следует хранить в специальном футляре или отведенном для него месте в ящике лабораторного стола. Если же термометр разбился, необходимо сразу же собрать пролившуюся ртуть и уничтожить ее следы.

**Электрические плиты** бывают с открытой и закрытой спиралью. Первые применяют, если исключено попадание на них нагреваемого вещества. Наиболее удобны и безопасны электрические плиты с закрытой спиралью. Такие плиты с асбестовой нагреваемой поверхностью и выступающими бортиками можно использовать в качестве песчаных бань. Для этого на асбестовую поверхность достаточно насыпать ровным слоем песок.

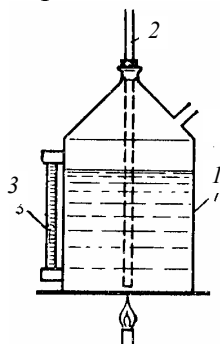


Рис. 4 Парообразователь:  
1 – корпус;  
2 – стеклянная трубка;  
3 – водомерное стекло

Ни в коем случае нельзя пользоваться неисправными электрическими плитами, например, имеющими оголенный шнур.

Бани для нагревания обеспечивают равномерное и безопасное нагревание, предохраняют реакционную смесь от перегрева, препятствуют возникновению пожаров (например, при повреждении стеклянной посуды). Бани бывают водяные, песчаные, воздушные и масляные. Теплопроводящей средой в них служат, соответственно вода, песок, воздух и масло. Выбор этих бань определяется свойствами нагреваемого вещества или реакционной смеси, а также температурой, необходимой для их нагревания. Так, водяные бани применяют при нагревании веществ до 100 °С (их желательнее заполнять дистиллированной водой); для нагрева до более высокой температуры используют другие виды бань (максимальная температура, достигаемая при нагревании на электрической воздушной бане, приблизительно 250 °С, на песчаной – не выше 400 °С, на масляной – до 150 °С). Следует помнить, что водяные бани нельзя применять при работе с металлическим натрием или калием.

**Парообразователь** служит источником пара для перегонки с водяным паром и для нагрева водяных бань. Он представляет собой металлический сосуд (чаще всего – медный) со стеклянной трубкой, опущенной почти до дна. Эта трубка предохраняет от резкого повышения давления при сильном нагревании воды (рис. 4), т.е. играет роль предохранительного клапана. Длина трубки должна быть не менее 70...80 см. Работать без предохранительной трубки категорически запрещается.

**Эксикаторы** – емкости из толстостенного стекла – предназначены для высушивания твердых веществ. Различают обычные и вакуум-эксикаторы (рис. 5). В последних имеется тубус, в который на резиновой пробке или на шлифе вставляют трубку с краном. Эту трубку через

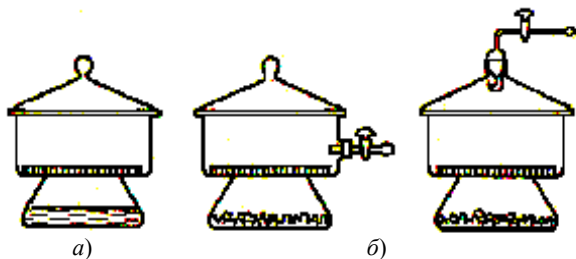


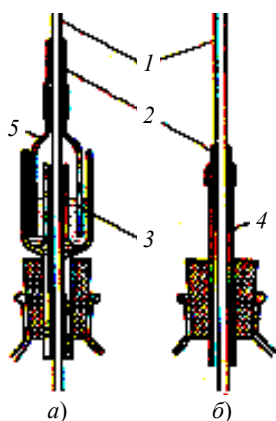
Рис. 5 Эксикаторы:  
а – обычный;  
б – вакуум-эксикаторы



манометр и предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом и создают в эксикаторе вакуум. Вещество, которое подвергают сушке, на часовом стекле или в чашке Петри помещают в эксикатор на фарфоровую подставку. В качестве осушающего агента применяют безводные хлорид кальция, сульфат магния, сульфат натрия, натронную известь, гидроксид натрия, оксид фосфора (V) и др. Концентрированную серную кислоту также используют для поглощения влаги, остатков спирта, эфира, ацетона, анилина и пиридина, но только в обычных эксикаторах.

**Резиновые трубки (шланги)** служат для соединения отдельных частей в приборах и для подвода и отвода воды и газа. Однако резиновые трубки легко разрушаются при действии высокой температуры и некоторых газов (хлор, кислород, хлороводород, аммиак и др.). Поэтому часто применяют трубки из полиэтилена, которые устойчивы к действию большинства органических веществ и агрессивных сред. Такие трубки обычно используют только при комнатной температуре (при нагревании они легко деформируются).

**Установки для перемешивания.** Часто при проведении органических синтезов требуется перемешивание. Если оно осуществляется в открытых сосудах, то используют стеклянные или металлические мешалки различных конструкций. Стержень мешалки крепят встык с валом мотора с помощью резиновой трубки, а затем его трубки, или через отверстие к штативу. Это необходимо для размещения мешалки в среде препятствующими действием утечку летучих веществ из затворы. Самым простым новым шланга. Полная ртутного или глицеринового регулируют с помощью



**Рис. 6** Типы уплотняющих затворов для мешалок:

- a* – с использованием ртути или глицерина; *б* – с использованием отрезка резинового шланга;  
 1 – мешалки; 2 – отрезки резинового шланга; 3 – ртуть или глицерин;  
 4 – стеклянная трубка;  
 5 – стеклянная насадка

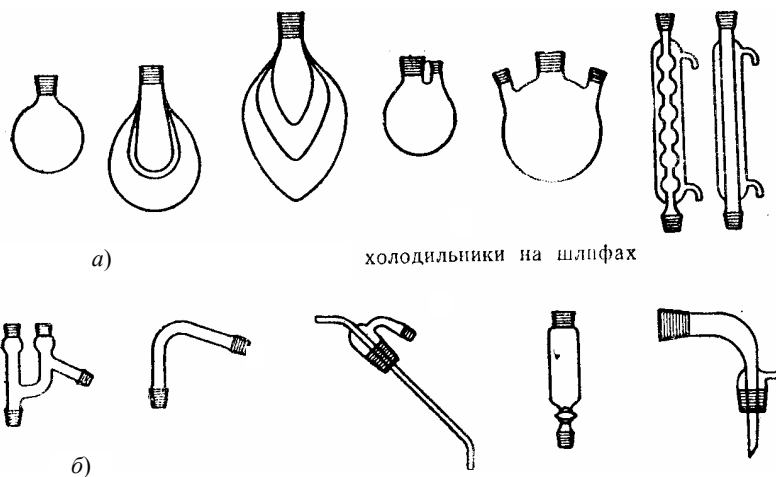
**Форштосы** – бывают различных видов – со в качестве насадок для проведения нескольких нагревания с обратным одновременным добавлением

**Приборы на шлифах.** В зуется химическая стеклянная

позволяющими быстро соединять друг с другом отдельные части химических приборов, добиваясь при этом высокой герметичности. Чаще используются конусообразные шлифы, которые имеют стандартные размеры ("нормальные" шлифы). Они обозначаются номерами, соответствующими верхним диаметрам (в миллиметрах), например, 7,5–10,5; 14,5; 29; 45. Каждый шлиф состоит из двух частей: муфты и керна. Перед сборкой приборов kern следует слегка смазать вазелином (или вакуумной смазкой), вставить его в муфту и при легком нажатии провернуть, добиваясь при этом прозрачности шлифа. Смазки берут немного – она не должна выдавливаться из шлифа. Если отдельные части прибора имеют шлифы разных размеров, то следует применять различные переходы на шлифах.

Применение посуды со стандартными шлифами (рис. 7), например: колбы, капельные и делительные воронки, холодильники, алонжи, форштоссы, дефлегматоры, пробки, затворы, позволяет быстро и легко собрать самую сложную установку (прибор).

пропускают или через отрезок стеклянной пробки, прикрепленной с помощью лапки для придания мешалке нужного направления смеси, изолированной от специальными устройствами, влаги воздуха и предотвращающими реактора, применяют специальные уплотнением может служить отрезок рези- герметизация достигается при применении затвора (рис. 6). Скорость перемешивания реостата или автотрансформатора (ЛАТР). специальные насадки для колб. Они шлифами и без них. Их часто используют одnogорлых колб, предназначенных для операций одновременно (например, для холодильником при перемешивании с вещества в реакцию смесь и т.д.). лабораторной практике широко исполь- посуда со стандартными шлифами, по-



**Рис. 7 Посуда на шлифах:**  
*a* – колбы и холодильники на шлифах;  
*б* – насадки, капельные воронки, аллонж на шлифах

## 2 ТРЕБОВАНИЯ К ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЕ И РАБОТА С НЕЙ

Химическая посуда должна быть совершенно чиста и умение мыть посуду является частью лабораторной техники.

Загрязнения удаляют различными способами: механическими, химическими, физическими или их комбинацией.

Посуду, не загрязненную веществами, плохо растворимыми в воде (смола, жир и т.д.), обычно моют теплой водой с применением мыла, синтетических моющих средств, 10 %-го раствора тринатрийфосфата и др. При этом используют различные щетки и ерши. Вымытую посуду несколько раз споласкивают дистиллированной водой для удаления солей, содержащихся в обычной воде. Стеклопосуда считается чистой, если на ее стенках вода образует равномерную пленку.

Если посуда загрязнена органическими веществами, которые нерастворимы в воде, то для очистки применяют органические растворители (спирты, ацетон, тетрагидрофуран, бензин, скипидар и др.). Однако надо помнить, что почти все органические растворители (кроме  $CCl_4$ ) огнеопасны и работать с ними можно только вдали от огня. После обработки посуды этими растворителями ее снова моют водой и сушат.

Иногда приходится прибегать к химическим методам очистки посуды: хромовая смесь, подогретый 5 %-й раствор перманганата калия, смесь соляной кислоты и пероксида водорода (смесь Комаровского), концентрированная серная кислота или концентрированные (до 40 %) растворы щелочей.

После мытья посуду тщательно сушат (за исключением случаев, когда предстоящая работа связана с водными растворами).

Чистую и сухую посуду хранят в закрытых шкафах или ящиках стола. При работе со стеклянной химической посудой необходимо соблюдать определенную осторожность: она часто бьется при случайных ударах и неправильном хранении (при этом следует опасаться порезов). Поэтому при сборке установок надо проявлять осторожность и внимание.

### Лабораторная работа № 1

#### СПОСОБЫ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы:

- 1 Познакомить с некоторыми методами очистки и выделения органических соединений.
- 2 Привить навыки обращения с химической посудой, установками для очистки и выделения органических соединений, реактивами.
- 3 Закрепить полученные знания на конкретных примерах очистки сточных вод.
- 4 Привить навыки самостоятельной работы с литературными источниками по органической химии, защите окружающей среды.

## 5 Развить умение формулировать выводы.

Органические вещества встречающиеся в природе, а также, получаемые в лабораториях и на химических заводах, обычно представляют собой смеси нескольких органических соединений. Абсолютно чистых веществ нет и быть не может. В зависимости от метода очистки вещество содержит определенное количество примесей. Обычными методами очистки можно достичь содержания основного вещества 9,9...99,95 %.

Для характеристики чистоты вещества используют следующие константы и методы: температура плавления, температура кипения, коэффициент преломления, плотность, данные спектров поглощения, спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрии, хроматографический анализ, люминесцентный анализ и др.

*Реактивы* (в расчете на одно рабочее место):

1	Спирт этиловый (техн.)	30 см <sup>3</sup>
2	Спирт этиловый для спиртовки	10 см <sup>3</sup>
3	Бензойная кислота (или ацетанилид) техн.	1 г
4	Фталевая кислота (техническая)	1 г
5	Эфир петролейный	6 см <sup>3</sup>
6	Эмульсия этилацетата в воде 3 %	10 см <sup>3</sup>
7	Горячая вода	50 см <sup>3</sup>
8	Лед	

*Посуда и приборы* (в расчете на одно рабочее место):

1	Химический стакан (емкость 100 см <sup>3</sup> )	2
2	Фильтровальная бумага	1
3	Стеклянная воронка	2
4	Стеклянная палочка	1
5	Кристаллизатор	1
6	Водяная баня	1
7	Плитка	1
8	Установка для фильтрования (рис. 9)	1
9	Колба для нагревания воды	1
10	Полотенце	1
11	Установка для перегонки (рис. 10)	1
12	Фарфоровая чашка	1
13	Спиртовка	1
14	Делительная воронка	1
15	Цилиндр (емкость 10 см <sup>3</sup> )	2
16	Коническая колба с притертой пробкой	2

### 1.1 Кристаллизация

Кристаллизация является классическим методом очистки кристаллических веществ. Метод основан на том, что разные вещества имеют разную растворимость в определенном растворителе, причем понижение температуры (за редкими исключениями) приводит к уменьшению растворимости веществ.

В общем случае необходимо учитывать следующие требования к растворителям:

- 1) растворитель должен хорошо растворять вещество при нагревании и плохо – при охлаждении;
- 2) растворитель не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом;
- 3) растворитель желателно применять в минимальных количествах, иначе очищаемое вещество не будет полностью выделяться при охлаждении.

Фильтрованием горячего раствора отделяют нерастворимые примеси, и после охлаждения вещество выделяется из раствора в виде кристаллов. Повторные перекристаллизации обычно уменьшают количе-

ство примесей. Вариантом метода является кристаллизация из расплава. Специальный вариант – зонная плавка – применяется для глубокой очистки веществ.

## МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Небольшое количество ( $\approx 1$  г) загрязненной бензойной кислоты растворите в 30...50 см<sup>3</sup> кипящей воды в химическом стакане (колбе) и нагрейте на водяной бане 5...10 мин. Полученный горячий раствор быстро отфильтруйте через складчатый фильтр, (изготовление складчатого фильтра показано на рис. 8, б), помещенный в стеклянную воронку.

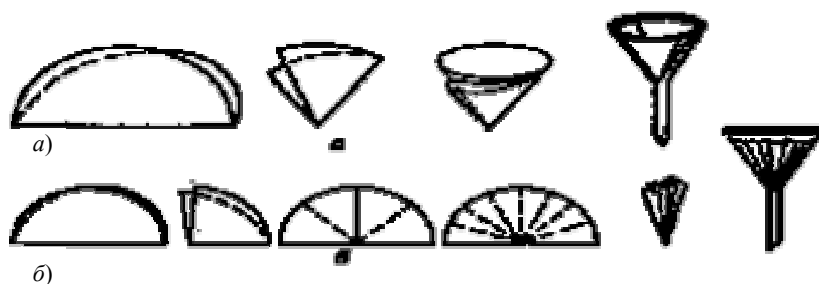


Рис. 8 Последовательные действия при изготовлении простого (а) и складчатого (б) фильтров

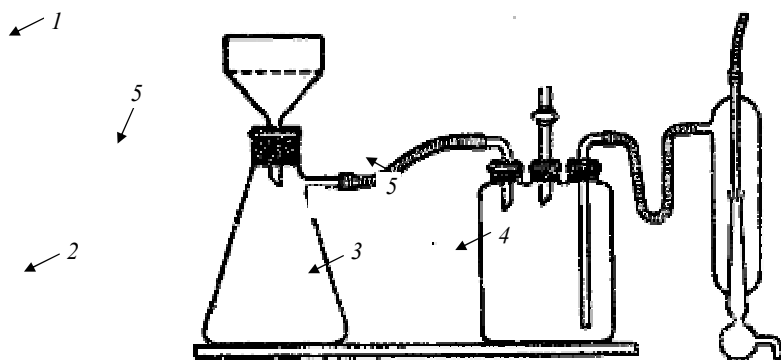


Рис. 9 Схема прибора для фильтрования при уменьшенном давлении:

1 – воронка Бюхнера; 2 – колба Бунзена; 3 – предохранительная склянка;

4 – водоструйный насос; 5 – вакуумные шланги

Собранный в стакан или колбу фильтрат охладите струей ледяной воды или в кристаллизаторе со льдом при перемешивании. Выделяются белые кристаллы бензойной кислоты. Через несколько минут осадок отфильтруйте на установке (рис. 9), высушите при 60 °С и определите температуру плавления.

### 1.2 Перегонка. Очистка спирта

Перегонкой называют процесс, в ходе которого вещество нагревают до температуры кипения, образовавшийся пар отводят и конденсируют. Перегонка применима, если вещество устойчиво при температуре кипения.

Существует три способа перегонки жидкости:

а) при нормальном давлении (простая и фракционная перегонка);

б) при пониженном давлении (перегонка в вакууме);

в) с водяным паром.

*Перегонка при нормальном давлении* (простая перегонка). Этот способ применяют, если разница в температурах кипения веществ, входящих в состав разделяемой смеси, не менее 80...100 °С или если основное вещество необходимо отделить от нелетучих примесей. Схема установки для простой перегонки показана на рис. 10.

Установка для перегонки обязательно должна иметь сообщение с атмосферой. Перегонку нельзя проводить досуха, в колбе всегда должно оставаться немного жидкости.

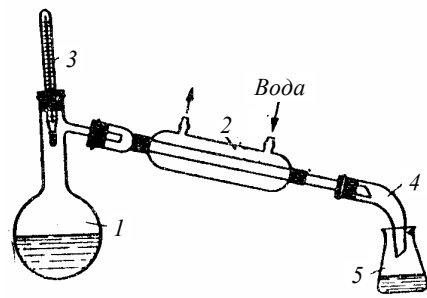
Колбу Вюрца подберите такого размера, чтобы перегоняемая жидкость заполняла ее не более чем на 2/3 объема. При соединении колбы с холодильником необходимо, чтобы конец ее отводной трубки вы-

ступал из пробки в холодильник не менее чем на 2...3 см. Ртутный шарик термометра должен находиться на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки.

Если температура 120...130 °С, то При перегонке жидкости непроточную воду (т.е. после прекращения ее

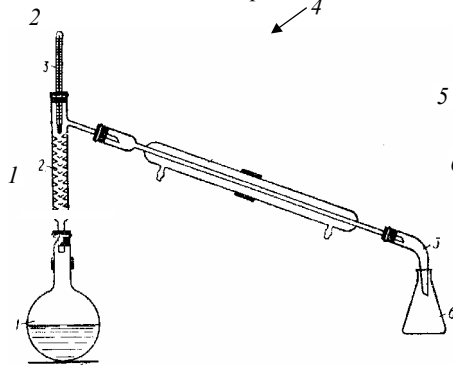
Если перегоняемая пературы кипения азеотропных смесей, *перегонку* (рис. 11). Для ректификационные дефлегматора состоит в происходит их первую очередь, Конденсирующиеся перегонную колбу. Это разделения смеси.

