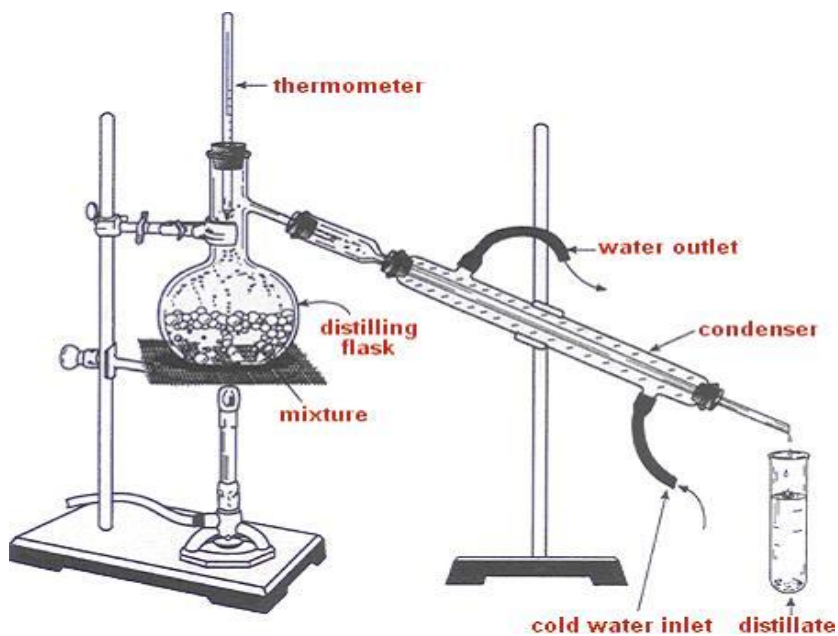


А.В. Звягинцева

# ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие



Воронеж 2016

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
технический университет»

А.В. Звягинцева

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия

Воронеж 2016

УДК 546.07

Звягинцева А.В. Практикум по органической химии: учеб. пособие / А.В. Звягинцева. Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2016. 254 с.

Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов при подготовке к практическим и лабораторным занятиям по дисциплине «Органическая химия».

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по всем техническим направлениям и специальностям ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет».

Табл. 13. Ил. 38. Библиогр.: 15 назв.

Рецензенты: НКТЬ «Феррит»  
(зав. лабораторией № 15 д-р техн. наук,  
проф. Ю.Н. Шалимов);  
д-р техн. наук, проф. В.А. Небольсин

© Звягинцева А.В., 2016

© Оформление. ФГБОУ ВО  
«Воронежский государственный  
технический университет, 2016

## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие соответствует программе по дисциплине «Органическая химия» для инженерно-технических вузов. Роль химии чрезвычайно высока для формирования научного мировоззрения в процессе подготовки выпускника технического университета.

Практикум по органической химии составлен в соответствии с программой курса органическая химия для направления 20.03.01 «Техносферная безопасность» (профили «Защита в чрезвычайных ситуациях», «Безопасность жизнедеятельности в техносфере», «Защита окружающей среды») для студентов 2 -3 курса очной формы обучения. Данное учебное пособие рекомендовано к практическим и лабораторным занятиям по органической химии и составлено в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта по химии. В курсе органической химии 50 % времени аудиторных занятий отводится на выполнение лабораторного практикума.

Органическая химия - большой и самостоятельный раздел химии, предметом которого является химия соединений углерода; их строение, свойства, методы получения, возможности практического пользования. Органическая химия играет большую роль в жизни и практической деятельности человека, а также в народном хозяйстве. Особое значение имеют полимерные материалы, применяемые во всех областях науки и техники. Представление о природных и синтетических высокомолекулярных органических веществах позволит студентам данной специальности расширить свой научный кругозор будущего специалиста и возможно применить полученные навыки в технологических разработках.

В данном учебном пособии, студенту предлагается выполнить лабораторные работы, изучающие основы синтеза и свойства основных классов органических веществ

# **1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Все органические вещества в той или иной степени ядовиты, а многие из них - огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому, работая в лаборатории органической химии, необходимо строго соблюдать перечисленные ниже основные правила техники безопасности.

## **Общие требования безопасности**

1. Рационально строить свою работу.
2. Все работы вести точно и аккуратно.
3. Соблюдать все меры предосторожности при работе с ядовитыми, взрывоопасными и огнеопасными веществами.
4. Не загромождать свое рабочее место ненужными предметами. Запрещается держать на лабораторном столе портфель и другие посторонние предметы.
5. При переносе баллонов пользоваться корзинами, при переливании жидкостей из баллонов - баллоноопрокидывателем.
6. Следить за тем, чтобы полы помещения химической лаборатории всегда были чистыми и сухими. Немедленно убирать с пола осколки разбитой посуды, пролитые жидкости или жиры.
7. Следить за правильным освещением своего рабочего места.
8. Осторожно обращаться с легковоспламеняющимися, горячими и взрывоопасными веществами. При случайных проливах огнеопасных жидкостей необходимо выключить нагревательные приборы, спиртовки, место пролива жидкости засыпать песком или собрать тряпкой, затем тряпки и песок удалить, а место, где была пролита жидкость, хорошо промыть водой.

9. Нельзя хранить на рабочем месте, какие-либо вещества неизвестного происхождения.

10. Нельзя хранить и применять пищу на рабочем месте.

11. Нельзя хранить с кислотами и щелочами совместно легковоспламеняющиеся, огне- и взрывоопасные вещества.

12. Во время работы в лаборатории соблюдайте чистоту, тишину и порядок.

13. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие преподавателя. Работать одному в лаборатории запрещается.

14. В лаборатории запрещается принимать пищу, пить воду, курить.

### **Требования безопасности перед началом работы**

1. Предварительно подробно ознакомиться с проведением химического опыта и хорошо понять химизм процессов, которые предстоит изучить на практике.

2. Тщательно проверить, имеется ли все необходимое для проведения данной работы.

3. Внимательно прочитать в методическом руководстве инструкцию к выполнению данной работы и продумать последовательность операций.

4. Дежурные студенты принимают химическую лабораторию у предыдущей группы.

5. В лаборатории разрешено работать в халатах из хлопчатобумажной ткани.

6. Приступайте к каждой работе только с разрешения преподавателя и после полного усвоения всех ее операций.

7. Во время работы не следует касаться руками лица.

### **Требования безопасности во время работы**

1. При работе с реактивами необходимо: реактивы закрывать пробкой или крышками, если на склянке или банке нет этикетки, нельзя применять реактив.

2. Нельзя выливать или засыпать реактив обратно в склянку, если его взято много.

3. Применять реактивы следует в той концентрации и том количестве, которое указано в руководстве.

4. Нельзя работать с грязной посудой.

5. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Определять запах соединения можно, осторожно направляя к себе его пары легким движением руки.

6. Нюхать вещества, можно только направляя к себе движением руки струю газа или пара, держа отверстие сосуда с веществом на некотором расстоянии от лица.

7. Работать с ядовитыми, раздражающими органы дыхания и сильно пахнущими веществами необходимо только в вытяжном шкафу в резиновых перчатках, а иногда - и в противогазе. Нельзя брать химические вещества не защищенными руками. Сыпучие реактивы отбирайте только сухим шпателем или специальной ложкой.

8. При растворении кислот наливают кислоту в воду, а не наоборот.

9. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью.

10. Не пользоваться посудой из тонкого стекла при работе с ядовитыми, едкими и огнеопасными веществами.

11. Нагревать жидкость в пробирке следует начинать с верхних слоев, постепенно переходя к нижним слоям. Нагревание пробирок и других стеклянных сосудов следует производить очень осторожно и постепенно. Во время нагревания жидкостей или твердых тел в пробирках (или колбах) не направляйте отверстие сосуда на себя или на соседей, не заглядывайте в пробирки (колбы) сверху.

12. Нельзя путать пробирки, крышки от склянок с разными веществами - это грязнит реактивы.

13. Зажигать спиртовку следует спичками, ни в коем случае зажигалками или другой горячей спиртовкой.

14. Недопустимо смешивать окислители с органическими веществами.

15. При работе с металлическим натрием соблюдайте особую осторожность, ни в коем случае не допускайте, соприкосновения его с водой, так как может произойти сильный

пожар и несчастный случай. Нельзя брать натрий руками, а только пинцетом или щипцами.

16. При работе следует надевать очки: а) при проведении температуры плавления в приборе с концентрированной серной кислотой; б) при возможном разбрызгивании и разбрасывании едких веществ; в) в случае перегонки жидкостей при пониженном давлении и при работе с вакуум - приборами; г) при работе с ампулами и запаянными трубками, изготовление стеклянных капилляров; д) при работе со щелочными металлами.

17. Нельзя наглухо закрывать приборы для проведения реакций, нагревания растворов и перегонки жидкостей, так как это может привести к взрыву.

18. Горючие и легковоспламеняющиеся жидкости нельзя нагревать в приборах на открытом пламени (на сетке), держать вблизи открытого пламени.

### **Требования безопасности в аварийных ситуациях**

1. При возникновении пожара немедленно выключите газ и электроприборы, уберите все горючие вещества подальше от огня, засыпьте песком или накройте войлочным, шерстяным или асбестовым одеялом очаг пожара. Большое пламя тушат с помощью углекислотных огнетушителей. О сильном пожаре следует тот час же сообщить дежурному (пожарной охране).

2. Если загорится одежда, пострадавшего следует облить водой или немедленно повалить на пол и накрыть войлочным или шерстяным одеялом, которое не снимают до тех пор, пока не погаснет пламя. Можно потушить пламя, перекатываясь по полу.

3. При термических ожогах немедленно делайте длительную примочку обожженного места 0,5 %-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом, затем нанесите на пораженный участок мазь от ожогов. Если нет перманганата калия, рекомендуется присыпать обожженное место гидрокар-

бонатом натрия (питьевой содой) и приложить бинт, смоченной холодной водой.

4. При ожогах кислотами пораженное место промойте 10-15 мин проточной водой, а затем 3 %-ным раствором гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ). Если поражены глаза, то после длительной обработки водой промойте 2-3 %-ным раствором гидрокарбоната натрия и направьте пострадавшего к врачу.

5. При ожогах едкими щелочами хорошо промойте обожженное место проточной водой, затем 1 %-ным раствором уксусной или лимонной кислоты. При попадании растворов щелочей в глаза их сразу же обильно промывают водой, а затем 0,5 %-ным раствором борной кислоты; далее необходимо немедленно обратиться к врачу.

6. При попадании раздражающих органических веществ на кожу их быстро смывают большим количеством подходящего растворителя (спирт, ацетон).

7. При порезах стеклом удалите из раны видимые осколки стекла, обработайте рану 3 %-ным спиртовым раствором йода и наложите повязку. При сильном непрекращающемся кровотечении, особенно в случае повреждения артерии, рекомендуется наложить жгут выше раны, после чего пострадавшего следует направить к врачу.

8. Если необходимо, то пострадавшего после оказания первой помощи немедленно доставить в медпункт университета или в поликлинику.

### **Требования безопасности по окончании работы**

1. После окончания работы привести в порядок рабочее место, вымыть посуду, которая использовалась в химическом анализе, и сдать его лаборанту или преподавателю.

2. Нельзя выливать в раковину реактивы, вредные, пахучие вещества, для этого имеются специальные банки под сливы.

3. Посуда должна быть чисто вымыта и ополоснута водой очищенной.

4. По каждой лабораторной работе студент должен оформить отчет, который включает: название и цель работы, краткое описание методики проведения работы (схему установки, порядок проведения опыта), результаты опытов, выводы по каждому опыту и общие выводы, подтверждающие общие закономерности изучаемых процессов. Записать результаты опыта в по схеме, представленной в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Результаты опыта

Название и № опыта	Исходные вещества	Уравнение реакции, чертеж (рисунок)	Наблюдения	Вывод

5. После окончания работы привести в порядок рабочее место. Разберите установку, содержимое реакционных колб и пробирок слейте в специальную емкость для отходов, помойте посуду и сдайте рабочее место лаборанту или преподавателю.