Если температура выше то нагревание следует *Перегонка при вакууме*). Применяют в полностью или частично (при атмосферном пониженном давлении, нижеается, а значит, В связи с изменением фиксировать величину производят перегонку



**Рис. 10 Установка для простой перегонки:**

1 – колба Вюрца; 2 – прямой холодильник; 3 – термометр; 4 – алонж; 5 – колба-приемник



**Рис. 11 Прибор для фракционной перегонки:**

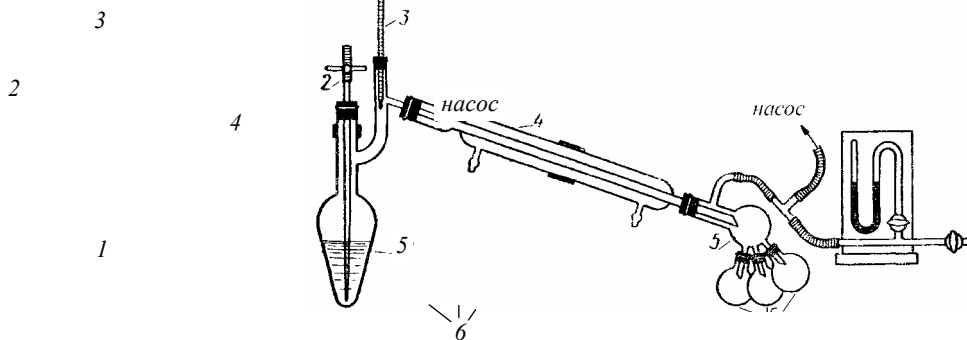
1 – круглодонная колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр; 4 – прямой холодильник; 6 – колба-приемник

кипения перегоняемой жидкости не выше применяют проточное водяное охлаждение. с более высокой температурой кипения – воду, которая осталась в холодильнике (подачи) или воздушный холодильник.

смесь состоит из компонентов, тем- которых близки и которые не образуют применяют дробную или *фракционную* этого обычно используют дефлегматоры и колонки. Сущность действия том, что при прохождении по нему паров охлаждение и частичная конденсация, в высококипящего компонента. пары в виде жидкости (флегмы) стекают в обеспечивает высокую эффективность

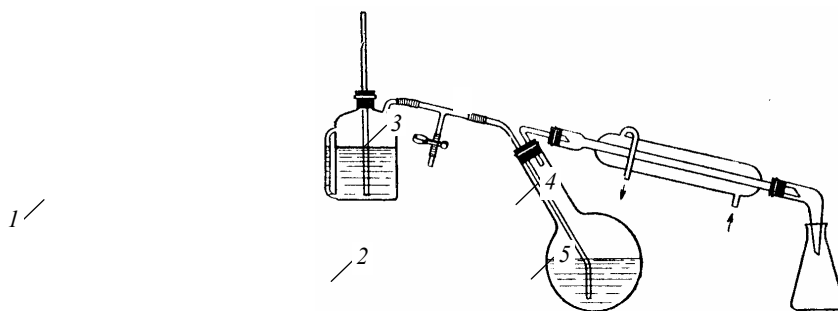
6 кипения перегоняемых жидкостей не 80 °С (спирт, ацетон, эфир, бензол, и др.), проводить только на водяной бане.

*пониженном давлении* (перегонка в том случае, если перегоняемые вещества разлагаются при температуре кипения давлении). Если перегонку проводить при то температура кипения веществ по- уменьшается возможность их разложения. температуры кипения всегда нужно атмосферного давления, при котором (рис. 12).



**Рис. 12 Прибор для перегонки под уменьшенным давлением:**

1 – перегонная колба; 2 – капилляр; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – алонж-"паук"; 6 – колбы-приемники



**Рис. 13 Установка для перегонки с водяным паром:**

1 – паробразователь; 2 – круглодонная колба; 3 – холодильник; 4 – алонж; 5 – колба-приемник

*Перегонка с водяным паром.* Этим способом пользуются для выделения из смесей веществ, которые кипят при довольно высокой температуре, а поэтому не исключена возможность их разложения. Перегонять с водяным паром можно только органические вещества, которые нерастворимы или труднорастворимы в воде, а также не взаимодействующие с ней. Кроме того, этот метод применяется для разделения таких смесей веществ, из которых только одно улетучивается с паром (рис. 13).

## МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Небольшое количество спирта (около 30 см<sup>3</sup>), загрязненного любой растворимой примесью (водой, ацетоном, пиридином и др.), очистите методом простой перегонки. Исходя из количеств взятого и очищенного спирта, рассчитайте массовую долю спирта в первоначальной смеси. Следует обратить внимание на показание термометра в процессе перегонки. Сохраняется ли оно все время постоянным?

### 1.3 Возгонка (сублимация). Очистка бензойной кислоты возгонкой

Возгонка, или сублимация, связана с переходом кристаллического вещества, нагретого ниже его температуры плавления, в парообразное состояние (минуя жидкую фазу), а затем при охлаждении – опять в твердое состояние. Этим способом хорошо очищаются вещества, если летучесть *соответствующих* загрязнений отличается от летучести основного вещества. Таким способом можно очистить бензойную кислоту, антрацен, нафталин, йод, серу и др.

Возгонку можно проводить при нормальном и пониженном давлении.

## МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Около 1 г технической фарфоровую чашку и накройте нагрейте, не допуская плавления кислота возгоняется и оседает в твердые вещества можно очистить

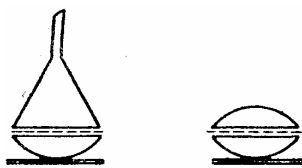


Рис. 14 Установки для возгонки

бензойной кислоты поместите в стеклянной воронкой. Чашку слабо вещества (рис. 14). При этом бензойная виде игл на стенках воронки. Все ли подобным методом?

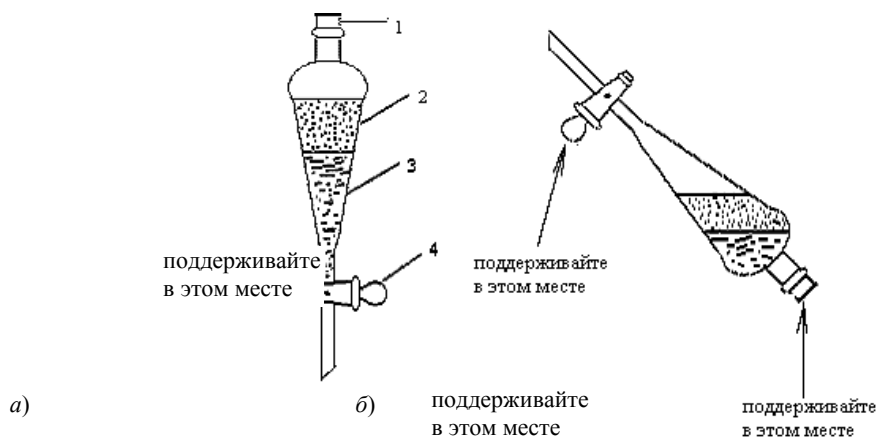
### 1.4 Экстракция. Извлечение

петролевым эфиром этилацетата из смеси этилацетат–вода

Экстракция, или извлечение, основана на различной растворимости веществ в двух несмешивающихся жидкостях. Чаще всего экстрагированию приходится подвергать водные растворы. Для этого пользуются делительной воронкой, в которую наливают раствор, содержащий экстрагируемое вещество, и растворитель, в котором это вещество растворяется лучше. Растворитель для экстракции должен:

- а) мало растворяться в другом растворителе, который содержит экстрагируемое вещество;
- б) заметно лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого это вещество экстрагируется;
- в) не должен химически взаимодействовать ни с экстрагируемым веществом, ни с растворителем, в котором оно растворено;
- г) быть сравнительно безопасным;
- д) легко удаляться при выделении вещества.

Делительную воронку, содержащую раствор экстрагируемого вещества и растворитель (не более 2/3 ее объема), закрывают пробкой и осторожно встряхивают, придерживая при этом пробку (рис. 15). В воронке может повышаться давление за счет испарения растворителя, поэтому нужно периодически открывать кран и выпускать пары растворителя (при этом воронку держат трубкой вверх (рис. 15, б)). После встряхивания делительную воронку закрепляют в штативе и оставляют до полного разделения слоев. Затем открывают пробку и, осторожно открывая кран, медленно сливают нижний слой в емкость. Оставшийся слой (экстракт) выливают в колбу и после этого растворитель отгоняют (рис. 10).



**Рис. 15 Экстрагирование жидкостей в делительной воронке:**

*a* – распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями: 1 – верхнее отверстие с пробкой; 2 – растворитель;  
3 – экстрагируемая смесь; 4 – кран;  
*б* – положение делительной воронки при стравливании избыточного давления

### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Около 10 см<sup>3</sup> 3 %-й эмульсии этилацетата в воде поместите в делительную воронку, прилейте 6 см<sup>3</sup> петролейного эфира и встряхните. Эфирный экстракт этилацетата после отстаивания будет находиться в верхнем слое, а вода – в нижнем.

*При проведении опыта поблизости не должно быть открытого огня!*

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Какие существуют методы очистки и выделения органических соединений?
- 2 Опишите установку для фракционной перегонки. В каких случаях ее используют? Чем она отличается от установки для простой перегонки?
- 3 Какие вещества можно перегонять с помощью простой и фракционной перегонки?
- 4 В чем сходство и отличие перегонки при нормальном и пониженном давлении?
- 5 Какие вещества можно перегонять с водяным паром?
- 6 Как можно очистить органические вещества возгонкой? В чем суть этого способа очистки?
- 7 Какие требования предъявляются к растворителям при кристаллизации и экстракции органических веществ?
- 8 Что такое фильтрование? Какие бывают фильтры?
- 9 Какими способами можно проводить фильтрование?
- 10 Какие из рассмотренных способов применяют для очистки сточных вод?

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

Цель работы:

- 1 Определить основные физические константы органических веществ.
- 2 Привить навыки обращения с установками для определения температур плавления и кипения; с ареометром и рефрактометром.
- 3 Закрепить полученные знания и навыки на конкретных примерах идентификации органических веществ.
- 4 Научить работать со справочниками по органической химии.
- 5 Развить умение анализа и сопоставления литературных и экспериментальных данных.

Анализируя органические вещества, отмечают агрегатное состояние, цвет, запах. Затем пробу подвергают прокаливанию в пламени горелки, отмечая при этом воспламеняемость, характер пламени, процесс плавления, запах образующихся веществ, вид остатка после прокалывания.

С помощью физических констант можно идентифицировать вещество и установить степень его очистки.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

*Реактивы* (в расчете на одно рабочее место):

- 1 Исследуемое вещество (твердое и жидкое)
- 2 Растворители (вода, разбавленная соляная кислота, разбавленный гидроксид натрия, петролейный эфир и др.)

*Посуда и приборы* (в расчете на одно рабочее место):

1 Капилляры	2
2 Стеклянная трубка	1
3 Прибор для определения температуры плавления (рис. 16)	1
4 Ступка с пестиком	1
5 Спиртовка	1
6 Установка для определения температуры кипения (рис. 10)	1
7 Набор ареометров	1
8 Цилиндр (50 см <sup>3</sup> и 100 см <sup>3</sup> )	2
9 Воронка	1
10 Рефрактометр	1
11 Индикаторная бумага универсальная	1
12 Предметное стекло	1
13 Пробирки	1
	0
14 Фильтровальная бумага	1

### 2.1 Температура плавления

Температурой плавления вещества называют температуру, при которой оно из твердого состояния переходит в жидкое (расплавленное).

Определение температуры плавления проводят нагреванием вещества в тонкостенном капилляре, запаянном с одной стороны. Перед наполнением капилляра вещество сушат и, соблюдая меры безопасности, растирают.

Капилляр заполните, погружая его на 2...4 мм в вещество, уплотните, бросая запаянным концом до высоты 0,5 см через вертикально стоящий стеклотрот (стеклянная трубка) на твердую поверхность. Заполненный капилляр прикрепите к термометру так, чтобы проба вещества находилась на уровне середины шарика термометра. Термометр с капилляром поместите в прибор для определения температуры плавления (рис. 16). Нагрев ведут медленно. Когда исследуемое вещество начинает заметно сжиматься и мокнуть, нагрев прекратите.



Началом плавления считают окончанием – исчезновение поинтервал характеризует веществ он обычно не превышает температуру плавления.

## 2.2 Температура кипения

Кипение – это процесс только с ее свободной внутри образующихся при этом Любая жидкость температурой кипения. В константа зависит от давления: давление ее паров становится равным атмосферному давлению.

Температуру кипения определяют как в жидкой, так и паровой фазе. Определение в паровой фазе дает более точный результат. Пределы значений температуры кипения являются хорошим показателем для суждения о чистоте вещества.

В небольшую колбу Вюрца налейте 10 см<sup>3</sup> исследуемой жидкости, внесите кипелки и закройте пробкой с термометром. Колбу нагрейте. Как только из отводной трубки в приемник упадет первая капля перегоняемого вещества, зарегистрируйте показание термометра (рис. 10). Если в процессе перегонки будет установлено, что температура кипения повысилась на 10 °С, то есть основание предполагать, что исследуемая жидкость – смесь веществ.

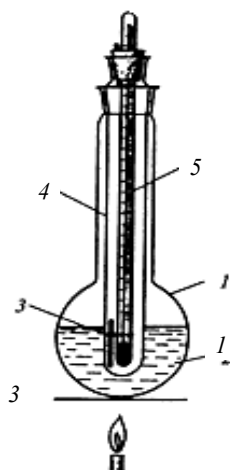


Рис. 16 Прибор для определения температуры плавления:

1 – круглодонная колба;  
2 – теплопередающая среда;  
3 – капилляр; 4 – пробирка

появление первой капли в капилляре, а следних кристаллов вещества. Этот температуру плавления. Для чистых веществ 0,5 °С. Наличие примесей понижает

интенсивного испарения жидкости не поверхности, но и во всем ее объеме пузырьков пара.

характеризуется определенной отличие от температуры плавления эта жидкость начинает кипеть тогда, когда

## 2.3 Плотность жидких веществ

Плотность – важная физико-химическая характеристика. Она позволяет различать изомеры, смеси веществ. Плотностью называют отношение массы вещества к его объему

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где  $m$  – масса тела, г;  $V$  – объем вещества, см<sup>3</sup>.

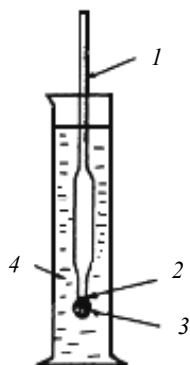


Рис. 17 Установка для определения плотности вещества при помощи ареометра:

1 – шкала плотности ареометра; 2 – связующая

В лаборатории плотность жидкостей измеряют с помощью пикнометров, гидростатических весов и ареометров. Наибольшее распространение получил последний способ.

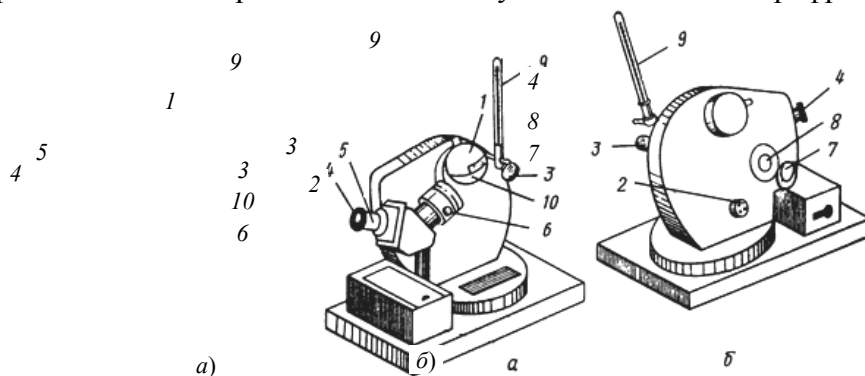
Для определения плотности в мерный цилиндр налейте 100...200 см<sup>3</sup> исследуемой жидкости и осторожно погрузите ареометр (рис. 17), подбирая тот, который будет свободно плавать в жидкости. Отсчет плотности проводят по шкале ареометра. Деление против верхнего мениска жидкости характеризует величину плотности. Всегда необходимо отмечать температуру, при которой определяется плотность. Если она отличается от принятой (обычно 15 или 20 °С), то в показания ареометра необходимо вносить поправки, которые имеются в справочной литературе.

## 2.4 Показатель преломления

Этот показатель используют для идентификации жидких веществ, проверки их чистоты, определения концентрации раствора. Измеряют показатель преломления с помощью рефрактометров (рис. 18). Показатель преломления зависит от температуры и длины волны света. Измеряют его в монохроматическом свете при постоянной температуре (прибегают к термостатированию). Обозначают  $n_D^{20}$  – это означает, что измерение выполнено при 20 °С для спектральной линии желтого натриевого пламени.

Порядок работы с рефрактометром изложен в инструкции к прибору ИРФ-22. Измерения проводят три раза. Для повторного измерения берут новую порцию жидкости. Перед каждым измерением промывочной жидкостью очищают призмы. После окончания работы призмы также промывают и между их половинками вставляют чистую фильтровочную бумагу. Полученные данные усредняют.

Измерьте показатель преломления исследуемого вещества на рефрактометре.



**Рис. 18 Рефрактометр ИРФ-22:**

*a* – вид справа; *б* – вид слева; 1 – измерительная головка;

2 – маховик для измерения положения плоскостей призмы; 3 – осветительное зеркало; 4 – окуляр; 5 – зрительная труба; 6 – винт; 7 – зеркало для освещения шкалы; 8 – окошко; 9 – термометр; 10 – измерительная призма

## 2.5 Определение pH среды

Нанесите каплю испытуемого вещества или его раствора на универсальную индикаторную бумагу и сравните цвет полученной окраски в месте нанесения со шкалой. Если pH меньше 7, то среда кислая, если больше 7, то – щелочная.