**Меры предосторожности при работе с токсическими веществами**

Меры предосторожности при работе с химическими веществами направлены на предотвращение случаев проникновения их в организм. В производственной санитарии химические вещества характеризуются значениями предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, то есть такими концентрациями в воздухе, которые при ежедневной работе не могут вызвать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья. Кроме этого, химические вещества делятся на 4 класса опасности (первый – наиболее опасные, четвертый – наименее опасные). В табл. 1.2 приведен ряд широко распространенных органических веществ с указанием значений ПДК и обозначением их класса опасности.

Таблица 1.2

Предельно допустимые концентрации и класс опасности органических веществ

Вещество	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности	Вещество	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности
Анилин	0,1	2	Пропанол	10	3
Ацетальдегид	5	3	Скипидар	300	4
Ацетон	200	4	Тетрагидрофуран	100	4
Бензальдегид	5	3	Тетрахлорметан	20	2
Бензилхлорид	0,5	1	Толуол	50	3
Бензол	5	2	Триметиламин	5	2
Бутанол	5	3	Уксусная кислота	5	3
Гидразин	0,1	1	Фенол	0,3	2
Диметиламин	1	2	Формальдегид	0,5	2
Диоксан	2	3	Хлорбензол	3	3
Дихлорэтан	10	2	Циклогексан	80	4
Диэтиловый эфир	300	4	Этанол	1000	4
Метанол	5	3	Этилбромид	5	3
Муравьиная кислота	1	2	Этилацетат	200	4
Нафталин	20	4			
Пиридин	5	2			

### Последовательность выполнения опытов

1. Предварительно подробно ознакомиться с теоретическим материалом и хорошо понять химизм процессов, которые предстоит изучить на практике.

2. Внимательно прочитать в методическом руководстве инструкцию к выполнению данного опыта и продумать последовательность операций.

3. Выполнить опыт, соблюдая все меры предосторожности, последовательность операций, количественные соотношения веществ, проводя нужные наблюдения.

4. По каждой лабораторной работе студент должен оформить отчет, который включает: название и цель работы, краткое описание методики проведения работы (схему установки, порядок проведения опыта), результаты опытов,

выводы по каждому опыту и общие выводы, подтверждающие общие закономерности изучаемых процессов. Записать результаты опыта по схеме, представленной в табл. 1.3.

Таблица 1.3

### Результаты эксперимента

Название и № опыта	Исходные вещества	Уравнение реакции, чертеж (рисунок)	Наблюдения	Вывод

5. После окончания работы привести в порядок рабочее место. Разберите установку, содержимое реакционных колб и пробирок слейте в специальную емкость для отходов, помойте посуду и сдайте рабочее место лаборанту или преподавателю.

6. Порядок выполнения работы:

- 1) Проверить теоретические знания студентов;
- 2) Провести инструктаж по правилам выполнения работы и оформления ее результатов;
- 3) Выполнить работу и оформить результаты;
- 4) Обсудить итоги выполненной лабораторной работы (при фронтальной форме выполнения) или оценить выполненную работу (при групповой или индивидуальной форме организации занятий).

## 2. ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ

### 2.1. 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. 2.1).

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 вакуум перегонку. 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. Колбы могут быть двух-, трехгорлыми. Многогорлые колбы обычно применяют для специальных синтезов. Круглодонные колбы, снабженные отводной трубкой, называют *колбами Вюрца* (рис. 2.1, *ж*). Они предназначены для перегонки жидкости под атмосферным давлением.

Круглодонные колбы с боковым вертикальным ответвлением, имеющим отводную трубку, называются *колбами Клайзена* (рис. 2.1, *з*) и используются для перегонки при пониженном давлении. Применяется при перегонке и колба Фаворского – круглодонная колба с дефлегматором и отводной трубкой (рис. 2.1, *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,

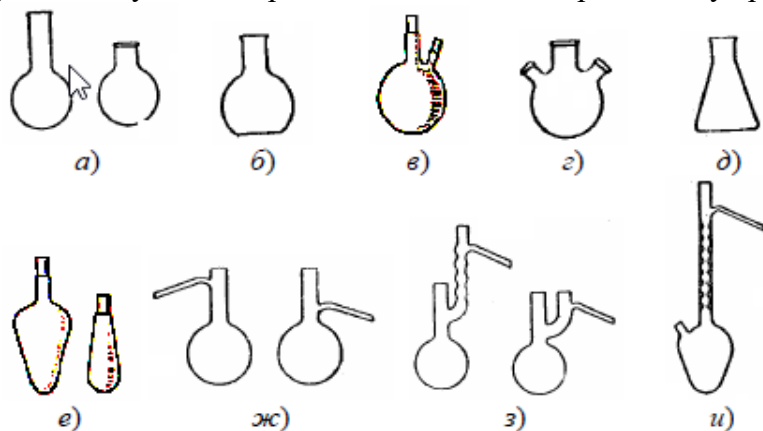


Рис. 2.1. Колбы: а – круглодонные; б – плоскодонные; в – двугорлая; г – трехгорлая; д – коническая; е – грушевидные; ж – колба Вюрца; з – колба Клайзена; и – колба Фаворского (с дефлегматором)

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 – *аллонжа*, позволяющего направлять стекающую жидкость. В лабораторной практике часто используют и

другие типы холодильников, например, шариковые и змеевиковые, охлаждающая способность которых лучше (рис. 2.2).

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

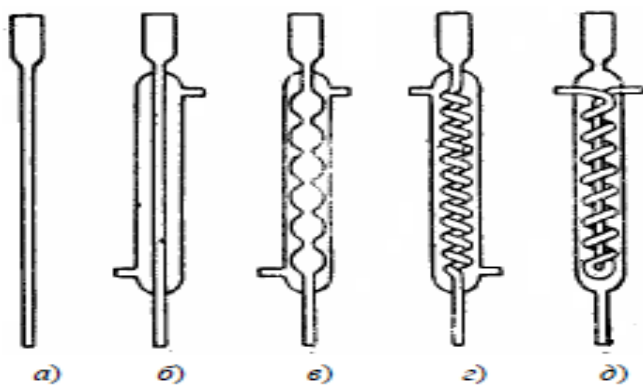


Рис. 2.2. Холодильники: *a* – воздушный; *б* – Либиха; *в* – обратный шариковый; *г* – обратный с охлаждаемой спиралью (змеевиковый); *д* – обратный с охлаждающей спиралью (Димрота); *е* – обратный с двойным охлаждением (рубашкой и охлаждающей спиралью)

**Промывные склянки** применяются для осушки, очистки или улавливания некоторых газов. Наиболее часто используют склянки Тищенко и Дрекслея (рис. 2.3). 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).

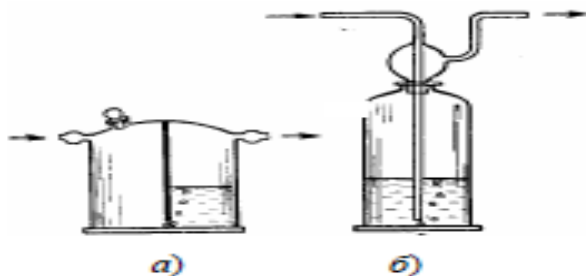


Рис. 2.3. Промывные склянки: *а* – склянка Тищенко; *б* – склянка Дрекселя

**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. 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 желательно 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. 2.4), 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. 2.5).

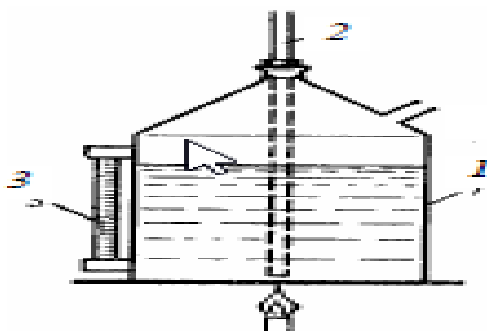


Рис. 2.4. Парообразователь: 1 – корпус; 2 – стеклянная трубка; 3 – водомерное стекло

В вакуумных эксикаторах имеется тубус, в который на резиновой пробке или на шлифе вставляют трубку с краном. Эту трубку через 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 безводный хлорид кальция, сульфат магния, сульфат натрия, натронную известь, гидроксид натрия, оксид фосфора (V). Концентрированную серную кислоту также используют для поглощения влаги, остатков спирта, эфира, ацетона, анилина и пиридина, но только в обычных эксикаторах.

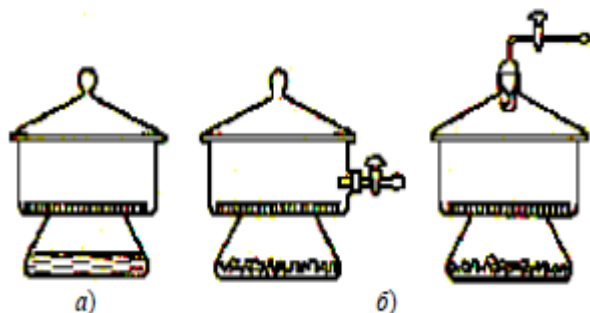


Рис. 2.5. Эксикаторы: а – обычный; б – вакуум – эксикаторы

**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). 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 пропускают или через отрезок стеклянной трубки, или через отверстие пробки, прикрепленной с помощью лапки к штативу. Это необходимо для придания мешалке нужного направления. При размешивании реакционной смеси, изолированной от внешней среды специальными устройствами, препятствующими действию влаги воздуха и предотвращающими утечку летучих веществ из реактора, применяют специальные затворы. Самым простым уплотнением может служить отрезок резинового шланга. Полная герметизация достигается при применении ртутного или глицеринового затвора (рис. 2.6). Скорость перемешивания регулируют с помощью реостата или автотрансформатора (ЛАТР).

**Форштосы** – специальные насадки для колб. Они бывают различных видов – со шлифами и без них. Их часто используют в качестве насадок для одnogорлых колб, предназначенных для проведения нескольких операций одновременно (например, для нагревания с обратным холодильником при перемешивании с одновременным добавлением вещества в реакционную смесь).

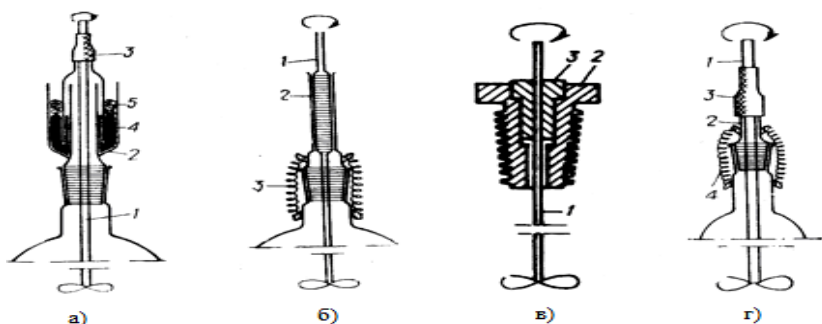


Рис. 2.6. Типы уплотняющих затворов для мешалок:  
*а* – ртутный затвор: 1- вал мешалки; 2 – затвор; 3 – отрезок резиновой трубки; 4 – ртуть; 5 – поглотитель паров ртути;  
*б* – затвор с цилиндрическим шлифом: 1 – вал мешалки; 2 – цилиндрический шлиф; 3 – стальные пружинки;  
*в* – фторопластовый затвор: 1 – вал мешалки; 2 – неподвижная пробка с лабиринтовым уплотнением; 3 – втулка, жестко соединенная с валом мешалки; *г* – сальниковое уплотнение: 1 – вал мешалки; 2 – стеклянный керн; 3 – отрезок резинового шланга; 4 – стальные пружинки

**Приборы на шлифах.** В лабораторной практике широко используется химическая стеклянная посуда со стандартными шлифами, 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 керн 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. 2.7), например: колбы, капельные и делительные воронки, холодильники, алонжи, форштоссы, дефлегматоры, пробки, затворы, позволяет быстро и легко собрать самую сложную установку (прибор).



Рис. 2.7. Посуда на шлифах: а - колбы и холодильники на шлифах; б – насадки, капельные воронки, алонж на шлифах

## 2.2. 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), обычно моют теплой водой с применением мыла, синтетических моющих средств, 10 %-го раствора тринатрий фосфата. 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, тетрахлорид углерода, бензин, скипидар). 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 %-ный 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.