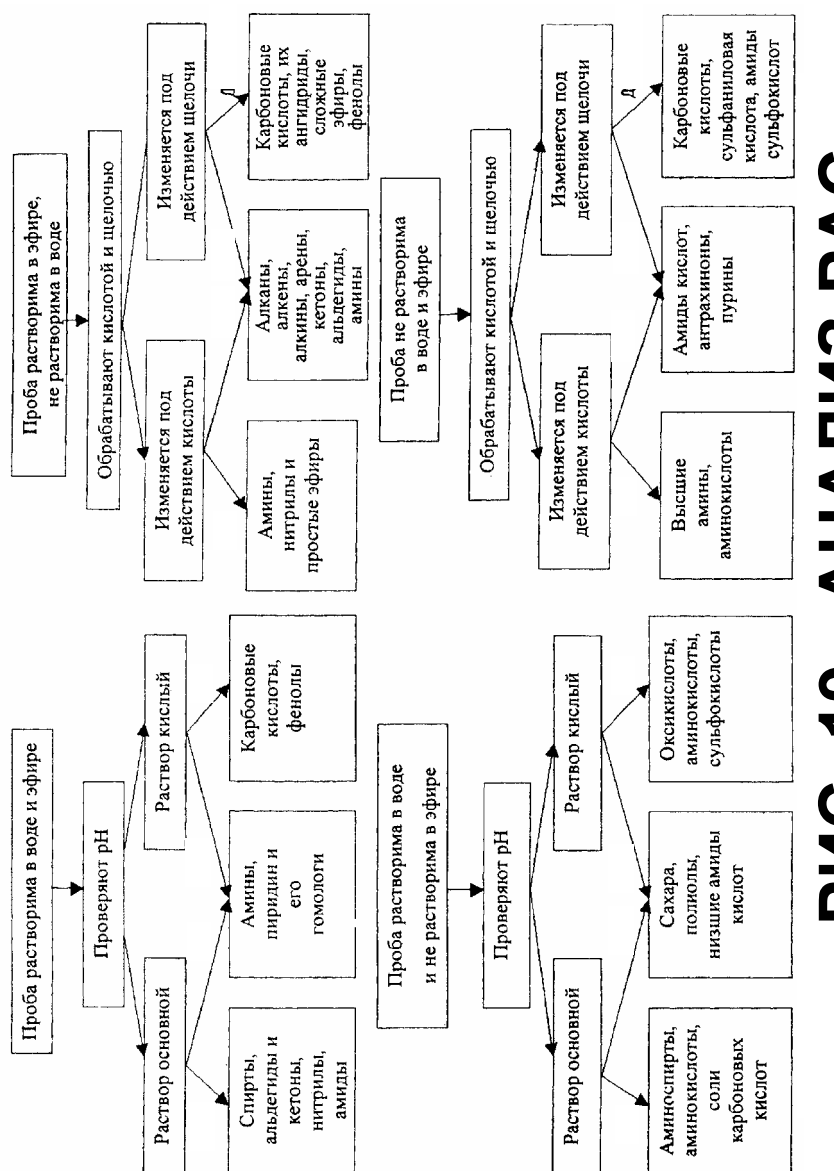
## 2.6 Растворимость

Растворимость характеризует свойство вещества образовывать с другими веществами однородные системы – растворы, в которых вещество находится в виде отдельных атомов, ионов, молекул или частиц. Определение растворимости позволяет сделать вывод о полярности молекулы, наличии определенных функциональных групп, выбрать растворитель для перекристаллизации твердого вещества. В качестве растворителей берут следующие вещества: воду, петролейный эфир, 5 % раствор гидроксида натрия, 5 % раствор соляной кислоты, концентрированную серную кислоту, иногда фосфорную кислоту.

### Определение растворимости

В пробирку внесите 0,1 г твердого или 0,2 см<sup>3</sup> жидкого вещества и небольшими порциями, постоянно встряхивая пробирку, прибавьте растворитель в количестве 3 см<sup>3</sup>. Подобным образом испытайте растворимость соединения во всех растворителях (см. рис. 19). Время на растворение не должно превышать 2...3 мин.

В упрощенном варианте в определении растворимости можно использовать воду, петролейный эфир (неполярный растворитель), растворы кислоты (HCl разб.) и щелочи (NaOH разб.).



### Контрольные вопросы

- 1 Техника безопасности при определении температуры кипения и температуры плавления.
- 2 Почему нагрев, особенно при приближении к точке плавления, ведут медленно?
- 3 Почему при определении температуры плавления нельзя повторно использовать один и тот же капилляр?
- 4 Почему скорость нагревания влияет на точность определения температуры плавления?
- 5 Зависит ли температура кипения от атмосферного давления?
- 6 Почему, определяя температуру кипения, нельзя быстро нагревать жидкость?
- 7 Как поступить, если установлено, что для анализа взята смесь?
- 8 Как поступить, если пределы температуры кипения велики?
- 9 Предложите способы разделения смесей:
  - а) твердых веществ;
  - б) жидких веществ;
  - в) выделение твердых веществ из раствора.
- 10 На чем основано измерение показателя преломления?

## КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

### Цель работы:

- 1 Изучить некоторые экспериментальные методы качественного определения элементов, входящих в состав органического соединения.
- 2 Привить навыки работы с металлическим натрием, химической посудой.
- 3 Закрепить полученные знания и навыки на конкретных примерах качественного анализа органических соединений.
- 4 Ознакомить с побочными процессами, проходящими при качественном определении элементов в органических веществах.
- 5 Привить навыки работы с литературой и умения формулировать выводы.

### Реактивы (в расчете на одно рабочее место):

1	Спирт этиловый для спиртовки	30 см <sup>3</sup>
2	Спирт этиловый для утилизации натрия	10 см <sup>3</sup>
3	Соляная кислота (1:1)	1 см <sup>3</sup>
4	Азотная кислота	3 см <sup>3</sup>
5	Уксусная кислота	2 см <sup>3</sup>
6	Сульфат меди (II) (безводн.)	2 г
7	Оксид меди (II) прокал.	3 г
8	Баритовая вода (или известковая вода)	10 см <sup>3</sup>
9	Сульфат железа (II) (10 % раствор)	1 см <sup>3</sup>
10	Раствор молибдата аммония	1 см <sup>3</sup>
11	Водный раствор нитрата серебра	0,5 см <sup>3</sup>
12	Ацетат свинца (капельница)	
13	Нитропруссид натрия (капельница)	
14	Исследуемое вещество	0,5 г
15	Натрий	0,25 г
16	Дистиллированная вода	
17	Хлорид железа (III) (капельница)	

### Посуда и приборы (в расчете на одно рабочее место):

1	Пробирки	7
2	Спиртовка	1

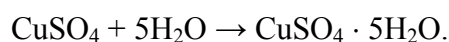
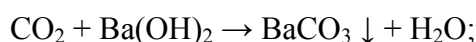
3	Пробка с газоотводной трубкой	1
4	Вата	
5	Пипетка	1
6	Капельницы	2
7	Медная проволока с петлей на конце	1
8	Пробирка для сплавления	1
9	Держатель	1
10	Чашка для выпаривания	1
11	Фильтровальная бумага	
12	Воронка	1
13	Лакмусовая бумага	
14	Штатив	1
15	Защитные очки	1

Качественный элементный анализ позволяет определить, из каких элементов построены молекулы данного органического вещества. Наиболее часто в состав органических веществ, помимо углерода и водорода входят кислород, сера, азот и галогены.

При выполнении элементного анализа органическое соединение разлагают таким образом, чтобы исследуемые элементы перешли в состав неорганических веществ. При этом углерод переходит в оксид углерода (IV), водород – в воду, азот – в цианид-ион, аммиак или молекулярный азот, сера в сульфид. Дальнейшее определение элемента проводят обычными методами аналитической химии.

### 3.1 Определение углерода и водорода

Определение основано на окислении органического соединения оксидом меди (II) при нагревании. При этом органическое соединение разлагается с выделением оксида углерода (IV) и воды. Оксид открывают с помощью баритовой воды, а воду – по образованию кристаллогидрата сульфата меди:



белый

голубой

### Методика выполнения работы

В сухую пробирку поместите 2...3 г прокаленного оксида меди (II) и 0,2...0,3 г исследуемого вещества. В середину пробирки поместите ватный тампон, на который нанесите 1,5...2 г сульфата меди (II). Пробирку закрепите в штативе, закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой поместите в

другую пробирку с баритовой водой. Пробирку с веществом нагрейте на пламени спиртовки. Вместо баритовой воды можно использовать известковую воду  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Что произошло с известковой водой? Как изменился цвет сульфата меди? На основании этого сделайте вывод о наличии углерода и водорода в исследуемом веществе.

### 3.2 Определение галогенов (проба Бельштейна)

При нагревании с медью органических соединений, содержащих галоген, образуются галогениды меди, окрашивающие пламя в зеленый цвет



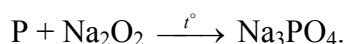
#### Методика выполнения работы

Петлю на конце медной проволоки прокалите на пламени спиртовки до исчезновения зеленого окрашивания пламени. После охлаждения нанесите на петлю исследуемое вещество и наблюдайте за цветом пламени.

Аналитический эффект – при наличии галогена пламя окрашивается в зеленый цвет.

### 3.3 Определение серы, азота, хлора и фосфора

Для определения наличия в исследуемом веществе серы, азота, хлора, фосфора сплавьте его с металлическим натрием (для определения фосфора с пероксидом натрия):



*Сплавление с натрием*

#### Методика выполнения работы

Все опыты по сплавлению проводите в защитных очках под руководством преподавателя или лаборанта. В пробирку внесите исследуемое вещество (0,25 г) и примерно такой же кусочек металлического натрия, нагрейте на пламени спиртовки до полной минерализации. Затем пробирку разбейте в чашке с дистиллированной водой, выпарите воду на 1/3, охладите и отфильтруйте через складчатый фильтр. В фильтрате определите элементы. Сплавление с пероксидом натрия проводят аналогично.

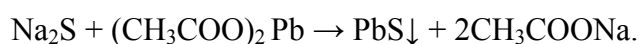
### 3.3.1 Определение серы

Серу открывают переводом сульфида натрия в сульфид свинца или по взаимодействию сульфида натрия с пентацианонитрозилферратом (III) натрия.

#### Методика выполнения работы

А. В пробирку внесите 1...1,5 см<sup>3</sup> фильтрата и подкислите его уксусной кислотой до кислой реакции по лакмусу. К полученному раствору прибавьте 4–5 капель ацетата свинца.

Аналитический эффект – выпадение черно-коричневого осадка сульфида свинца



черный

Б. В пробирку внесите 1 см<sup>3</sup> подкисленного фильтрата, прибавьте 2–3 капли нитропруссиды натрия.

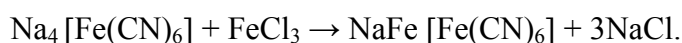
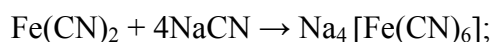
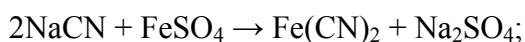
Аналитический эффект – красновато-фиолетовое (фиолетовое) окрашивание раствора.



красно-фиолетовый

### 3.3.2 Определение азота

Азот открывают в виде цианид-аниона по образованию берлинской лазури:



сине-зеленый

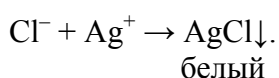
#### Методика выполнения работы

В пробирку налейте 1 см<sup>3</sup> фильтрата, прибавьте 0,5 см<sup>3</sup> 10 % водного раствора сульфата железа (II) и нагрейте до кипения. Смесь охладите и по каплям прибавьте соляную кислоту (1:1) до исчезновения темно-серого осадка, затем добавьте 3 капли раствора FeCl<sub>3</sub>.

Аналитический эффект – окрашивание раствора в сине-зеленый цвет или выпадение хлопьев синего осадка.

### 3.3.3 Обнаружение хлора

Обнаружение хлора основано на способности катиона серебра образовывать с анионом хлора осадок



### Методика выполнения работы

В пробирку налейте 2 см<sup>3</sup> фильтрата, подкислите азотной кислотой до нейтральной реакции, добавьте по каплям (2–3) раствор нитрата серебра.

Аналитический эффект – выпадение белого творожистого осадка.

#### 3.3.4 Определение фосфора

### Методика выполнения работы

В пробирку налейте 1 см<sup>3</sup> фильтрата, прибавьте несколько капель азотной кислоты до кислой реакции (по лакмусу) и добавьте 1 см<sup>3</sup> раствора молибдата аммония. Смесь тщательно перемешайте и нагрейте на пламени спиртовки до кипения.

Аналитический эффект – при наличии фосфора появляется ярко-желтая окраска и выпадает желтый осадок



### Контрольные вопросы

- 1 Перечислите меры техники безопасности, соблюдение которых обязательно при выполнении данной работы.
- 2 С помощью каких химических реакций можно отличить органическое вещество от неорганического?
- 3 Какие экспериментальные данные о веществе необходимы для того, чтобы установить его простейшую формулу, молекулярную формулу?
- 4 Какими методами проводят качественный элементный анализ органических веществ?
- 5 Укажите условия определения элементного состава органических соединений?
- 6 Изложите ход определения элементов в органических соединениях содержащих: углерод, водород, хлор, азот, фосфор.
- 7 Обнаружение каких элементов затрудняет присутствие серы в органическом соединении?
- 8 Что представляет собой количественный элементный анализ?
- 9 При сжигании 2,3 г углеводорода образовалось 4,43 г оксида углерода (IV) и 2,7 г воды. Плотность вещества по водороду равна 23. Найдите молекулярную формулу этого углеводорода.
- 10 При сжигании некоторой массы вещества, в состав которого входит углерод, водород и хлор, было получено 0,44 г оксида углерода (IV) и 0,18 г воды. Из хлора, содержащегося в пробе равной массы, после превращений его в ряде реакций в хлорид-анион было получено 2,86 г хлорида серебра. Определите формулу исходного вещества.

Лабораторная работа № 4

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Цель работы:

- 1 Познакомить с лабораторными способами получения метана, этилена, ацетилена и качественными реакциями на простую (C–C) и кратные (C = C, C ≡ C) связи в молекулах углеводородов.
- 2 Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам алифатических углеводородов.
- 3 Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
- 4 Ознакомить с побочными процессами, проходящими при получении углеводородов, со способами утилизации отработанных реактивов.



5 Привить навыки работы со справочной литературой и развить умение формулировать выводы из проделанной работы.

Способы получения алканов можно условно разделить в зависимости от строения углеродного скелета исходных соединений:

- а) реакции без изменения числа атомов С;
- б) реакции с увеличением углеродной цепи;
- в) реакции с уменьшением углеродной цепи;
- г) реакции изомеризации (получение высокооктанового топлива).

Алканы с небольшим числом углеродных атомов (до 11 включительно) можно выделить фракционной перегонкой природного газа или бензиновой фракции нефти, или смесей углеводородов, получаемых гидрированием угля, а также гидрированием оксида и диоксида углерода. Алканы, начиная от пентана, наиболее часто получают в лабораторных условиях каталитическим гидрированием этиленовых или более непредельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов и таким же строением цепи. В качестве катализаторов применяют коллоидные или мелкодисперсные металлы (Pd, Pt, Ni).

Алканы, образующиеся путем восстановления галогенпроизводных (водородом в момент выделения или иодистоводородной кислотой на иодпроизводные), имеют то же число углеродных атомов, какое было в исходном галогенпроизводном.

Синтез алканов из соединений с меньшим числом углеродных атомов осуществляется действием натрия на галогенпроизводные – реакция Вюрца, которая протекает по механизму реакций нуклеофильного замещения второго порядка. Особенностью синтеза Вюрца является то, что в качестве исходного вещества лучше использовать не различные галогенпроизводные (иначе можно получить смесь веществ), а какое-нибудь одно моногалогенпроизводное, причем первичное, чтобы выход алкана был удовлетворительным. Основной побочный процесс – отщепление галогенводородов от исходных галогенпроизводных под влиянием карбаниона натрийорганического соединения с образованием олефинов. Вместо натрия в этой реакции могут быть использованы литий, магний, цинк (Li, Mg, Zn).

Алканы могут быть получены при сплавлении солей карбоновых кислот со щелочью при температуре 250...300 °С. Образующийся при этом алкан содержит на один атом углерода меньше, чем исходная карбоновая кислота. В этой реакции образуется CO<sub>2</sub>, который связывается щелочью. Отщепление от молекулы CO<sub>2</sub> называется декарбоксилированием. Реакция используется обычно для получения низших алканов – метана, этана. Кроме того метан может быть получен гидролизом карбида алюминия.

Получение алкенов по механизму реакций элиминирования определяется рядом условий: природой уходящей группы, природой растворителя, строением соединения, а в случае дегидратации – концентрацией серной кислоты.

Образование алкена при дегидратации спирта протекает по механизму E<sub>1</sub>. Как побочный процесс идет реакция замещения с образованием простого эфира. Преобладание реакций дегидратации над реакциями замещения возрастает при переходе от первичных к третичным спиртам. При повышении температуры также получают развитие реакции элиминирования. Например, при температуре 130 °С из этанола образуется диэтиловый эфир, а при температуре 160 °С – этилен.

Образование алкенов из галогеналканов, солей аммония, фосфония, сульфония протекает по механизму E<sub>2</sub>. В качестве оснований, отщепляющих протон, используются амины, соли карбоновых кислот, феноляты, алкоголяты, щелочи. Из галогеналканов образуются алкены по правилу Зайцева. Выход алкена по правилу Зайцева увеличивается от хлора к йоду.

Наиболее общим способом получения алкинов является действие спиртового раствора щелочей на дигалогенпроизводные предельных углеродов с вицинальным или геминальным (оба атома галогена у одного атома углерода) расположением атомов (по правилу Зайцева). Кроме того, алкины можно получить действием галогеналкилов на ацетилениды, что дает возможность переходить от простых алкинов к более сложным.

Ацетилен можно получить непосредственно при высокотемпературном крекинге метана, а также при гидролизе карбида кальция.

Алканы проявляют большую инертность. В обычных условиях они не реагируют ни с галогенами, ни с окислителями, ни с концентрированными минеральными кислотами. Лишь в особых, жестких условиях они вступают в реакции замещения атомов водорода.

Непредельные углеводороды, напротив, очень реакционноспособны и вступают в реакции присоединения, полимеризации, окисления, замещения.