### **3. ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

#### **3.1. Теоретическое введение**

Для того чтобы изучить органическое вещество, необходимо, прежде всего, его получить, а затем выделить в чистом виде. Выделение и очистка органических соединений связаны со сложностью органических реакций, часто протекающих с образованием смеси соединений. Трудности при выделении индивидуального вещества из смеси, и их очистка связаны с разнообразием проявляемых свойств органических соединений. Поэтому и методы их выделения и очистки также многообразны. В лаборатории органической химии чаще всего приходится сталкиваться с жидкими и твердыми веществами.

При выделении из жидких смесей несмешивающихся компонентов пользуются делительными воронками. После того как смесь, налитую в делительную воронку, отстоится и

хорошо обозначится граница между компонентами, открывают кран и сливают нижний слой.

Для смешивающихся жидкостей используют *простую и фракционную перегонку* (ректификацию) при атмосферном давлении. Простую перегонку применяют для разделения жидкостей, кипящих при температурах, отличающихся не менее чем на 60–80 °С, или если основное вещество необходимо отделить от нелетучих примесей. Фракционную перегонку (ректификацию) используют для разделения жидкостей, имеющих близкие температуры кипения. При этом отбирают фракции, кипящие в определенных интервалах температур. Отдельные фракции перегоняют несколько раз для получения чистого вещества с необходимыми узкими пределами температур кипения (от долей градуса до нескольких градусов). Если вещество имеет низкую термическую устойчивость, то проводят *перегонку в вакууме* (под уменьшенным давлением), создаваемым водоструйными или масляными насосами, причем, чем более понижается давление при перегонке, тем, ниже температура кипения данного соединения. Если вещество летучее с водяным паром, то пользуются *перегонкой с водяным паром*. С паром могут перегоняться и некоторые твердые вещества. Современным методом разделения смесей на индивидуальные соединения является *хроматография*. Из имеющихся способов хроматографии наиболее распространена *адсорбционная (жидкостная) хроматография*, основанная на различной адсорбционной способности компонентов смесей на сорбентах (обычно оксид алюминия, силикагель, мел). Через колонку, наполненную сорбентом, пропускают раствор разделяемой смеси в растворителе (эфир, бензол) или в смеси растворителей. При этом компоненты смеси, удерживающиеся на сорбенте, будут вымываться с колонки с различной скоростью. При разделении смесей и идентификации соединений, а также в контроле протекания реакций часто используют *тонкослойную хроматографию* (ТСХ). В этих случаях сорбентом покрывают стеклянную пластинку, на которую нано-

сят (около края пластины) раствор исследуемой смеси в растворителе, после чего на пластинку подается тем или иным способом растворитель (элюент), который самопроизвольно поднимается от края, где находится введенный раствор смеси, до определенного уровня. Пластины высушивают и проявляют (обычно парами йода), при этом появляются пятна на разных расстояниях (от точки внесения растворенной смеси), соответствующие пробегу каждого из компонентов. Более информативна *газожидкостная хроматография* (ГЖХ), позволяющая разделять смеси на составляющие компоненты, идентифицировать соединения, контролировать ход реакций, изучать кинетику процессов. Для проведения ГЖХ имеются специальные приборы, используемые в научных лабораториях и на промышленных предприятиях – хроматографы.

Из смеси твердых веществ компоненты часто выделяют методом *кристаллизации*, основанным на различной растворимости в растворителе компонентов смеси. Обычно смеси нагревают с растворителем (или смесью растворителей), который лучше растворяет целевые соединения, чем другие компоненты. После фильтрования и охлаждения фильтрата искомого твердое вещество выпадает в осадок. Если необходимо, выделенный продукт перекристаллизовывают до получения соединения с необхо-пределами температур плавления (от 0,5 до нескольких °С). Твердые вещества можно выделить и очистить *возгонкой* (сублимацией).

### **Кристаллизация**

Кристаллизацией называется метод разделения и очистки твердых веществ, основанный на процессе образования и роста кристаллов из пересыщенных растворов соответствующих веществ. Вся процедура кристаллизации включает в себя шесть этапов:

- выбор растворителя для проведения кристаллизации;
- получение нагретого пересыщенного раствора вещества в подходящем растворителе;

- фильтрация горячего раствора от взвешенных нерастворимых частиц;
- медленное охлаждение раствора до комнатной температуры и ниже (снег, лед, охлаждающие смеси);
- отделение кристаллов от маточного раствора и их промывание;
- сушка кристаллов.

### **Выбор растворителя для кристаллизации**

Для процесса кристаллизации большое значение имеет правильный выбор растворителя. При выборе растворителя необходимо учитывать следующие требования:

- химическая инертность по отношению к очищаемому веществу;
- вещество должно хорошо растворяться при нагревании и плохо при охлаждении;
- температура кипения раствора должна быть не менее чем на 30 °С ниже температуры плавления кристаллизующегося вещества;
- растворимость основного вещества должна резко отличаться от растворимости загрязняющих примесей;
- растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов.

При выборе растворителя часто руководствуются правилом «подобное растворяется в подобном». Так, например, фенолы, низшие карбоновые кислоты и спирты, а также другие вещества, содержащие гидроксильную группу, легко растворяются в воде; высшие эфиры – в низших эфирах, высшие спирты – в низших спиртах. Однако это правило верно, только для веществ простого строения. Для хорошо изученных веществ растворитель можно подбирать по данным растворимости, которые находятся в справочниках. Окончательный выбор растворителя для неизвестного вещества можно установить лишь опытным путем в пробирках с малыми количествами вещества, подвергаемого очистке. Для этого берут небольшие ( $\approx 0,1$  г) равные количества вещества в отдельные