*Реактивы* (в расчете на одно рабочее место):

1 Спирт для спиртовки

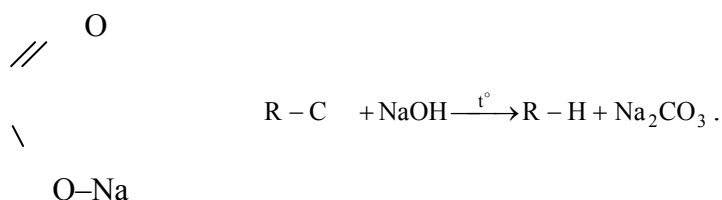
2	Спирт этиловый (96 %)	40	см <sup>3</sup>
3	Кислота серная (92...96 %)	50	см <sup>3</sup>
4	Кислота серная (конц. для промывки газа)	30	см <sup>3</sup>
5	Натронная известь (прокаленная смесь гидроксидов натрия и кальция)	1,5	г
6	Едкий натрий (4 н. раствор для промывки газа)	30	см <sup>3</sup>
7	Ацетат натрия	1,5	г
8	Раствор перманганата калия, 1 %	60	см <sup>3</sup>
9	Аммиачный раствор соли меди (I) или нитрата серебра	65	см <sup>3</sup>
10	Карбид кальция	1	г
11	Бромная вода	60	см <sup>3</sup>
12	Кварцевый песок (прокаленный)	10	г

*Посуда и приборы* (в расчете на одно рабочее место):

1	Пробирки	3
2	Пробка с газоотводной трубкой	1
3	Штатив	1
4	Спиртовка	1
5	Установка для получения и исследования свойств этилена (рис. 21)	1
6	Мерный цилиндр (50 см <sup>3</sup> )	2
7	Резиновые перчатки	1
8	Кристаллизатор	1
9	Емкость для отходов	1
10	Защитные очки	1

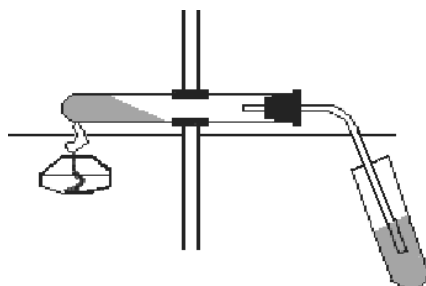
#### 4.1 Получение метана и его свойства

В лабораторных условиях метан получают при нагревании соли карбоновой кислоты с гидроксидом натрия (натронной известью)



##### *Методика выполнения работы*

Возьмите сухую прогазоотводной трубкой так, Поместите в пробирку на натронной извести (1 : 2). трубкой и закрепите в сторону пробки (рис. 20).



пробирку и подберите к ней пробку с чтобы обеспечивалась герметичность. 1/4 ее объема смесь ацетата натрия и Закройте пробирку пробкой с газоотводной лапке штатива с небольшим наклоном в Сначала осторожно прогрейте всю смесь, а

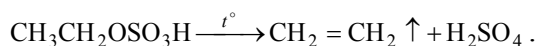
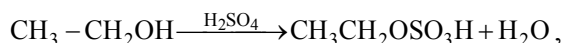
затем сильно нагрейте, при этом смесь будет спекаться и темнеть. Не прекращая нагревание, опустите газоотводную трубку в пробирку с бромной водой. Наблюдайте, изменится ли окраска бромной воды при пропускании метана. Пропустите метан через раствор перманганата калия, затем через аммиачный раствор соли меди (I) или нитрата серебра. Отметьте, происходит ли изменение окраски растворов.

Продолжая нагревание смеси, поднесите к отверстию газоотводной трубки зажженную спичку. Наблюдайте горение метана.

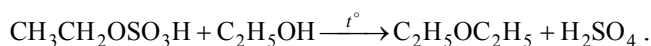
Напишите уравнения реакций: а) получения метана; б) горения метана. Происходит ли бромирование и окисление метана в условиях опыта? Являются ли реакции с перманганатом калия и бромной водой качественными реакциями на простую (C–C) связь? На основании наблюдений сделайте вывод о физических и химических свойствах метана.

## 4.2 Получение этилена и его свойства

Этилен широко используется в органическом синтезе и поэтому получается в промышленности в больших количествах крекингом углеводородного сырья. В лабораторных условиях этилен часто получают дегидратацией этилового спирта концентрированной серной кислотой по реакциям



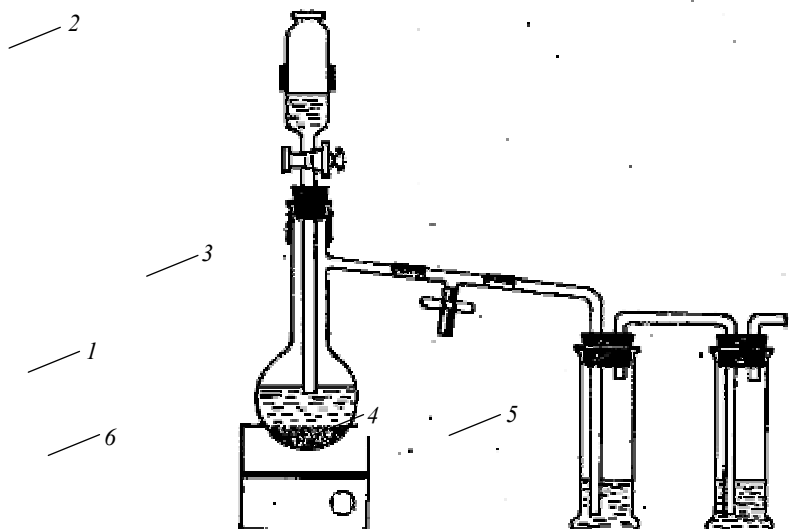
Для того, чтобы в большей мере протекала основная реакция, необходимо применять концентрированную серную кислоту (для первичных спиртов – 92...96 %), высокую температуру (для этилового спирта – 60...180 °С), избыток серной кислоты. Однако и при этих условиях не удастся избежать побочной реакции образования диэтилового эфира.



### Методика выполнения работы

В колбу Вюрца (500 см<sup>3</sup>) налейте 10 см<sup>3</sup> этилового спирта и 20 см<sup>3</sup> серной кислоты, насыпьте (аккуратно, чтобы не загрязнить горловину колбы) 10 г прокаленного кварцевого песка или несколько кусочков пемзы. Колбу поместите в песчаную баню. Горловину колбы закройте пробкой с капельной воронкой, к отводу колбы присоедините газоотводную трубку. В капельную воронку налейте смесь спирта (30 см<sup>3</sup>) и серной кислоты (30 см<sup>3</sup>). Газоотводную трубку присоедините к промывным склянкам с растворами перманганата калия, бромной воды, аммиачным раствором хлорида меди (I) или нитрата серебра (рис. 21).

Нагрейте колбу до температуры 160 °С и поддерживайте эту температуру в течение всего опыта. Отметив интенсивное развитие реакции,



**Рис. 21 Установка для получения и исследования свойств этилена:**

1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – газоотводная трубка;

4 – склянка с раствором  $\text{KMnO}_4$ ;

5 – склянка с бромной водой; 6 – песчаная баня

начинайте по каплям прибавлять из капельной воронки смесь спирта с серной кислотой.

Полученный газ пропустите через склянки, в которые налиты растворы перманганата калия, бромной воды, аммиачный раствор хлорида меди (I) или нитрата серебра.

В результате реакции с раствором  $\text{KMnO}_4$  этилен окисляется в этиленгликоль. Реакция сопровождается обесцвечиванием раствора перманганата и выпадением бурого осадка.

В реакции с бромом также наблюдается обесцвечивание раствора вследствие присоединения брома по двойной связи с образованием 1, 2-дибромэтана.

Осторожно поднесите к отверстию газоотводной трубки зажженную спичку, наблюдайте горение этилена (через воду).

**Примечания:**

1 Обесцвечивание раствора перманганата калия еще не говорит о наличии кратной углерод-углеродной связи. К такому эффекту приводит взаимодействие с перманганатом калия фенолов, первичных ароматических аминов, спиртов (особенно вторичных), меркаптанов, сульфидов и некоторых других легкоокисляющихся соединений.

2 Однозначный вывод о наличии кратной углерод-углеродной связи по обесцвечиванию бромной воды также нельзя сделать, так как исчезновение окраски может произойти не только вследствие реакции присоединения по кратной связи, но и вследствие реакции замещения в активированном карбонильной группой метиленовом звене (альдегиды, кетоны, некоторые сложные эфиры), а также в фенолах, алифатических аминах, первичных ароматических аминах, бензилаmine, пиридине.

После проведения синтеза и исследования свойств этилена разберите установку, содержимое реакционной колбы слейте в специальную емкость для отходов, помойте посуду и сдайте рабочее место лаборанту.

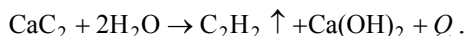
Напишите уравнения реакций:

- а) получение этилена;
- б) горение этилена;
- в) взаимодействия этилена с бромной водой, с перманганатом калия.

Происходит ли бромирование и окисление этилена в условиях опыта? Какие реакции являются качественными реакциями на двойную (C = C) связь? Сделайте вывод о физических и химических свойствах этилена.

### 4.3 Получение ацетилена и его свойства

В лабораторных условиях ацетилен получают взаимодействием карбида кальция и воды



#### Методика выполнения работы

В колбу Вюрца поместите несколько кусочков карбида кальция, закройте пробкой, снабженной капельной воронкой с водой, к отводу колбы присоедините газоотводную трубку и направьте ее через промывные склянки с растворами перманганата калия, бромной воды и аммиачным раствором хлорида меди (I) или нитрата серебра (рис. 21). Что происходит?

Поверните газоотводную трубку отверстием вверх и подожгите ацетилен. Каким пламенем горит ацетилен?

Напишите уравнения реакций:

- а) получение ацетилена;
- б) взаимодействия ацетилена с бромной водой, с перманганатом калия в кислой среде, с аммиачным раствором хлорида меди (I) или нитратом серебра.

Являются ли реакции обесцвечивания бромной воды и раствора перманганата калия достаточным условием для отнесения углеводородов к ацетиленовому ряду? Назовите качественные реакции на тройную (C≡C) связь. Дает ли эти реакции углеводород  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ ?

Объясните причину изменения окраски пламени при горении метана, этилена, ацетилена. Сделайте вывод о физических и химических свойствах ацетилена.

#### Контрольные вопросы

- 1 Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении углеводородов?
- 2 Сформулируйте правило номенклатуры ИЮПАК образования названий:
  - алканов;
  - алкенов;
  - алкадиенов;
  - алкинов.
- Приведите примеры.
- 3 Укажите особенности (тип гибридизации АО углерода, характер связей, валентные углы) строения молекул:
  - а) метана;
  - б) этилена;
  - в) бутадиена – 1,3;
  - г) ацетилена.
- 4 Напишите уравнения реакции получения всеми возможными способами:
  - а) этана;
  - б) пропилена;
  - в) бутадиена – 1,3;
  - г) пропина.
- 5 Охарактеризуйте химические свойства алканов (на примере метана, пропана). Приведите уравнения реакций, укажите условия:
  - а) горения;
  - б) сульфирования;
  - в) сульфохлорирования;

- г) нитрования (по Коновалову).
- 6 Охарактеризуйте химические свойства алкенов (на примере пропилена). Приведите уравнения реакций и укажите условия:
- присоединения ( $H_2$ ,  $Br_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HBr$ ,  $HOH$ );
  - горения;
  - хлорирования;
  - озонирования;
  - полимеризации.
- 7 Охарактеризуйте химические свойства диеновых углеводородов (на примере бутадиена – 1,3), напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения:
- присоединения ( $H_2$ ,  $Br_2$ ,  $HBr$ );
  - горения;
  - озонирования с последующим гидролизом образующихся продуктов.
- 8 Какие вещества называются каучуками? Приведите примеры.
- 9 Охарактеризуйте химические свойства алкинов (на примере пропина), напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
- присоединения ( $H_2$ ,  $Br_2$ ,  $HBr$ ,  $HOH$ );
  - горения;
  - замещения (с аммиачным раствором  $AgNO_3$ );
  - озонирования с последующим гидролизом образующихся продуктов.
- 10 Укажите реакции, при помощи которых возможно обнаружение и разделение смеси алкана, алкена и алкина (содержащего атом водорода при углероде с тройной связью).

*Лабораторная работа № 5*

### СИНТЕЗ БРОМЭТАНА

Цель работы:

- Ознакомить студентов со способом непрямого галогенирования спиртов.
- Научить выделять полученный продукт из реакционной массы.
- Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам спиртов и галогенуглеводородов.
- Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
- Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов.
- Привить навыки работы со справочной литературой и развить умение формулировать выводы из проделанной работы.

*Реактивы* (в расчете на одно рабочее место):

1	Спирт этиловый	40 см <sup>3</sup>
2	Азотная кислота, 5 %	0,5 см <sup>3</sup>
3	Кислота серная (конц.)	75 см <sup>3</sup>
4	Уксусная кислота	0,3 см <sup>3</sup>
5	Гидроксид натрия (1н.)	0,2 см <sup>3</sup>
6	Калий бромистый	60 г
7	Кальций хлористый безводный	10 г
8	Нитрат серебра (2 %)	2 см <sup>3</sup>
9	Йодид натрия	0,2 г
10	Ацетон	2 см <sup>3</sup>
11	Лед	
12	Вода дистиллированная	35 см <sup>3</sup>

*Посуда и приборы* (в расчете на одно рабочее место):

место):

1	Установка для синтеза (рис. 11)	1
2	Электрическая плитка	1
3	Баня песчаная	
4	Делительная воронка	1
5	Воронка	1
6	Мерный цилиндр (50 см <sup>3</sup> )	1
7	Мерный цилиндр (100 см <sup>3</sup> )	1
8	Емкость для отходов	1
9	Резиновые перчатки	1
10	Защитные очки	1
11	Склянка под реактивы	1
12	Капельница	1
13	Штатив с пробирками (20 шт.)	1
14	Колба-приемник	1
15	Фильтровальная бумага	
16	Пробка с хлоркальциевой трубкой	1

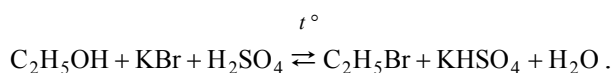
Синтез галогенуглеводородов может быть осуществлен из алканов (по радикальному механизму), из алкенов (по механизму радикального или электрофильного присоединения), из ароматических углеводородов (электрофильным замещением), из спиртов (нуклеофильным замещением гидроксила), взаимодействием карбонильных соединений с галогенидами фосфора, тионилем, фосгеном.

В реакциях нуклеофильного замещения реакционная способность спиртов изменяется следующим образом: в третичных спиртах гидроксил замещается легче, чем во вторичных, а вторичные спирты более реакционноспособные, чем первичные.

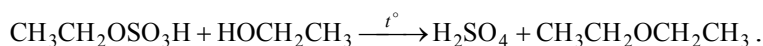
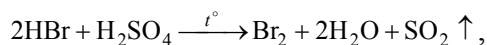
Электрофильное присоединение к алкенам протекает по правилу Марковникова, радикальное – против правила Марковникова. В реакциях радикального замещения наиболее активный атом водорода у третичного атома углерода.

Бромистый этил и другие галогенуглеводороды применяют в органическом синтезе для алкилирования. Галогеналкилы вступают в реакцию со многими классами органических соединений и поэтому нашли применение как в промышленном, так и в препаративном синтезе. В лабораторных условиях галогеналкилы часто получают нуклеофильным замещением гидроксила в спирте на галоген.

Для получения бромистого этила применяют этиловый спирт



При этом также протекают и побочные реакции:



Для уменьшения потери продукта необходимо соблюдать условия проведения реакции.

### Методика выполнения работы

**В круглодонную колбу налейте 40 см<sup>3</sup> этилового спирта, 35 см<sup>3</sup> воды и осторожно, небольшими порциями 75 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Раствор охладите под струей воды до комнатной температуры, перемешивая его вращательными движениями. Затем небольшими порциями (через воронку, чтобы не загрязнить горловину колбы) всыпьте тонко растертый порошок бромистого калия. Разбавление спирта и измельчение бромистого калия необходимо проводить при охлаждении (лед) для избежания побочной реакции, протекающей с выделением брома и диоксида серы.**

К колбе присоедините дефлегматор, холодильник Либиха и алонж. Конец алонжа опустите в коническую колбу, в которую налейте воды и поместите кусочки льда. Конец алонжа погрузите в воду на

2...3 см. Правильность сборки установки проверяет преподаватель или лаборант. Реакционную смесь нагрейте на песчаной бане, схема установки приведена на рис. 11.

В СЛУЧАЕ СИЛЬНОГО ВСПЕНИВАНИЯ ИЗ-ЗА РАЗВИТИЯ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ НАГРЕВ УМЕНЬШАЮТ. ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОЙ ЧАСТИ БРОМИСТОГО ЭТИЛА В КОЛБЕ СОЗДАЕТСЯ РАЗРЕЖЕНИЕ, И ВОДА ЧЕРЕЗ АЛОНЖ ИЗ ПРИЕМНИКА ПОДНИМАЕТСЯ В ХОЛОДИЛЬНИК И МОЖЕТ ПОПАСТЬ В КОЛБУ С НАГРЕТОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ. НЕОБХОДИМО БЫТЬ ВНИМАТЕЛЬНЫМ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ СИНТЕЗА, И В СЛУЧАЕ ПОДЪЕМА ЖИДКОСТИ В АЛОНЖЕ СДВИНУТЬ ЕГО С ХОЛОДИЛЬНИКА. В КОЛБЕ СОЗДАЕТСЯ АТМОСФЕРНОЕ ДАВЛЕНИЕ, И ЖИДКОСТЬ ОПУСТИТСЯ. ПОСЛЕ ЭТОГО СТАВЯТ АЛОНЖ В ПЕРВОНАЧАЛЬНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И ПРОДОЛЖАЮТ РАБОТУ. РЕАКЦИЮ ВЕДУТ ДО ПРЕКРАЩЕНИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МАСЛЯНИСТЫХ КАПЕЛЬ БРОМИСТОГО ЭТИЛА.

### 5.1 Выделение и очистка бромистого этила

Содержимое конической колбы-приемника перенесите в делительную воронку, предварительно проверьте герметичность крана. Нижний слой бромистого этила слейте из воронки в приемник. Для осушки добавьте прокаленный хлористый кальций. Колбу закройте пробкой с хлоркальциевой трубкой. Сушите в течение 20 мин. Затем бромистый этил отделите от хлористого кальция фильтрованием и перегоните.

Температура кипения чистого бромистого этила 38 °С. Полученный бромистый этил может содержать примеси диэтилового эфира и спирта. Для освобождения от спирта и эфира бромистый этил можно промыть серной кислотой. Необходимость в такой операции можно определить хроматографически.

### 5.2 Качественное определение галогеналкила

Каплю пробы прибавьте к 2 см<sup>3</sup> 2 % раствора нитрата серебра в этиловом спирте. Если не будет заметно никакой реакции по истечении 5 мин стояния при комнатной температуре, то раствор подогрейте до кипения и обратите внимание на образование и цвет осадка. Затем прибавьте 2 капли разбавленной 5 % азотной кислоты и наблюдайте, растворился ли осадок. Галогениды серебра не растворяются в разбавленной азотной кислоте.

П р и м е ч а н и е. Таким методом не могут быть обнаружены галогенарилы, галогенвинилы, четыреххлористый углерод и некоторые аналогичные по строению соединения.

### 5.3 Определение галогенпроизводных раствором йодистого натрия в ацетоне

Две капли пробы прибавьте к 2 см<sup>3</sup> ацетонового раствора йодида натрия. Для приготовления реактива необходимо 5 г йодида натрия растворить в 100 г чистого ацетона. Пробирку встряхните и раствору дайте постоять 3 мин при комнатной температуре. Обратите внимание на то, образовался ли осадок и принял ли раствор красно-бурю окраску вследствие выделения свободного йода.

П р и м е ч а н и е. Галоидные винилы и арилы не могут быть обнаружены этой реакцией.

#### *Контрольные вопросы*

- 1 Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении бромэтана?
- 2 Сформулируйте правила образования названий спиртов и галогенуглеводородов по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК. Приведите примеры.
- 3 Укажите особенности строения молекул этилового спирта и бромэтана.
- 4 Напишите уравнения реакции получения всеми возможными способами:
  - а) этилового спирта;
  - б) глицерина;
  - в) бромэтана;
  - г) 1,2-дихлорэтана.
- 5 Охарактеризуйте химические свойства спиртов (на примере этилового спирта и глицерина). Приведите уравнения реакций, укажите условия:
  - а) окисления;
  - б) дегидратации;



- в) кислотно-основные свойства.
- 6 Охарактеризуйте химические свойства галогенуглеводородов (на примере бромэтана). Приведите уравнения реакций и укажите условия:
- взаимодействия с металлическим натрием, магнием;
  - реакций нуклеофильного замещения;
  - дегидрогалогенирования.
- 7 Укажите области применения галогенуглеводородов и спиртов.
- 8 Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь первичного, многоатомного спиртов.
- 9 Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь моногалогенуглеводорода и полигалогенуглеводородов (бромэтана и 1,2-дихлорэтана).
- 10 Предложите схему получения этилового спирта и бромэтана из неорганических веществ.

Лабораторная работа № 6

## СИНТЕЗ ЭТИЛАЦЕТАТА

Цель работы:

- Ознакомить студентов со способом проведения реакции этерификации.
- Научить выделять полученный продукт из реакционной массы.
- Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам карбоновых кислот и их производных.
- Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
- Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов.
- Привить навыки работы со справочной литературой и оформления отчета по лабораторной работе.

*Реактивы* (в расчете на одно рабочее место):

1	Спирт этиловый	45 см <sup>3</sup>
2	Спиртовой раствор хлоргидрата гидроксила-	2 см <sup>3</sup>
мина (0,5 н)		
3	Кислота уксусная ледяная	40 см <sup>3</sup>
4	Кислота серная (конц.)	5 см <sup>3</sup>
5	Раствор соляной кислоты (1 н)	1 см <sup>3</sup>
6	Раствор гидроксида натрия (конц.)	1 см <sup>3</sup>
7	Натрия карбонат (конц. раствор)	50 см <sup>3</sup>
8	Кальция хлорид (насыщ. ратвор)	50 см <sup>3</sup>
9	Натрия сульфат (безводный) (хлорид кальция)	10 г
10	Раствор хлорида железа (III)	2 см <sup>3</sup>

*Посуда и приборы* (в расчете на одно рабочее место):

1	Установка для синтеза этилацетата (рис. 22)	1
2	Установка для перегонки этилацетата (рис. 10)	1
3	Делительная воронка	1
4	Мерный цилиндр (25 см <sup>3</sup> )	2
5	Защитные очки	1
6	Резиновые перчатки	1
7	Емкость для отходов	1
8	Кипелки	1
9	Капельная воронка	1
10	Спиртовка	1
11	Штатив с пробирками	

12 Лакмусовая бумага	1
13 Коническая колба с притертой пробкой	1

В органическом синтезе на основе карбоновых кислот получают амиды, нитрилы, ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры и другие производные. Эти реакции протекают по механизму нуклеофильного замещения гидроксила в карбоксильной группе с переходом углерода из  $sp^2$ -состояния в  $sp^3$  и вновь в  $sp^2$ -гибридизированное состояние.

Величины положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы в производных карбоновых кислот уменьшается в ряду: галогенангидрид – ангидрид – карбоновая кислота – сложный эфир. Это определяет не только активность атома водорода в  $\alpha$ -положении, но и способность группы к нуклеофильному замещению. На реакции оказывают влияние нуклеофильность замещающей группы и пространственные факторы, например, в реакциях переэтерификации.

Важнейшим методом получения сложных эфиров является реакция этерификации – взаимодействие карбоновых кислот со спиртами. Реакция протекает при каталитическом воздействии серной кислоты. Наиболее легко вступают в реакцию первичные спирты и более сильные карбоновые кислоты. Реакция этерификации обратима, поэтому для увеличения выхода продукта необходимо постоянно удалять из реакционной колбы продукты реакции – сложный эфир и воду.

### Методика выполнения работы

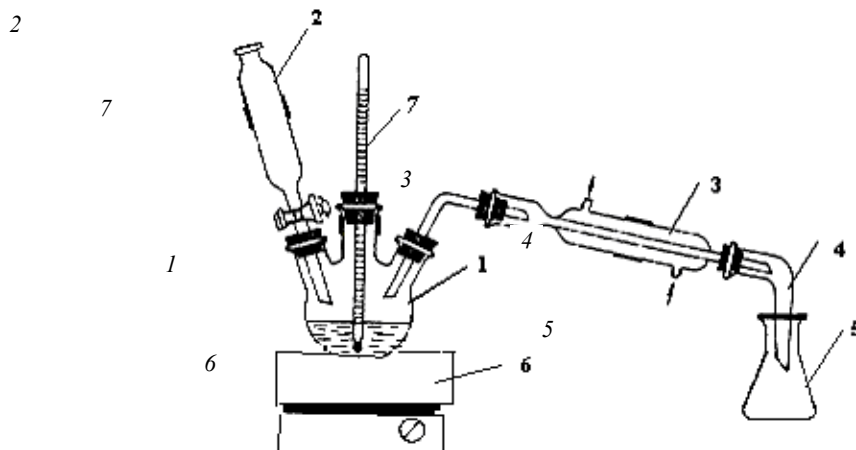
В колбу налейте 5 см<sup>3</sup> этилового спирта и 5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, а затем соберите установку для синтеза (рис. 22).

Собранную установку покажите преподавателю или лаборанту и с их разрешения начинайте синтез.

В капельную воронку налейте смесь спирта и уксусной кислоты.

Колбу со смесью спирта и серной кислоты нагрейте на песчаной бане до температуры 140...150 °С и начинайте приливать из капельной воронки смесь этилового спирта и уксусной кислоты с такой же скоростью, с какой отгоняются продукты реакции. После окончания реакции (прекращение поступления отгона в приемник) содержимое приемника перелейте в делительную воронку, добавьте в нее концентрированный раствор соды для нейтрализации отогнанной, не вступившей в реакцию, уксусной кислоты. Промывку считают законченной, если не выделяются пузырьки углекислого газа.

Эфирный слой отделите и промойте от остатков спирта насыщенным раствором хлорида кальция, объем которого берут в два раза меньше объема образовавшегося эфира.



**РИС. 22 УСТАНОВКА ДЛЯ СИНТЕЗА ЭТИЛАЦЕТАТА:**

- 1 – трехгорлая колба; 2 – капельная воронка; 3 – холодильник Либиха;  
4 – алонж; 5 – колба-приемник; 6 – песчаная баня; 7 – термометр

Эфирный (верхний) слой перенесите в сухую коническую колбу с притертой пробкой и добавьте к нему 5...10 г безводного сульфата натрия (хлорида кальция) для удаления воды.

Соберите установку для перегонки этилацетата и отберите фракцию с температурой кипения 75...78 °С. Замерьте объем, вычислите массу полученного этилацетата и рассчитайте выход по отношению к теоретическому.

### КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

**К 1 см<sup>3</sup> пробы добавьте 2 см<sup>3</sup> раствора хлоргидрата гидроксилamina и 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Смесь нагрейте до кипения и подкислите соляной кислотой до слабокислой реакции.**

**ции.**

Добавьте к смеси несколько капель раствора хлорида железа (III).

При наличии сложного эфира наблюдается окрашивание раствора в темно-красный или фиолетовый цвет.

*Примечание.* Аналогично реагируют галогенангидриды кислот.

Установки для синтеза и перегонки демонтируйте, всю посуду помойте и сдайте рабочее место лаборанту, о чем делается отметка в журнале для лабораторных работ. Защитите работу.

### *Контрольные вопросы*

- 1 Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении этилацетата?
- 2 Сформулируйте правила образования названий карбоновых кислот и их производных по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК. Приведите примеры.
- 3 Укажите особенности строения молекул:
  - а) муравьиной кислоты;
  - б) уксусной кислоты;
  - в) этилацетата;
  - г) хлорангидрида уксусной кислоты;
  - д) уксусного ангидрида;
  - е) амида уксусной кислоты.
- 4 Напишите уравнения реакции получения всеми возможными способами:
  - а) уксусной кислоты;
  - б) этилацетата.
- 5 Охарактеризуйте химические свойства карбоновых кислот (на примере уксусной кислоты). Приведите уравнения реакций, укажите условия:
  - а) образования солей,
  - б) образования производных (ангидридов, галогенангидридов, сложных эфиров, амидов, нитрилов);
  - в) замещения атома водорода в  $\alpha$ -положении к функциональной группе;
  - г) декарбоксилирования.
- 6 Охарактеризуйте химические свойства сложных эфиров (на примере этилацетата). Приведите уравнения реакций и укажите условия:
  - а) гидролиза (кислотного и щелочного);
  - б) переэтерификации.
- 7 Какие соединения называются жирами? Приведите примеры.
- 8 Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь карбоновой кислоты и сложного эфира.
- 9 Укажите области применения карбоновых кислот и их производных.
- 10 Предложите схему получения уксусной кислоты и этилацетата из неорганических реактивов.

### *Лабораторная работа № 7*

## **СИНТЕЗ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

**Цель работы:**

- 1 Ознакомить студентов со способом проведения реакции окисления аренов.
- 2 Научить выделять полученный продукт из реакционной массы.
- 3 Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам аренов и ароматических карбоновых кислот.
- 4 Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
- 5 Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов.
- 6 Привить навыки работы со справочной литературой и оформления отчета по лабораторной работе.

Реактивы (в расчете на одно рабочее место):

1 Серная кислота (разб.)	0,1 см <sup>3</sup>
2 Щавелевая кислота	1 г
3 Перманганат калия	3 г
4 Карбонат калия (карбонат натрия)	1 г
5 Тoluол	1 г
6 Пемза	
7 Вода (дистиллированная)	75 см <sup>3</sup>

Приборы и посуда (в расчете на одно рабочее место):

1 Установка для синтеза (рис. 23)	1
2 Установка для фильтрования (рис. 9)	1
3 Стакан химический (200 см <sup>3</sup> )	1
4 Бумажный фильтр	1
5 Фарфоровая чашка	1
6 Цилиндр (100 см <sup>3</sup> )	1

### Переработка

является одним из наиболее легкого всего окисляется вторичного и, в особенности, Окисление протекает через пероксидов и гидропероксидов. дальнейшие превращения с зависимости от строения альдегидов, кетонов, углеводов.

Карбоновые кислоты деятельности. На их основе лекарственные препараты,

Некоторые из производных кислот обладают физиологической активностью и находят применение как средства защиты растений, дефолианты и так далее. Одним из распространенных методов получения кислот является окисление углеводов.

Получение бензойной кислоты протекает по следующей реакции

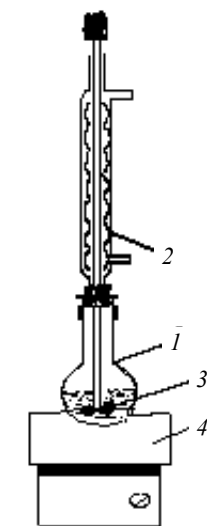
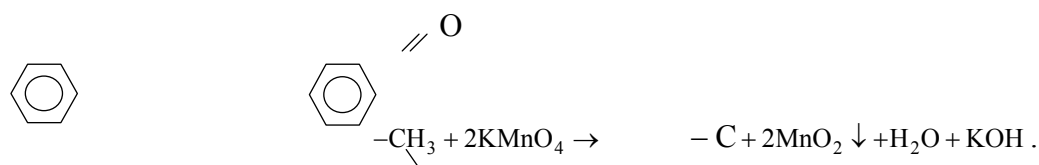


Рис. 23 Установка для синтеза

бензойной кислоты:

1 – круглодонная колба;  
2 – обратный холодильник;

углеводородного сырья окислением рентабельных способов его использования третичный атом углерода. Активность первичного атомов значительно ниже. образование промежуточных продуктов. Они неустойчивы и легко вступают в участие β-связи, с образованием (в исходного углеводорода) спиртов, карбоновых кислот, непредельных широко применяются в хозяйственной получают пластические массы, красители, моющие и дезактивирующие средства.

ОК

Методика выполнения работы

В реакционную колбу поместите 1 г толуола, 3 г перманганата калия, 1 г карбоната калия и 75 см<sup>3</sup> воды. Смесь нагрейте на песчаной бане с обратным холодильником (рис. 23) до исчезновения окраски перманганата. Для равномерного кипения в колбу добавьте кусочки пемзы. После окончания реакции содержимое колбы охладите, подкислите разбавленной серной кислотой (1:1) до кислой реакции. Выпавший коричневатый осадок оксида марганца удалите добавлением щавелевой кислоты. Кристаллы бензойной кислоты отфильтруйте на воронке Бюхнера, высушите и рассчитайте выход от теоретического.

После завершения работы сдайте рабочее место лаборанту и защитите работу.

### Контрольные вопросы

- 1 Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении бензойной кислоты?
- 2 Сформулируйте правила образования названий аренов (гомологов бензола) и ароматических карбоновых кислот по международной номенклатуре. Приведите примеры.
- 3 Укажите особенности строения молекул:
  - а) бензола;
  - б) толуола;
  - в) бензойной кислоты.
- 4 Сформулируйте признаки ароматичности органического соединения. Перечислите и напишите уравнения реакции получения:
  - а) бензола;
  - б) бензойной кислоты.
- 5 Охарактеризуйте химические свойства аренов (на примере толуола).
- 6 Охарактеризуйте химические свойства ароматических карбоновых кислот (на примере бензойной кислоты).
- 7 Приведите уравнения реакций, укажите условия превращения бензойной кислоты с:
  - а) образованием солей;
  - б) образованием производных;
  - в) замещением атома водорода в ароматическом кольце;
  - г) декарбоксилированием.
- 8 Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь арена и ароматической карбоновой кислоты.
- 9 Укажите области применения аренов, ароматических карбоновых кислот и их производных.
- 10 Предложите схему получения бензола и бензойной кислоты из неорганических реактивов.

Лабораторная работа № 8

## СИНТЕЗ И АНАЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Цель работы:

- 1 Ознакомить студентов со способом проведения реакции получения и исследования свойств синтетических высокомолекулярных соединений.
- 2 Научить проводить анализ полученного продукта.
- 3 Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам синтетических ВМС.
- 4 Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
- 5 Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов.
- 6 Привить навыки работы со справочной литературой и оформления отчета по лабораторной работе.

Реактивы (в расчете на одно рабочее место):

- |   |   |                      |
|---|---|----------------------|
| 1 | Спиртовой раствор гидроксида натрия (6 %)                 | 1<br>см <sup>3</sup> |
| 2 | Спиртовой раствор гидроксиламина (насыщ.)<br>(капельница) |                      |
| 3 | Кислота серная (конц.)                                    | 1<br>см <sup>3</sup> |
| 4 | Кислота соляная (разб.) (капельница)                      |                      |

5	Раствор гидроксида натрия (разб.)	10 см <sup>3</sup>
6	Раствор хлорида железа (III) (капельница)	
7	Карбонат натрия или калия (тв.)	1 г
8	Фталевый ангидрид	7,4 г
9	Глицерин	3,1 г
10	Фуксин (тв.)	0,5 г
11	Резорцин (тв.)	0,4 г
12	Бензол	
13	Ацетон	
14	Этилацетат	
15	Глицерин	
16	Уксусный ангидрид (капельница)	
17	Вода (дист.)	

*Посуда и приборы* (в расчете на одно рабочее место):

1	Стакан химический (50 см <sup>3</sup> )	1
2	Термометр	1
3	Песчаная баня	1
4	Плитка	1
5	Штатив с пробирками	
6	Спиртовка	1
7	Стеклянная лопаточка	1
8	Пробка с газоотводной трубкой	1
9	Кристаллизатор	1
10	Часовое стекло	1
11	Капельницы	
12	Фильтровальная бумага	4
13	Воронка	

Полимеры – высокомолекулярные соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов.

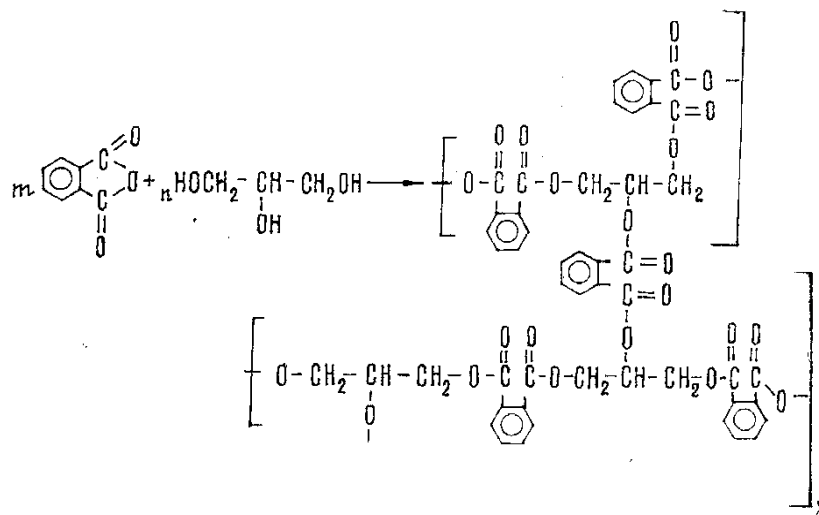
Различают неорганические, органические и элементоорганические полимеры. Органические полимеры, в свою очередь, подразделяют на природные и синтетические. Основными методами получения полимеров являются реакции полимеризации и поликонденсации.

Макромолекулы полимеров могут быть линейными, разветвленными, сетчатыми. Химические свойства полимеров зависят от состава, молекулярной массы и структуры полимеров. Им свойственны реакции соединения макромолекул поперечными связями, взаимодействия функциональных групп, деструкция (разрушение под действием кислорода, света, теплоты, радиации и т.п.). Полимеры широко применяются в качестве волокон, пленок, лаков, клеев, пластмасс, композиционных материалов.