пробирки и приливают к ним равные объемы исследуемых растворителей ( $\approx 0,5-1$  мл). Если вещество растворяется уже при комнатной температуре, то данный растворитель не пригоден для кристаллизации. Растворитель, в котором вещество не растворяется и при кипении, также не пригоден для кристаллизации. Если после охлаждения из раствора выпадут кристаллы, то растворитель пригоден для проведения кристаллизации. Признаком пригодности растворителя для кристаллизации вещества, температура плавления которого неизвестна, является постоянство его температуры плавления при повторных кристаллизациях. В качестве растворителей при кристаллизации применяют воду, этанол, бензол, толуол, ацетон, диэтиловый эфир, ледяную уксусную кислоту, хлороформ, этилацетат. Легколетучие растворители неудобны в употреблении, так как они слишком легко улетучиваются с поверхности раствора или кристаллов. При затруднении в выборе чистых растворителей обычно используют следующие комбинации: диэтиловый эфир-н-гексан, хлороформ-н-гексан, дихлорметан-н-гексан, бензол-петролейный эфир, ацетон-диэтиловый эфир, ацетон-вода, этанол-вода. Применяя легко воспламеняющиеся растворители (диэтиловый эфир, петролейный эфир, этанол, ацетон), растворение следует вести очень осторожно в колбе с обратным водяным холодильником, применяя водяную баню. Находящиеся поблизости спиртовки и электронагревательные приборы с открытым обогревом должны быть выключены. В рабочем журнале оформляют этап работы в виде таблицы. Знаками «+» или «-» отмечают, растворимость.

#### Свойства веществ

Подбор растворителя для проведения кристаллизации.	
Растворитель.	
Растворимость веществ на холоде.	
Растворимость вещества при нагревании.	

## Проведение кристаллизации

После подбора растворителя необходимое для проведения кристаллизации количество вещества взвешивают и помещают в круглодонную колбу (или стакан, если в качестве растворителя выбрана вода). Через обратный холодильник добавляют растворитель в количестве 30-50 мл на 1-3 г вещества. При этом вещество не должно раствориться полностью. Нагревают раствор до кипения. Если вещество не растворилось, то через холодильник добавляют небольшими порциями растворитель каждый раз, подогревая раствор до кипения. Эту операцию проводят до тех пор, пока все вещество полностью не растворится в кипящем растворителе (при этом могут остаться нерастворимые примеси). Горячий раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр, чтобы при охлаждении не выпали кристаллы. (Лучше всего фильтрование проводить через воронку для горячего фильтрования). Затем раствору дают медленно охладиться. Чаще всего кристаллизация не является самопроизвольной. Ее инициируют путем внесения затравочного кристалла (того же самого очищаемого вещества) или потиранием стеклянной палочкой о стенку сосуда. В результате из пересыщенного раствора обычно выкристаллизовывается более чистое вещество. Температура эффективного образования центров кристаллизации должна быть примерно на 100 °С, а температура оптимального роста кристаллов – примерно на 50 °С ниже температуры плавления. Фильтрованием под вакуумом (воронка Бюхнера и колба Бунзена) отделяют кристаллы от маточного раствора, промывают их небольшим количеством растворителя и сушат на фильтре, на воздухе или в вакуум - эксикаторе. Определяют выход чистого вещества по разности исходной порции и конечной массы.

Повторная кристаллизация (перекристаллизация) позволяет увеличить степень очистки, но при этом происходит потеря вещества в маточном растворе. Из маточных растворов и промывных жидкостей можно извлечь добавочное коли-

чество вещества, если отогнать из них часть растворителя, охладить раствор и произвести кристаллизацию. Полученные при этом кристаллы обычно бывают менее чистыми, чем первая порция, их следует перекристаллизовать еще раз. Если перекристаллизация вещества велась из воды, то маточный раствор можно упаривать до половины в фарфоровой чашке, а затем охладить для кристаллизации.

### **Определение температуры плавления**

Каждое индивидуальное соединение характеризуется набором физико-химических констант. Наиболее распространенными из них являются температура кипения и плавления, показатель преломления, плотность. О степени очистки вещества судят по совпадению полученных значений констант с известными справочными величинами (часто этого удается достигнуть только многократной кристаллизацией). В качестве доказательства чистоты перекристаллизованного термически устойчивого вещества следует определить его температуру плавления. Температурой плавления считают интервал температур с момента появления жидкой фазы до момента полного исчезновения твердой фазы. Чем вещество чище, тем меньше интервал температуры плавления (как правило, не более 0,5 °С). Незначительные количества примеси приводят к сильному снижению температуры плавления. Расхождение определяемой температуры плавления и справочной величины для чистого соединения должны совпадать.

Температуру плавления определяют в специальном приборе (рис. 3.1). Капилляр (диаметр 1 мм, длина 4–5 см) с одного конца запаивают на спиртовке. Запаянный конец не должен содержать шарика и просвета при боковом просмотре. Исследуемое вещество тщательно растирают в ступке. Для заполнения капилляра его вводят открытым концом в исследуемое вещество, набирают немного и бросают запаянным концом вниз в вертикально поставленную на стол стеклянную трубку длиной 80–90 см. Вещество при этом перемещается на дно капилляра. Эту операцию повторяют несколько раз до

получения хорошо уплотненного столбика вещества высотой до 5 мм. Заполненный капилляр прикрепляют к термометру резиновым колечком так, чтобы вещество в нем находилось на уровне середины шарика термометра. Затем термометр с капилляром помещают в сухую пробирку малого диаметра. Пробирку с термометром вставляют в больший сосуд с нагреваемой жидкостью (глицерин, парафиновое масло, концентрированная серная кислота, силиконовая жидкость), используемую как баня. Нагревание проводят на сетке вначале быстро, но за 15–20 °С до ожидаемой температуры плавления (необходимо обратиться к инженеру) нагревание замедляют до 1-2 °С в минуту. Если вещество чистое, то оно плавится в пределах 0,5-1 °С.

### **Методы очистки и разделения органических веществ**

**Простая перегонка.** 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. Если температура кипения перегоняемой жидкости не выше 120-130 °С, то применяют проточное водяное охлаждение. При перегонке жидкостей с более высокой температурой кипения рекомендуется использовать в качестве охлаждающего компонента непроточную воду (воду, которая осталась в холодильнике после прекращения ее подачи) или применять воздушный холодильник. Чтобы жидкость кипела равномерно, в колбу помещают кусочки обожженного неглазурованного фарфора или длинные стеклянные капилляры, запаянные с одного конца и погруженные в жидкость другим концом.

Скорость перегонки регулируется скоростью поступления жидкостью в приемник (не более 1-2 капель в секунду). При перегонке индивидуального вещества его температура кипения остается постоянной в течение всей перегонки. Если перегоняется смесь двух веществ, температуры которых различаются значительно, то вначале отгоняется жидкость с более низкой температурой кипения.

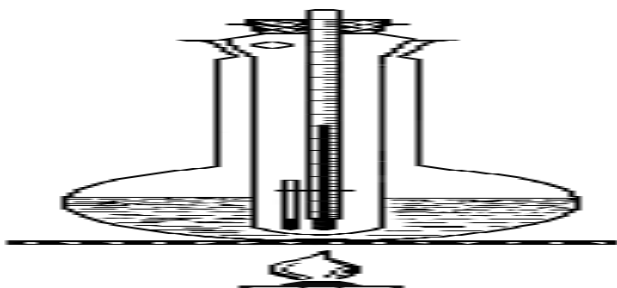


Рис. 3.1. Прибор для определения температуры плавления

Если температура начинает возрастать, это означает, что начинается перегоняться другая жидкость, имеющая более высокую температуру кипения чем, первая. В процессе перегонки второй жидкости также устанавливается постоянная температура. Таким образом, меняя приемники, можно собрать несколько фракций: в первых будет преобладать низкокипящая часть перегоняемой смеси, а в последних – высококипящая. Если перегоняемая смесь состоит из компонентов, температуры, кипения которых близки и которые не образуют азеотропных смесей, применяют дробную, или фракционную, перегонку. Для этого обычно используют дефлегматоры и ректификационные колонки.

**Перегонка в вакууме.** Этот способ перегонки применяют, если перегоняемые вещества полностью или частично разлагаются при температуре кипения (при атмосферном давлении). Если перегонку проводить при пониженном давлении, то температура кипения веществ понижается, а значит, уменьшается или вовсе устраняется возможность их разложения.

При пониженном давлении в колбе через этот капилляр проходят в перегоняемую жидкость пузырьки воздуха, что способствует равномерному перемешиванию и кипению жидкости. Скорость пропускания пузырьков воздуха регулируют зажимом на отрезке каучука (чтобы зажим не полностью перекрыл резиновый шланг, в него вставляют тонкую проволоку). Колбу Клайзена соединяют с нисходящим холодиль-

ником Либиха, аллонж должен иметь отвод для соединения системы с масляным вакуумным или водоструйным насосом.

Работа с установкой требует особо соблюдения правил техники безопасности. После того как прибор собран, необходимо убедиться в ее полной герметичности и только затем заполнять колбу Клайзена жидкостью. Колбу, если в этом есть необходимость, нагревают на водяной бане.

**Перегонка с водяным паром.** Этим способом пользуются для выделения из смесей веществ, которые кипят при довольно высоких температурах, а поэтому не исключена возможность их разложения. Перегонять с водяным паром можно только такие 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.

Известно, что кипение жидкости происходит, если сумма парциальных давлений насыщенного пара воды и вещества будет равна атмосферному давлению. Поэтому, используя перегонку с водяным паром, можно перегонять вещества при температуре, которая значительно ниже температура кипения самого низкокипящего компонента. Во время перегонки температура кипения остается постоянной, пока не перегонится одна из жидкостей. Затем температура кипения повышается до значения, соответствующего температуре кипения остающейся в колбе жидкости (например, воды).

Для перегонки с водяным паром применяют прибор, который состоит из парообразователя, перегонной колбы, холодильника, аллонжа и приемника. Парообразователь заполняют водой приблизительно до половины, соединяют через тройник с колбой. Колбу плотно закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно из них помещают стеклянную трубочку, нижний конец которой доходит почти до дна колбы, а верхний с помощью короткой резиновой трубки соединяют через тройник с парообразователем. Во второе отверстие вста-

вляют короткую, изогнутую под углом в 30-45<sup>0</sup> стеклянную трубку, соединяющую колбу с холодильником (прил. 1).

*Очистка спирта.* Небольшое количество спирта, загрязненного любой растворимой примесью, очищают методом простой перегонки. Исходя из количеств взятого и очищенного спирта, рассчитайте процентный состав первоначальной смеси. Следует обратить внимание на показание термометра в процессе перегонки. Сохраняется ли оно все время постоянным?

*Перегонка анилина с водяным паром.* Смесь около 10 мл анилина и 80-100 мл воды помещают в колбу и проводят процесс перегонки, как описано выше. В конце перегонки в приемнике собирается почти бесцветный анилин, который затем извлекают методом экстракции.

**Возгонка (сублимация)** 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 сопутствующих загрязнений отличается от летучести основного вещества. Возгонку можно проводить при нормальном и пониженном давлении.

Для возгонки веществ при нормальном давлении вещество помещают в фарфоровую чашку, которую накрывают перевернутой стеклянной воронкой. Отводную трубку воронки закрывают куском ваты. Между чашкой и воронкой помещают фильтровальную бумагу с небольшими отверстиями во многих местах для пропускания паров. Это делают для того, чтобы кристаллы вещества, образовавшиеся на холодной поверхности воронки, не падали опять на возгоняемое вещество. Воронку охлаждают, прикладывая к наружной поверхности смоченный в воде кусок ткани. Если необходимо очистить небольшое количество вещества, то вместо воронки можно использовать часовое стекло, которое выпуклой поверхностью кладут на чашку (или стакан). Для охлаждения на часовое

стекло можно положить смоченный водой кусочек ваты. Фарфоровую чашку с веществом медленно и осторожно нагревают на бане. Необходимо помнить, что даже небольшой перегрев может привести к термическому разложению очищаемого вещества.

**Экстракция.** Экстракция, или извлечение, основано 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 экстрагирующую жидкость, 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 из него вещества.

Делительную воронку, содержащую раствор экстрагируемого вещества и растворитель (не более  $2/3$  ее объема), закрывают пробкой и осторожно встряхивают, придерживая при этом пробку указательным пальцем. В воронке может повышаться давление за счет испарения растворителя, поэтому нужно периодически открывать кран и выпускать пары растворителя (при этом воронку держат трубкой вверх и в сторону от стоящего рядом товарища). Кран воронки при этом также должен «смотреть» вверх. После встряхивания делительную воронку закрепляют в штативе и оставляют в покое до полного разделения слоев. Затем открывают пробку, и осторожно открывая кран, медленно сливают нижний слой в стакан, стараясь не слить вместе с нижним слоем и верхний.