## 8.1 Синтетические полимеры

### 8.1.1 Синтез глифталевой смолы

Основная реакция:



### Методика выполнения работы

Синтез следует проводить в вытяжном шкафу, так как в процессе реакции выделяются пары акролеина (лакриматор).

В стакан емкостью 50 см<sup>3</sup> внесите 7,4 г тонко растертого фталевого ангидрида и 3,1 г глицерина. Тщательно перемешайте смесь и осторожно нагрейте до 150...180 °С, при этом из реакционной массы выделяются пары воды (нагревание следует проводить на масляной или песчаной бане). Затем повысьте температуру до 230 °С и нагревайте смесь при этой температуре около 40 мин, до тех пор, пока не произойдет вспучивание реакционной массы. После окончания реакции массу вылейте в плоский жестяной сосуд и измельчите.

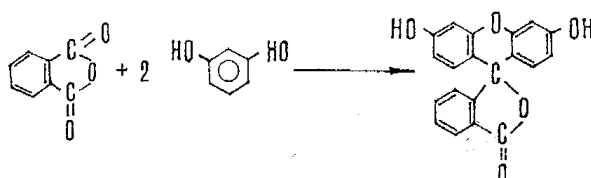
Выход глифталевой смолы – 8 г. Глифталевая смола – бесцветная, твердая, хрупкая масса. Применяется для производства лаков и эмалей.

Отличительная реакция. При сильном нагревании глифталевая смола разлагается, образуя белый налет фталевого ангидрида.

#### 8.1.2 Открытие фталевого ангидрида

0,2 г полимера смешайте в пробирке с 0,4 г резорцина и 1 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Смесь нагрейте до кипения, охладите и растворите в дистиллированной воде. В полученный раствор добавьте раствор NaOH (до щелочной реакции).

Аналитический эффект – желто-зеленая флуоресценция:



### 8.1.3 Открытие сложных эфиров карбоновых кислот

В пробирку поместите кусочек полимера и прилейте 1 см<sup>3</sup> 6 % спиртового раствора NaOH, 1–2 капли насыщенного спиртового раствора гидроксилamina, встряхните и оставьте стоять 5 мин. Нагревайте на водяной бане (спиртовке) 30 с, прибавьте 1 каплю раствора FeCl<sub>3</sub> и несколько капель разбавленного раствора HCl.

Аналитический эффект – при наличии эфира появляется интенсивное фиолетовое окрашивание раствора.

## 8.2 Изучение свойств ВМС

Для изучения характеристики низкомолекулярного соединения достаточно указать его основные физические и химические свойства:  $t_{\text{кип}}$ ,  $t_{\text{пл}}$ , показатель преломления и данные микроанализа.

Охарактеризовать высокомолекулярные вещества значительно труднее, так как у полимеров нет температуры кипения. Точка плавления выражена не резко, причем нередко наблюдается не плавление, а только размягчение полимера, а иногда и его разложение. Поэтому наряду с данными анализа необходимы дополнительные характеристики: растворимость, вязкость растворов, средняя молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, степень кристалличности.

Основная трудность заключается в том, что полимеры не могут быть получены с той степенью молекулярной однородности, как низкомолекулярные соединения.

### 8.2.1 Систематический качественный анализ полимеров

#### *Растворимость*

Это одна из важнейших характеристик полимера, по которой можно судить о степени сшивания. При определении растворимости следует иметь в виду, что полимеры обычно либо полностью растворимы, либо практически нерастворимы или ограниченно набухают в растворителе. Ограниченная растворимость или набухание являются типичными признаками полимеров с очень высокой молекулярной массой.

В шесть маленьких пробирок поместите по 30...50 мг полимера и добавьте: 1) бензол; 2) ацетон; 3) этилацетат; 4) глицерин; 5) разбавленный раствор NaOH; 6) разбавленный раствор HCl.

Содержимое пробирок тщательно перемешайте и отметьте характер растворимости (растворим, частично растворим, набухает, нерастворим) и изменение цвета полимера или его раствора.

#### *Поведение полимеров при внесении в пламя горелки*

Небольшую пробу полимера поместите на стеклянную лопаточку и внесите в синий конус пламени горелки, при этом отметьте поведение полимера, окраску пламени, запах выделяющихся газообразных продуктов.

#### *Сухая перегонка (пиролиз)*

В пробирку поместите 0,5...1 г вещества, закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой погружен в воду. Пробирку нагревайте, отмечая все изменения, происходящие в пробирке.

**Поведение образца:**

- 1) остается бесцветным, выделяет летучий мономер. Конденсирующаяся жидкость видна на стенках пробирки. При дальнейшем нагревании образец желтеет;
- 2) разлагается постепенно, без перегонки, но выделяет дым. Твердый остаток желтеет и темнеет;
- 3) сублимируется, охлаждаясь на холодных частях в виде белых кристаллических игл;



- 4) выделяет газ ( $\text{H}_2\text{S}$ ), который анализируют, определяя рН (на  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  – запах);  
5) вспыхивает.

### *Реакция Либермана – Шторха – Моравского*

Небольшую пробу поместите на фарфоровую пластинку, смочите несколькими каплями уксусного ангидрида и прибавьте каплю серной кислоты ( $d = 1,84$ ) так, чтобы она попала в жидкость. Отметьте возникшую окраску жидкости на поверхности полимера и наблюдайте изменение окраски в течение  $\approx 30$  мин.

### *Сплавление с содой или поташом*

При сплавлении связываются кислые продукты разложения полимера, что позволяет лучше выявить характерный запах других компонентов.

В сухую пробирку поместите кусочек полимера и добавьте безводную соду или поташ (слой карбоната 1 см). Пробирку нагрейте на спиртовке. Отметьте запах, характер паров и тенденцию к обугливанию.

### *Реакция с фуксином*

При взаимодействии полимеров со щелочным раствором фуксина одна группа полимеров окрашивается в розовый цвет, другая – остается без изменения. В щелочной среде *n*-фуксин реагирует со щелочью с образованием основания *n*-розанилина, которое в избытке щелочи изомеризуется в так называемое псевдооснование, дающие с кислотой кислотную форму *n*-розанилина, имеющую красно-фиолетовый цвет.

Насыщенный раствор *n*-розанилина готовят следующим образом: 0,05 г фуксина растворите в 15 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  (дист.) и добавьте 10 см<sup>3</sup> 2 н. раствора NaOH. Через 10 мин выпадает осадок основания *n*-розанилина, который отфильтруйте (можно вновь растворить). Бесцветный насыщенный раствор (0,1 %) примените для реакции. Реактив может быть использован продолжительное время.

**Выполнение анализа.** Небольшую пробу поместите в пробирку с реагентом (4 капли) и кипятите 5 мин, после чего наблюдайте окраску.

### *Контрольные вопросы*

- 1 Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении и исследовании свойств синтетических высокомолекулярных соединений?
- 2 Напишите уравнения реакций получения:
  - а) фенолформальдегидной смолы в присутствии кислотных и щелочных катализаторов;
  - б) глифталевой смолы.
- 3 Опишите ход синтеза глифталевой смолы.
- 4 Каковы основные пути синтеза ВМС? Приведите уравнения реакций.
- 5 В чем сходства и различия реакций полимеризации и поликонденсации?
- 6 Что такое мономер, полимер, структурное звено? Приведите примеры.
- 7 Какие типы ВМС Вам известны? Приведите примеры.
- 8 Укажите области применения ВМС, в частности, фенолформальдегидных и глифталевых смол.
- 9 Напишите реакции образования полимеров на основе:
  - а) стирола;
  - б) бутадиена-1,3;
  - в) изопрена.
- 10 Перечислите методы анализа синтетических ВМС.

*Лабораторная работа № 9*

### Цель работы:

- 1 Ознакомить студентов с методиками проведения качественных реакций на углеводы и белки.
- 2 Закрепить представления об особенностях строения молекул углеводов и белков.
- 3 Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
- 4 Ознакомить со способами утилизации отработанных реактивов.
- 5 Привить навыки работы со справочной литературой и оформления отчета по лабораторной работе.

### Реактивы (в расчете на одно рабочее место):

1	Спиртовой раствор $\alpha$ -нафтола	0,1 см <sup>3</sup>
2	Этанол	5 см <sup>3</sup>
3	Водный раствор крахмала (1...5 %)	1 см <sup>3</sup>
4	Водный раствор белка	6 см <sup>3</sup>
5	Водный раствор глюкозы (1...2 %)	14 см <sup>3</sup>
6	Серная кислота (конц.)	7,6 см <sup>3</sup>
7	Соляная кислота (25...30 %)	2 см <sup>3</sup>
8	Раствор уксусной кислоты (1 %)	0,1 см <sup>3</sup>
9	Азотная кислота (конц.)	1 см <sup>3</sup>
10	Раствор гидроксида натрия (10 %)	2 см <sup>3</sup>
11	Раствор сульфата меди (10 %)	0,1 см <sup>3</sup>
12	Водный раствор фруктозы (1...2 %)	2 см <sup>3</sup>
13	Раствор йода в иодиде калия	0,1 см <sup>3</sup>
14	Раствор нитрата серебра	0,1 см <sup>3</sup>
15	Раствор сульфата меди (II) (0,1 %)	0,1 см <sup>3</sup>
16	Раствор едкого натра (конц.)	1 см <sup>3</sup>
17	Раствор ацетата свинца	1 см <sup>3</sup>
18	Раствор нитрита натрия	1 см <sup>3</sup>
19	Раствор нингидрина (0,1 %)	1 см <sup>3</sup>
20	Реактив Фелинга	1,5 см <sup>3</sup>
21	Реактив Барфедда	3 см <sup>3</sup>

22 Резорцин	0,1 г
23 Раствор сахарозы (10 %)	3,5 см <sup>3</sup>
24 Раствор формальдегида	

*Посуда и приборы* (в расчете на одно рабочее место):

1 Пробирка	26
2 Капельница	32
3 Держатель	1
4 Спиртовка	1
5 Водяная баня	1
6 Кристаллизатор со льдом	1

### **К природным высокомолекулярным соединениям относятся углеводы, белки, нуклеиновые кислоты.**

*Углеводы* – обширный класс органических соединений. Главным образом – это оксиальдегиды, оксикетоны и их производные. Углеводы – природные соединения. Они являются основой жизни растений, входят в состав пищи человека, являются основным источником энергии в процессах жизнедеятельности. Углеводы классифицируют на моносахариды, олиго- и полисахариды.

Моносахариды (монозы) содержат в углерод-углеродных цепях до 9 атомов углерода и не способны подвергаться гидролизу. К ним относятся рибоза, глюкоза, фруктоза и т.п.

Олигосахариды состоят из нескольких (от 2 до 10) остатков моноз. При гидролизе образуется смесь моносахаридов. К ним относятся сахароза, мальтоза и т.п.

Полисахариды содержат в линейных или разветвленных цепях более 10 остатков моносахаридов (крахмал, целлюлоза и т.п.).

*Аминокислоты* – соединения, содержащие одну или несколько amino- и карбоксильных групп. Наиболее распространенными являются α-аминокислоты – структурные элементы белка – основы живой ткани. Скелет молекулы белка состоит из остатков аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями. Аминокислоты – солеобразные соединения, являются твердыми веществами и, как правило, не имеют четких температур плавления, хорошо растворимы в воде и плохо в органических растворителях. Наиболее характерное свойство аминокислот – амфотерность.

*Белки* – это природные вещества сложного строения, важнейшая составная часть живых организмов, основа процессов их жизнедеятельности. Структурную основу белков составляют пептиды – соединения, состоящие из остатков α-аминокислот, связанных пептидной

$\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—NH—}$  связью.

В состав белка могут входить более 20 аминокислот, по числу аминокислотных остатков белки классифицируют на ди-, три-, тетра- и полипептиды.

Белки – высокомолекулярные полипептиды, представляют собой сложные биополимеры. Их различают по составу и форме молекул, растворимости и т.п.

По форме белки бывают фибриллярные, глобулярные и др. По составу – протеины (простые) и протеиды (сложные).

По строению молекулы и способу ее упаковки в пространстве различают четыре структуры белка: первичную – последовательность аминокислотных остатков; вторичную – расположение полипептид-

ной цепи в пространстве; третичную – определяет сворачивание полипептидной цепи в клубки (субъединицы); четвертичную – расположение в пространстве клубков.

Белки обладают большой молекулярной массой, растворимые в воде – образуют коллоидные растворы. При нагревании или под действием некоторых реактивов (соли тяжелых металлов) они денатурируют – подвергаются разрушению вторичная, третичная, четвертичная структуры белка при сохранении первичной. При нагревании с водными растворами кислот и щелочей происходит полное разрушение всех структур белка – гидролиз до аминокислот, из остатков которых он был построен.

### ***Проведение качественных реакций на углеводы, аминокислоты, белки***

#### 9.1 Проба Подобедова–Молиша

**(реакция является общей для углеводов)**

**К 1 см<sup>3</sup> раствора глюкозы добавьте 1–2 капли 10 % спиртового раствора  $\alpha$ -нафтола и 4 – 6 капель конц.  $H_2SO_4$  (работать очень осторожно).**

**Аналитический эффект – на границе раздела двух слоев образуется фиолетовое кольцо (если вместо  $\alpha$ -нафтола взять раствор тимола, то образуется красное кольцо).**

**Реакция основана на том, что при действии концентрированной серной кислоты из пентоз получается фурфурол, а из гексоз – 5-оксиметил-фурфурол, которые при конденсации с нафтолом образуют окрашенные соединения.**

#### 9.2 Проба на образование альдегидных смол

**5 см<sup>3</sup> раствора глюкозы (1...5 %) смешайте с 2 см<sup>3</sup> 10 % раствора едкого натра и доведите до кипения, нагревая на спиртовке.**

**Аналитический эффект – содержимое пробирки желтеет или даже становится темно-бурым.**

**Появляется запах карамели, особенно заметный при подкислении.**

**Реакция основана на общей склонности альдоз к образованию в щелочной среде продуктов конденсации (альдегидных смол).**

#### 9.3 Проба на восстановление солей меди

**К 2 см<sup>3</sup> раствора глюкозы добавьте 1 см<sup>3</sup> раствора едкого натра и 3 капли раствора сульфата меди. Нагрейте до кипения.**

**Аналитический эффект – наблюдается образование желтого осадка  $Cu(OH)_2$ , который при дальнейшем нагревании переходит в красный осадок  $Cu_2O$ .**

#### **9.4 Метод Вознесенского (количественное определение углеводов)**

**К 3 см<sup>3</sup> раствора глюкозы добавьте 1 см<sup>3</sup> реактива Фелинга и нагревайте на водяной бане в течение 5...10 минут.**

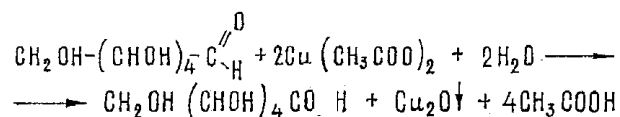
**Аналитический эффект – образование красного осадка  $Cu_2O$ .**

**Жидкость Фелинга готовят из медного купороса, сегнетовой соли и едкого натра.**

#### **9.5 Проба Барфедда**

**Реактив Барфедда – это раствор ацетата меди и ацетата натрия в разбавленной уксусной кислоте.**

К 2 см<sup>3</sup> глюкозы добавьте 2 см<sup>3</sup> реактива Барфедда и нагрейте до кипения.  
Аналитический эффект – образование красного осадка.



Проба Барфедда отличается от других реакций восстановления тем, что рН среды в этой реакции близка к нейтральной. Восстанавливающие дисахариды в этих условиях не окисляются, поэтому эта реакция позволяет отличить моносахариды от дисахаридов.

### 9.6 Реакция Селиванова

К 2 см<sup>3</sup> раствора глюкозы добавьте 2 см<sup>3</sup> соляной кислоты и несколько кристалликов резорцина. Нагрейте смесь.

Аналитический эффект – появление интенсивного красного окрашивания.

Реакция Селиванова позволяет отличить кетозы от альдоз. При кипячении с концентрированными минеральными кислотами монозы подвергаются дегидратации, образуя производные гетероциклического альдегида фурфурала: кетозы – фурфураль, гексозы – оксиметилфурфураль.

Полученное вещество образует окрашенный продукт конденсации с резорцином. Альдозы в этих условиях менее активны, чем кетозы, и требуют более продолжительного нагревания с кислотами.

### 9.7 Исследование свойств сахарозы

Предварительно можно проделать с 5...10 % растворами сахарозы реакции Фелинга, Подобедова – Молиша, Селиванова:

- 3 см<sup>3</sup> раствора сахарозы нагрейте с двумя каплями 10 % раствора серной кислоты. После нагревания смесь охладите и содержимое пробирки разделите на 2 части;
- 1,5 см<sup>3</sup> полученного гидролизата раствора сахарозы нейтрализуйте разбавленным раствором щелочи и добавьте 0,5 см<sup>3</sup> реактива Фелинга и нагрейте. Запишите результаты;
- 1,5 см<sup>3</sup> полученного гидролизата раствора сахарозы нейтрализуйте разбавленным раствором щелочи и добавьте 1 см<sup>3</sup> реактива Барфедда. Отметьте изменение цвета смеси после нагревания пробирки на спиртовке.

### 9.8 Исследование свойств крахмала

К раствору крахмала добавьте 2–3 капли раствора йода в КJ.

Аналитический эффект – окрашивание раствора в синий цвет.

Реакция основана на образовании нестойкого адсорбционного соединения йода с амилозой, состав которой колеблется от



Полученный окрашенный раствор разделите на три части:

- к одной части раствора добавьте 3–4 капли 10 % раствора едкого натра;
  - к другой части раствора добавьте 5 см<sup>3</sup> этанола;
  - третью часть нагрейте с окрашенным раствором крахмала на водяной бане.
- Аналитический эффект – обесцвечивание растворов.

### 9.9 Осаждение белков

В три пробирки налейте по 1 см<sup>3</sup> раствора белка:

- в первую пробирку добавьте 3 капли 10 % раствора едкого натра;
- во вторую добавьте 1–2 капли 1 % раствора СН<sub>3</sub>СООН.

Содержимое трех пробирок нагрейте до кипения и сделайте вывод о влиянии pH среды на полноту осаждения белков. Укажите аналитический эффект.

### 9.10 Реакция с нитратом серебра

К раствору белка добавьте 2–3 капли раствора нитрата серебра.  
Аналитический эффект – выпадение осадка.

### 9.11 Реакция с сульфатом меди

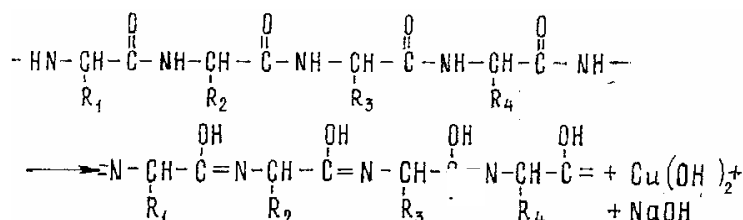
К 1 см<sup>3</sup> раствора белка добавьте 3 капли раствора сульфата меди. Затем добавьте еще 8 капель раствора сульфата меди.

Аналитический эффект – образование осадка, который растворяется в избытке осадителя.

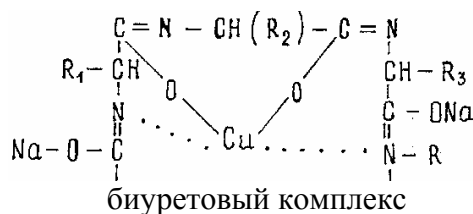
### 9.12 Биуретовая реакция

К 1 см<sup>3</sup> раствора белка добавьте 1 см<sup>3</sup> раствора едкого натра, затем по каплям добавляйте раствор сернокислой меди.

Аналитический эффект – раствор приобретает фиолетовый цвет. Первоначально пептидные группы полипептида претерпевают в щелочной среде енолизацию.



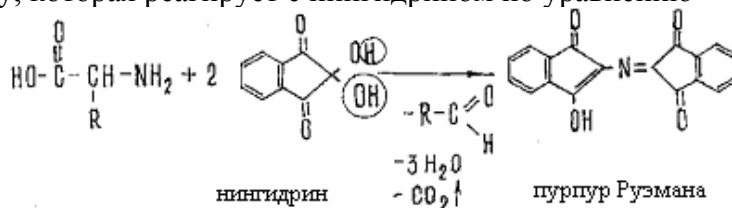
Енольная форма полипептида взаимодействует с гидроксидом меди и образует окрашенный в сине-фиолетовый цвет комплекс. Биуретовая реакция обусловлена наличием пептидной связи, которая образует в щелочной среде с солями меди комплексную соль



### 9.13 Нингидриновая реакция

К 3 см<sup>3</sup> раствора белка добавьте 1 см<sup>3</sup> свежеприготовленного 0,1 % раствора нингидрина. Смесь нагрейте до кипения.

Аналитический эффект – раствор приобретает синюю окраску. Эта реакция обусловлена наличием в составе белка аминокислоты, содержащей аминогруппу, которая реагирует с нингидрином по уравнению



### 9.14 Ксантопротеиновая реакция

К 3 см<sup>3</sup> раствора белка осторожно добавьте 1 см<sup>3</sup> азотной кислоты (конц.). Затем нагрейте до кипения. После охлаждения добавьте по каплям концентрированный раствор щелочи.

Аналитический эффект – образование оранжево-красного окрашивания. Ароматические аминокислоты (тирозин, триптофан, фенилаланин) под действием азотной кислоты нитруются с образованием желтого нитросоединения.

Реакция обусловлена образованием солей таутомерных аци-форм нитроединений, образующихся после нитрования азотной кислотой ароматических аминокислот с последующей обработкой щелочью.

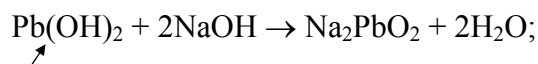
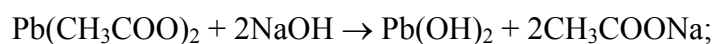
### 9.15 Реакция с 5-оксиметилфурфуролом

К 1 см<sup>3</sup> раствора белка прилейте 5 капель раствора сахарозы и осторожно добавьте 5 капель концентрированной серной кислоты.

Аналитический эффект – на границе двух слоев жидкостей появляется вишнево-красное окрашивание. Окраска появляется вследствие реакции триптофана с оксиметилфурфуролом, образующимся при действии концентрированной серной кислоты на сахарозу.

### 9.16 Реакция на серосодержащие аминокислоты

3 см<sup>3</sup> раствора белка прокипятите с 6 см<sup>3</sup> раствора едкого натра (обратите внимание на выделение аммиака). К 1 см<sup>3</sup> раствора ацетата свинца прилейте раствор едкого натра до полного растворения выпавшего осадка. При этом образуется пюмбит натрия:



пюмбит натрия



(S-содержащая аминокислота)



### 9.17 Реакция Вуазене

**В пробирку внесите 2 см<sup>3</sup> раствора яичного белка и 1 каплю раствора формальдегида. К полученной смеси при охлаждении (лед) добавьте по каплям 6 см<sup>3</sup> серной кислоты (конц.). Через 10 мин внесите 10 капель раствора нитрита натрия.**

Аналитический эффект – сине-фиолетовый цвет раствора.

Содержащийся в яичном белке триптофан, конденсируясь с формальдегидом, образует окрашенный продукт конденсации бис-2-трипто- фанилметан (I), который окисляется до бис-2-триптофанилкарбинола (II), образующего в кислой среде соль, окрашенную в фиолетовый цвет.

*Контрольные вопросы*

- 1 Перечислите правила техники безопасности при выполнении опытов.
- 2 Дайте определение и приведите классификацию углеводов.
- 3 Глюкоза: формулы молекулы, доказательства строения. Применение глюкозы.
- 4 Фруктоза: особенности строения, формулы молекулы.
- 5 Дисахариды: сахароза, лактоза.
- 6 Полисахариды. Крахмал. Целлюлоза. Применение.
- 7 Качественные реакции на глюкозу, сахарозу, крахмал.
- 8 Белки как природные полипептиды. Структуры белка.
- 9 Понятие о коагуляции и денатурации. Причины данных явлений.
- 10 Качественные реакции на белки (реактивы, условия проведения, аналитический эффект).

Лабораторная работа № 10

**КРАСИТЕЛИ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ**

### Цель работы:

- 1 Ознакомить студентов с методиками получения фенолфталеина, резорцина, эозина.
- 2 Научить осуществлять реакции diaзотирования сульфаниловой кислоты с последующим сочетанием с  $\beta$ -нафтолом.
- 3 Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов.
- 4 Закрепить представления об особенностях строения молекул азосоединений.
- 5 Закрепить знания основных положений "Теории цветности" органических соединений.
- 6 Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
- 7 Привить навыки работы со справочной литературой и оформления отчета по лабораторной работе.

### Реактивы (в расчете на одно рабочее место):

1 Сульфаниловая кислота	5 г
2 $\beta$ -нафтол	3,6 г
3 Соляная кислота (2 н.)	12,5 см <sup>3</sup>
4 Гидроксид натрия (2 н.)	14,5 см <sup>3</sup>
5 Нитрит натрия	2 г
6 Хлорид натрия	25 г
7 Вода (дист.)	
8 Фталевый ангидрид	0,6 г
9 Фенол (твердый)	0,1 г
10 Серная кислота (конц.)	0,5 см <sup>3</sup>
11 Резорцин	0,1 г
12 Бромная вода	3 см <sup>3</sup>

### Посуда и приборы (в расчете на одно рабочее место):

1 Стаканы химические	2
2 Колба Бунзена	1
3 Воронка Бюхнера	1
4 Предохранительная склянка	1
5 Бумажный фильтр	1
6 Индикаторная бумажка	3
7 Водяная баня (кристаллизатор со льдом)	1
8 Цилиндры (50 см <sup>3</sup> )	3
9 Штатив с пробирками	
10 Спиртовка	1
11 Держатель	1
12 Стеклянные палочки	2

Некоторые органические соединения имеют цвет.

Решающим структурным фактором, вызывающим появление окраски (цвета) органических соединений, является наличие сопряженной системы связей или так называемых хромофоров.

Хромофор – функциональная группа, обладающая характеристическим поглощением в ультрафиолетовой или видимой области спектра: хромофоры обуславливают окраску органических соединений ( $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NO}$ ,  $=\text{C}=\text{O}$  и т.п.).

В зависимости от химического строения красители классифицируют: на нитро- и нитрозокрасители (пикриновая кислота); на азокрасители (в качестве хромофора содержат азогруппу  $-\text{N}=\text{N}-$ : метилоранж, нафтолоранж и т.п.); на ди- и триарилметановые (трифенилметановые – фенолфталеин) и другие типы красителей.

Красители, содержащие функциональные группы, способные изменяться в различных средах, применяются в качестве кислотно-основных индикаторов. Кислотно-основными индикаторами называются



растворимые органические соединения, способные изменять собственную окраску или люминесценцию в зависимости от pH раствора.

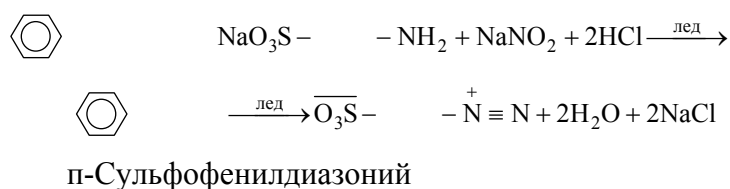
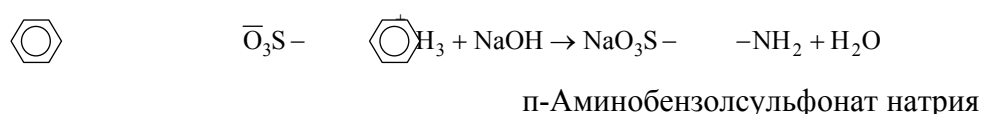
## ПОЛУЧЕНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

### Синтез 2-нафтолоранжа

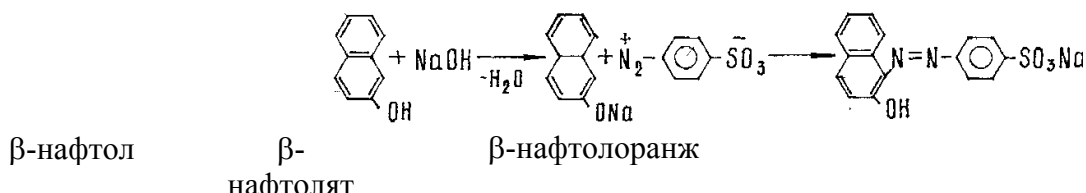
Способ получения основан на взаимодействии соли диазония, образующейся при диазотировании сульфаниловой кислоты, с  $\beta$ -нафтолом.

Основные реакции:

1 Диазотирование сульфаниловой кислоты:



2 Азосочетание:



### 10.1 Диазотирование сульфаниловой кислоты

В стакане емкостью 125 см<sup>3</sup> растворите при легком нагревании 5 г кристаллической сульфаниловой кислоты в 12,5 см<sup>3</sup> раствора едкого натра (2 н.). Вследствие плохой растворимости самой кислоты в воде проведите получение натриевой соли, которая хорошо растворима. После растворения всей кислоты жидкость должна иметь щелочную реакцию (по индикаторной бумажке). Полученный раствор охладите ледяной водой (льдом), добавьте 2 г нитрита натрия, 25 см<sup>3</sup> воды и перемешайте до полного растворения. Полученный раствор влейте в стакан (200 см<sup>3</sup>), содержащий 12,5 см<sup>3</sup> 2 н. раствора соляной кислоты. Полученную смесь охладите в ледяной бане. Через несколько минут выделяется белый порошкообразный осадок соли диазония (в виде биполярного иона). Полученный продукт не выделяйте, а используйте в виде взвеси. Он более устойчив, чем другие соли диазония и может храниться несколько часов.

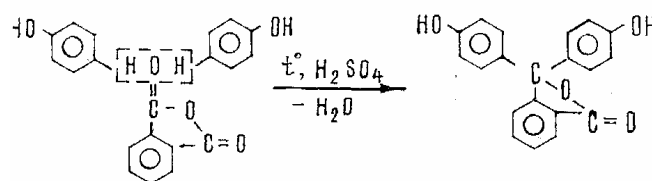
## 10.2 Азосочетание

В стакане (250 см<sup>3</sup>) растворите 2 г едкого натра в 40 см<sup>3</sup> воды, в полученный раствор внесите 3,6 г β-нафтола и прилейте при перемешивании взвесь диазотированной сульфаниловой кислоты (соль диазония). Перемешивание продолжайте 30 мин. Затем для уменьшения растворимости образовавшегося красителя добавьте 25 г хлорида натрия и оставьте стоять в течение часа на холоде, перемешивая смесь периодически. Выпавший осадок красителя отфильтруйте (рис. 9), промойте на фильтре холодной водой до слабой окраски фильтрата, высушите на воздухе. Выход нафтолоранжа составляет около 8 г.

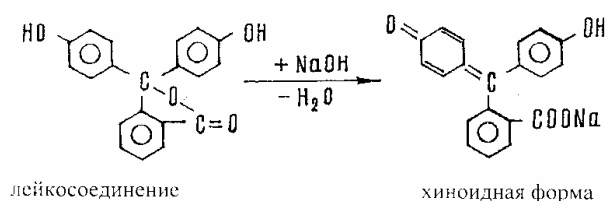
β-Нафтолоранж (кислотный оранжевый, оранже II) – кристаллическое вещество ярко-оранжевого цвета, хорошо растворимое в воде,  $M = 350,34$ . Благодаря яркости оттенка и довольно хорошей прочности этот краситель имеет практическое применение.

## 10.3 Получение фенолфталеина

Фенолфталеин хорошо известен как кислотно-основной индикатор. Вместе с тем он обладает слабительным действием и применяется в медицине под названием пурген. Способ получения основан на взаимодействии фталевого ангидрида с фенолом в присутствии концентрированной серной кислоты



Фенолфталеин может существовать в двух формах: лейкосоединение (бесцветный) и в хиноидной форме (образует соли в щелочной среде ярко-малинового цвета):

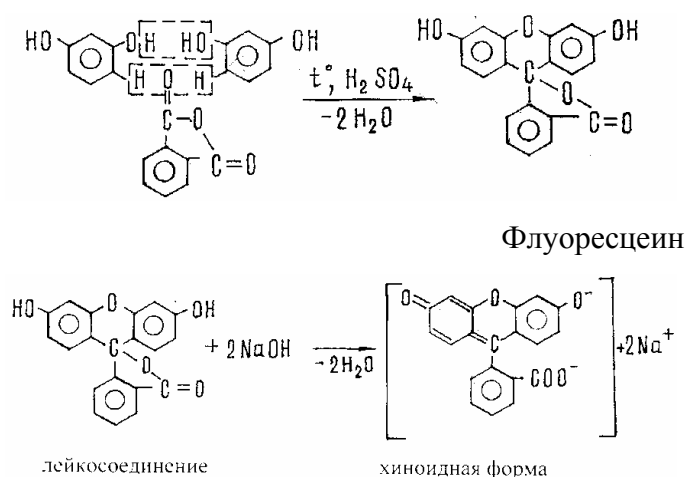


В пробирку поместите 0,5 г фталевого ангидрида и 0,1 г фенола, 5 – 8 капель концентрированной серной кислоты. Пробирку нагрейте на спиртовке до получения плава красного цвета и вылейте в стакан с водой. Отметьте pH среды полученной смеси и цвет раствора. За-

тем в полученный раствор добавьте 5 капель раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет при щелочной реакции среды.

### 10.4 Получение флуоресцеина

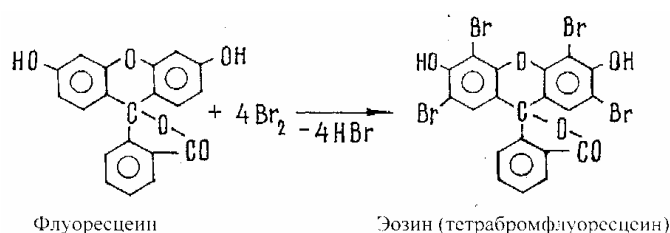
При сплавлении фталевого ангидрида (кислоты) с резорцином образуется флуоресцеин, относящийся так же, как и фенолфталеин к многоядерным соединениям трифенилметанового ряда. Флуоресцеин существует в двух формах: лейкосоединение и хиноидная форма. В щелочной среде лейкосоединение переходит в хиноидную форму, обладающую красивой желто-зеленой флуоресценцией:



В пробирку поместите 0,1 г резорцина, 0,1 г фталевого ангидрида и 2 – 5 капель концентрированной серной кислоты. Пробирку нагрейте на спиртовке до получения плава красного цвета (иногда сверху проявляется желтая полоска). Его охладите на воздухе (водой нельзя), после охлаждения в пробирку прилейте 5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет раствора, 1 см<sup>3</sup> полученного раствора вылейте в стакан с водой. Отметьте происходящие изменения, 1 см<sup>3</sup> полученного в стакане раствора поместите в чистую пробирку и добавьте 3 капли серной кислоты. Отметьте происходящие изменения.

### 10.5 Получение эозина

Флуоресцеин легко бромруется, превращаясь в плохо растворимое в воде вещество оранжевого цвета – эозин. Щелочные соли эозина хорошо растворяются в воде, образуя ярко-красный раствор:



К 2 см<sup>3</sup> щелочного раствора плава флуоресцеина, полученного в предыдущем опыте, прилейте 3 см<sup>3</sup> насыщенного раствора брома (бромной воды) и перемешайте. Выпадает оранжевый (красный) осадок. В пробирку добавьте 5 – 10 капель раствора гидроксида натрия и отметьте происходящие изменения.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Сформулируйте правила техники безопасности при выполнении синтеза.
- 2 Перечислите основные реакции, лежащие в основе процесса получения β-нафтолоранжа.
- 3 Перечислите основные стадии получения.
- 4 Укажите особенности реакции diazotирования:
  - а) соотношения реагентов;
  - б) температуры;
  - в) рН среды;
  - г) контроль содержания азотистой кислоты.
- 5 Охарактеризуйте химические свойства diaзосоединений:
  - а) реакции с выделением азота;
  - б) реакции без выделения азота.
- 6 Укажите особенности реакции азосочетания: механизм, условия проведения.
- 7 Охарактеризуйте химические свойства ароматических азосоединений на примере β-нафтолоранжа.
- 8 На примере получения β-нафтолоранжа укажите diaзо- и азосоставляющие.
- 9 Сформулируйте основные положения "Теории цветности".
- 10 Укажите области применения ароматических аминов и азосоединений.

Лабораторная работа № 11

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы:

- 1 **ОЗНАКОМИТЬ СТУДЕНТОВ С МЕТОДИКАМИ ПРОВЕДЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ РЕАКЦИЙ НА ВАЖНЕЙШИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ.**
- 2 Закрепить знания по основным классам органических соединений.
- 3 Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
- 4 Ознакомить со способами утилизации отработанных реактивов.
- 5 **Привить навыки работы со справочной литературой и оформления отчета по лабораторной работе.**

Реактивы (в расчет на одно рабочее место):

- |    |   |                        |
|----|---|------------------------|
| 1  | Проба вещества  |                        |
| 2  | Спиртовой раствор <i>m</i> -динитробензола                    | 0,5<br>см <sup>3</sup> |
| 3  | Спиртовой раствор солянокислого гидроксиламина                | 0,5<br>см <sup>3</sup> |
| 4  | Спиртовой раствор <i>n</i> -диметиламинобензальдегида (0,2 %) | 2 см <sup>3</sup>      |
| 5  | Серная кислота (конц.)  | 1 см <sup>3</sup>      |
| 6  | Соляная кислота (капельница)                                  |                        |
| 7  | Азотистая кислота   | 1 см <sup>3</sup>      |
| 8  | Раствор гидроксида натрия (капельница)                        |                        |
| 9  | Раствор перманганата калия                                    | 1 см <sup>3</sup>      |
| 10 | Раствор сульфата меди (капельница)                            |                        |
| 11 | Раствор нитропрусида натрия                                   | 1 см <sup>3</sup>      |
| 12 | Раствор хлорного железа (III) 1 % (капельница)                |                        |

ца)

13 Реактив Фелинга	1 см <sup>3</sup>
14 Аммиачный раствор нитрата серебра	5 см <sup>3</sup>
15 Раствор карбоната натрия (капельница)	
16 Раствор висмутйодата калия (капельница)	
17 Бромная вода	1,5 см <sup>3</sup>
18 Формалин	0,1 см <sup>3</sup>
19 Ароматический углеводород	
20 Реактив Лукаса	6 см <sup>3</sup>
21 Лакмус	
22 Ацетон	1 см <sup>3</sup>
23 Раствор гидроксида калия	0,5 см <sup>3</sup>

*Посуда и приборы* (в расчете на одно рабочее место):

1 Пробирки	18
2 Стеклянная палочка	1
3 Спиртовка	1
4 Секундомер	1
5 Водяная баня	2
6 Держатель	3

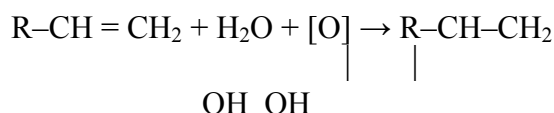
В функциональном анализе используют реакции, характерные для определенного класса органических соединений и обладающие ярко выраженным аналитическим эффектом. Часто для достоверности определения используют две или более характерные реакции, прибегают к получению производных предполагаемого соединения.

### 11.1 Определение кратных связей

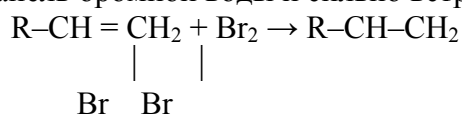
Обнаружение ненасыщенных соединений принципиально возможно с помощью реакций присоединения. Наиболее часто определение выполняют, используя в качестве реагентов бром и перманганат калия.

К 1 см<sup>3</sup> пробы прилейте 2–3 капли разбавленного раствора перманганата калия, смесь перемешайте.

Аналитический эффект – изменение цвета смеси указывает на наличие кратных связей



К 1 см<sup>3</sup> пробы прибавьте 4–5 капель бромной воды и сильно встряхните.



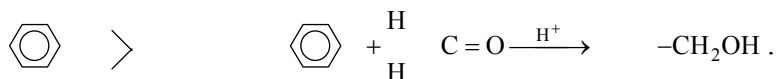
Аналитический эффект – исчезновение желтого цвета.

### 11.2 Обнаружение ароматичности

В присутствии кислотных катализаторов формальдегид способен взаимодействовать с ароматическими углеводородами.

В пробирку внесите 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и 1–2 капли формалина, добавьте 1–2 капли пробы и осторожно перемешайте.

Аналитический эффект – окрашивание раствора от желтого до красно-фиолетового цвета.



### 11.3 Определение спиртов и фенолов

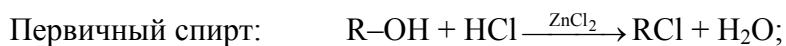
Спирты и фенолы относятся к соединениям, содержащим одну или несколько гидроксильных групп. В спиртах гидроксильная группа связана с алифатическим атомом углерода, а в фенолах – непосредственно с ароматическим ядром. Различие в строении обуславливает своеобразие химических свойств и методов анализа.

#### 11.3.1 Определение одноатомных спиртов

Одноатомные спирты идентифицируют пробой Лукаса, которая основана на способности одноатомных спиртов образовывать галогеналкилы под действием смеси соляной кислоты с хлористым цинком. Проба позволяет различать первичные, вторичные и третичные спирты.

К 1 см<sup>3</sup> анализируемого вещества быстро добавьте 6 см<sup>3</sup> реактива Лукаса, взболтайте и оставьте стоять в течение 5 мин.

Аналитический эффект. При наличии первичных спиртов образуется гомогенный раствор, который часто окрашен в темные тона, но остается прозрачным. Вторичные спирты сначала быстро растворяются с образованием прозрачного раствора, который затем быстро мутнеет, и появляются капельки хлорпроизводного. Третичные спирты быстро реагируют с образованием хлористого алкила, выделяющегося в виде не смешивающегося с водой слоя:

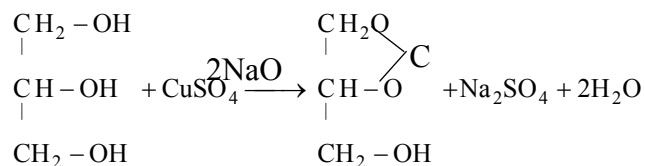


#### 11.3.2 Определение многоатомных спиртов

Определение основано на способности спиртов образовывать с ионами меди (II) комплексы.

В пробирку поместите 1 см<sup>3</sup> пробы, прибавьте 3 – 5 капель гидроксида натрия и 3 – 5 капель раствора сульфата меди.

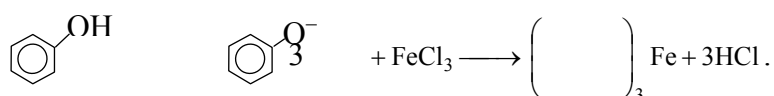
Аналитический эффект – окрашивание раствора в темно-синий цвет.



### 11.3.3 Определение фенолов

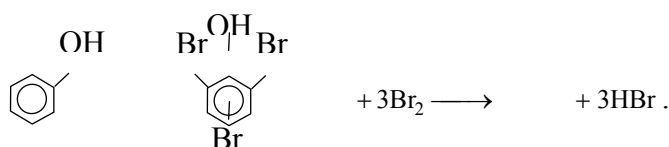
Определение основано на взаимодействии фенолят-ионов с солями железа (III) с образованием окрашенных соединений. Второй метод заключается в способности фенола вступать в реакцию электрофильного замещения с бромом с образованием осадка.

К 1 см<sup>3</sup> пробы прибавьте 1–2 капли раствора хлорного железа. Аналитический эффект – появление фиолетового окрашивания раствора.



К 1 см<sup>3</sup> пробы прибавьте 0,5 см<sup>3</sup> бромной воды.

Аналитический эффект – обесцвечивание бромной воды и выпадение осадка свидетельствуют о присутствии фенола в пробе:



## 11.4 Определение карбонильных соединений

### 11.4.1 Реакция с нитропруссидом натрия

В присутствии карбонильных соединений нитропруссид натрия (пентацианонитрозоферрат натрия) окрашивается в красно-фиолетовый цвет, который постепенно бледнеет, переходя в желтый и, наконец, исчезает. Наиболее яркую окраску дают кетоны. Ароматические альдегиды и кетоны с незамещенным ядром не дают реакции.

К 1 см<sup>3</sup> пробы прилейте 1 см<sup>3</sup> раствора нитропрусида натрия, окрашенного в красно-фиолетовый цвет.

Аналитический эффект – изменение цвета до желтого, обесцвечивание раствора. При добавлении гидроксида натрия появляется красная окраска раствора.

#### 11.4.2 Определение альдегидов

А. Альдегиды алифатического ряда при кипячении восстанавливают двухвалентную медь в одновалентную с выделением осадка меди желтого или красного цвета.

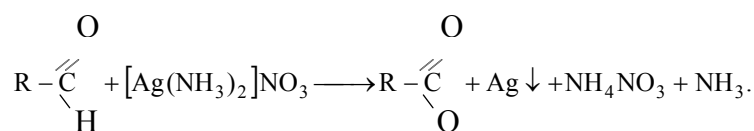
В пробирку внесите 1 см<sup>3</sup> пробы вещества, прибавьте 1 см<sup>3</sup> реактива Фелинга и нагрейте на водяной бане.

Аналитический эффект – выпадение желтого или красного осадка указывает на присутствие альдегида.

Б. Все альдегиды восстанавливают аммиачный раствор нитрата серебра (реакция серебряного зеркала).

В тщательно вымытую пробирку налейте 2...5 см<sup>3</sup> аммиачного раствора нитрата серебра и добавьте 1 см<sup>3</sup> пробы. Смесь нагревайте на водяной бане при температуре 60...70 °С.

Аналитический эффект – выпадение черного осадка или образование "серебряного зеркала" на стенках пробирки



#### 11.4.3 Определение кетонов

Определение основано на способности кетонов образовывать с *m*-динитробензолом в щелочной среде окрашенные соединения.

В пробирку налейте 1 см<sup>3</sup> пробы и добавьте несколько капель раствора *m*-динитробензола и к полученной смеси прилейте 3 – 5 капель раствора гидроксида натрия.

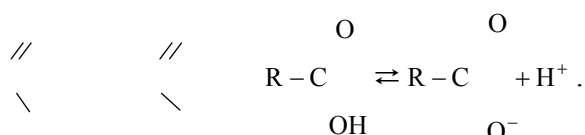
Аналитический эффект – при наличии кетонов появляется фиолетовая окраска раствора.

### 11.5 Определение карбоновых кислот

Карбоновые кислоты определяют по их кислотным свойствам, по образованию и анализу производных, по составу газа, образующегося при сплавлении с твердой щелочью.

#### 11.5.1 Реакция на лакмус

Влажная синяя лакмусовая бумажка окрашивается в красный цвет.

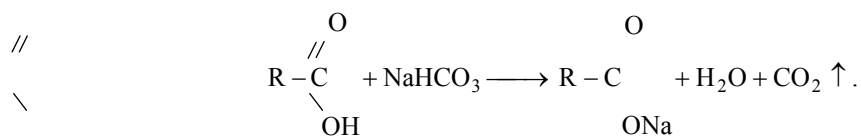




### 11.5.2 Определение солями угольной кислоты

В пробирку внесите 4 см<sup>3</sup> пробы и добавьте раствор карбоната натрия.

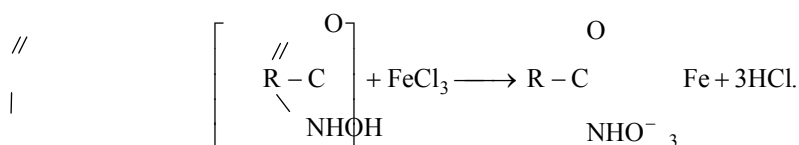
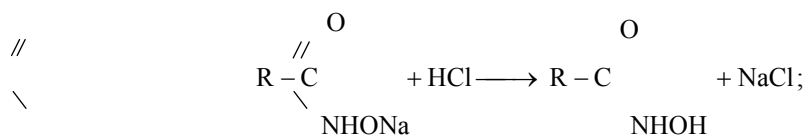
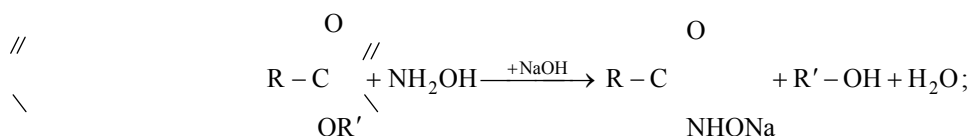
Аналитический эффект – выделение пузырьков газа



### 11.6 Определение сложных эфиров

В пробирку налейте 1 см<sup>3</sup> пробы и добавьте 2 см<sup>3</sup> раствора солянокислого гидроксиламина и 1 см<sup>3</sup> раствора щелочи. Смесь нагрейте до кипения, подкислите соляной кислотой и добавьте несколько капель раствора хлорида железа (III).

Аналитический эффект – окрашивание раствора в темно-красный (до фиолетового) цвет:



### 11.7 Определение нитросоединений

Определение основано на способности нитросоединений в щелочной среде переходить в аци-форму, взаимодействие которой с кетонами приводит к образованию окрашенного соединения.

А. В пробирку налейте 1 см<sup>3</sup> пробы, добавьте 1 см<sup>3</sup> ацетона и добавьте 2–3 капли гидроксида натрия (30 % раствор).

Аналитический эффект – окрашивание раствора в фиолетовый цвет.

Б. В пробирку внесите 1 см<sup>3</sup> пробы, добавьте 0,5 см<sup>3</sup> гидроксида калия и прибавьте 3–5 капель раствора хлорида железа (III).

Аналитический эффект – окрашивание раствора в фиолетово-красный цвет.

### 11.8 Определение аминов

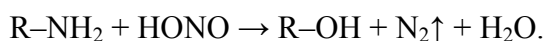
Первичные, вторичные и третичные амины можно различить по продуктам взаимодействия их с азотистой кислотой.

### 11.8.1 Определение первичных аминов

Первичные амины под действием азотистой кислоты образуют соли, разлагающиеся уже при комнатной температуре и быстро при нагревании с выделением газообразного азота.

В пробирку внесите 1 см<sup>3</sup> пробы и прибавьте 0,5 см<sup>3</sup> азотистой кислоты. Содержимое пробирки нагрейте.

Аналитический эффект – выделение пузырьков газа, усиливающееся при нагревании

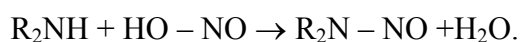


### 11.8.2 Определение вторичных аминов

Вторичные амины при действии азотистой кислоты образуют нитрозамины, имеющие характерный запах.

В пробирку внесите 1 см<sup>3</sup> пробы и прибавьте 0,5 см<sup>3</sup> азотистой кислоты. Содержимое пробирки нагрейте.

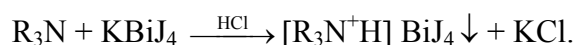
Аналитический эффект – появление специфического запаха.



### 11.8.3 Определение третичных аминов

Наиболее часто для этой цели используется реакция с висмутиодатом калия.

В пробирку налейте 2 см<sup>3</sup> раствора пробы, прибавьте 1–2 капли соляной кислоты (1:1) и несколько капель раствора висмутиодата калия. Смесь хорошо перемешайте и выдержите 5–10 мин на кипящей водяной бане. Аналитический эффект – выпадение осадка или образование взвеси оранжевого цвета



### 11.8.4 Определение ароматических аминов(анилина)

Определение основано на способности аминов вступать в реакцию конденсации, например, с *n*-диметиламинобензальдегидом.

В пробирку налейте 2 см<sup>3</sup> пробы и добавьте 2 см<sup>3</sup> раствора *n*-дими-тиламинобензальдегида и 2–3 капли раствора соляной кислоты.

Аналитический эффект – раствор приобретает лимонно-желтую окраску.

Наряду с изложенными способами определения функциональных групп, получают производные предполагаемых веществ. Определяют их физико-химические константы, по справочной литературе проводят сопоставление с константами известных веществ и точно устанавливают исследуемое вещество.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Назовите правила техники безопасности при выполнении реакций на важнейшие функциональные группы.
- 2 Перечислите основные классы органических соединений.
- 3 Напишите уравнения реакций, лежащие в основе качественных реакций на:
  - а) альдегиды;
  - б) кетоны;

- в) карбоновые кислоты;
- г) многоатомные спирты;
- д) сложные эфиры;
- е) фенолы;
- ж) непредельные соединения.

4 Укажите функциональные группы в молекулах:

- а) глюкозы;
- б) фруктозы;
- в) О-крезола;
- г) анилина;
- д) муравьиной кислоты;
- е) сульфаниловой кислоты;
- ж) ацетона.

5 Перечислите, исходя из данных элементного анализа, возможные функциональные группы органического соединения:

- а) С, Н, S, О;
- б) С, Н, N;
- в) С, Н, О.

6 При проведении качественных реакций на функциональные группы неизвестного органического соединения, были получены следующие результаты:

- а) обесцвечивание бромной воды и образование фиолетовой смеси при действии раствора  $FeCl_3$ ;
- б) образование "серебряного зеркала" и выделение пузырьков газа при действии раствора соды;
- в) **обесцвечивание бромной воды и образование лимонно- желтого раствора с п-**

**диметиламинобензальдегидом.**

Предложите формулу соединения, которое вступает в подобные превращения.

7 Укажите органические соединения, которые могут загрязнять окружающую среду, оказывая неблагоприятное воздействие на здоровье людей.

8 Предложите методы утилизации органических соединений, загрязняющих окружающую среду.

9 Укажите области применения органических соединений различных классов.

10 Предложите возможные методы переработки отходов химической промышленности г. Тамбова и Тамбовской области.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 *Альбицкая В.М.* Лабораторные работы по органической химии. М.: Высшая школа, 1974. 285 с.
- 2 *Шрайнер Р., Фьюсон Р.* Систематический качественный анализ органических соединений. М.: ИЛ, 1950. 370 с.
- 3 *Беккер Х.* Органикум: В 2 ч. М.: Мир, 1979. 442 с.
- 4 *Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С.* Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974. 375 с.
- 5 *Юрьев Ю.К.* Практические работы по органической химии. М.: МГУ, 1964. 419 с.
- 6 *Некрасов В.В.* Руководство к малому практикуму по органической химии. М.: ГХИ, 1960. 356 с.
- 7 Практикум по органической химии: Синтез и идентификация органических соединений // Под ред. О.Ф. Гинзбурга, А.А. Петрова. М.: Высшая школа, 1989. 318 с.
- 8 Органический синтез / Сост. Н.В. Васильева, Т.А. Смолина, В.К. Тимофеева и др. М.: Просвещение, 1986. 367 с.
- 9 *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. Ч. 1.
- 10 *Овчинников Ю.А.* Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1986, 815 с.
- 11 *Дроздов Н.С., Матеранская Н.П.* Практикум по биологической химии. М.: Просвещение, 1976. 256 с.

- 12 *Сиянова Н.С.* Методическое руководство для практикума по биохимии. Казань, 1988. 98 с.
- 13 *Филиппович Ю.Б.* Основы биохимии. М., 1993. 495 с.
- 14 Практикум по биохимии. М.: МГУ, 1991. Ч. 1. 187 с.
- 15 *Кучеренко Н.Е.* Биохимия: Учеб. для (биологических специальностей) вузов. Киев: Выща школа, 1988. 431 с.