Оставшийся слой (экстракт) выливают через верхнее отверстие воронки в другую посуду и сушат подходящим осушителем. После этого растворитель отгоняют на бане. Обычно это не вызывает никаких затруднений, так как растворители, применяемые для экстракции, кипят при сравнительно низких температурах. По итогам работы сделайте **вывод** о правильности выбора растворителя, выходе и степени чистоты вещества и оформите отчет.

### 3.2. Экспериментальная часть.

#### Определение некоторых физико-химических свойств органических веществ

##### *Опыт № 1. Разделение смеси двух жидкостей перегонкой*

##### Реактивы и оборудование:

Бензол .....	15	Дефлегматор .....	1
о-Ксилол .....	мл	Колба круглодонная (100 мл)..	1
	15	Термометр на 150 °С.....	1
	мл	Насадка Вюрца .....	1
		Холодильник Либиха .....	1
		Цилиндр мерный (15-25 мл)...	1

Получите у преподавателя 25 мл смеси бензола с о-ксилолом. Для разгонки полученной смеси соберите прибор (прил. 1) в котором в качестве приемника используется мерный цилиндр легко воспламеняющимися веществами), фиксируют температуру кипения после сбора каждые 2 мл дистиллята. Нормальная скорость перегонки – одна капля за две секунды. В ходе разгонки собирают шесть фракций. Первая фракция – от начала перегонки до момента, когда температура кипения начнет быстро повышаться. Вторую фракцию (промежуточную) собирают во время быстрого повышения температуры кипения, третью – с момента прекращения быстрого роста температуры кипения до начала падения температуры. Четвертую фракцию собирают от начала падения температуры до быстрого ее повышения, пятую - во время быстрого повышения, шестую – с момента прекращения быстрого роста температуры кипения.

Насухо перегонять вещество из колбы не рекомендуется, последние капли вещества, попадая на сухое дно колбы, могут вызвать растрескивание. После завершения разгонки измеряют объемы всех шести фракций. Подсчитывают количественное соотношение компонентов в смеси (в объемных %) и потери (в объемных %). Производят построение кривой разгонки в координатах: объем отгона – температура. По построенной кривой разгонки определяют температуру кипения компонентов смеси. Определяют плотность (опыт 2), показатель преломления выделенных чистых компонентов (по инструкции к прибору). У органических жидкостей с ростом температуры на 1 °С он падает на  $4 \cdot 10^{-4}$ .

### ***Опыт № 2. Определение плотности***

#### **Реактивы и оборудование:**

Бензол ..	5	Пикнометр .....	1
	м	Весы технические .....	1
	л	Термостат .....	1
		Фильтровальная бумага .....	1
		Пипетка с оттянутым концом	1

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

$$\rho = m/V,$$

где  $m$  – масса тела, г;  $V$  – объем вещества,  $\text{см}^3$ .

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  $\text{см}^3$  исследуемой жидкости и осторожно погрузите ареометр (рис. 3.2), 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.

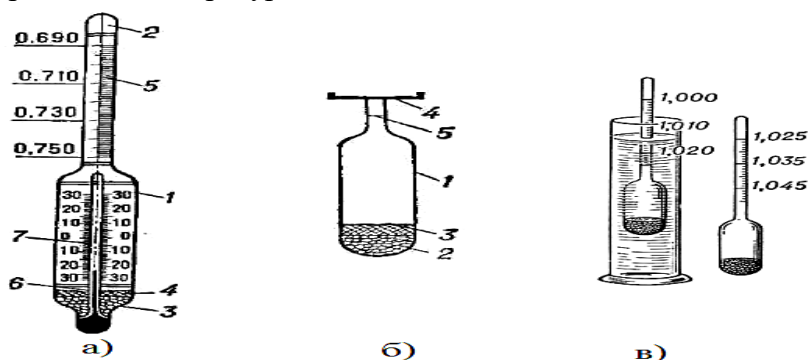


Рис. 3.2. Установка для определения плотности вещества при помощи: а – денсиметра (стеклянный): 1- полый корпус; 2 – трубчатый стержень; 3 – балласт; 4 – связующее вещество; 5 – шкала плотности; 6 – встроенный термометр; 7 – шкала температуры; б – ареометра постоянного объема: 1 – корпус; 2 – балласт; 3 – связующее вещество; 4 – тарелка для гирь; 5 – кольцевая метка; в – принцип измерения

*Ход определения плотности.* Чистый и сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака (m). Наполняют бензолом и выдерживают в течение нескольких минут в термостате при 20 °С. Затем уровень вещества в шейке пикнометра доводят до метки по нижнему обрезу мениска, отбирая лишнюю жидкость с помощью капилляра или фильтровальной бумаги. Верхнюю часть шейки пикнометра и шлей протирают насухо фильтровальной бумагой, пикнометр закрывают пробкой, вынимают из термостата и тщательно обтирают фильтровальной бумагой. Через несколько минут взвешивают массу (m). Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине «водного числа»

и есть плотность вещества  $d^{20}_4$ . Значение водного числа определяется заранее и заносится в карточку пикнометра.

### ***Опыт № 3. Перекристаллизация***

#### **Реактивы и оборудование:**

Бензойная кислота	1 г	Колба плоскодонная (50 мл)	2
Дистиллированная вода	10 мл	Плитка электрическая .....	1
		Воронка простая .....	1
		Стеклопалочка .....	2
		Складчатый фильтр .....	1
		Весы технические .....	1

Поместите в плоскодонную колбу 1 г бензойной кислоты, кипелку и дистиллированную воду в несколько меньшем количестве, чем это необходимо для полного растворения вещества, нагрейте смесь до кипения. При кипячении все вещество должно полностью раствориться. Если при кипячении вещество не растворяется, добавьте новую порцию растворителя. Если полученный раствор не прозрачен и содержит механические примеси, его нужно отфильтровать. Горячий прозрачный раствор охладите, поместив колбу в холодную воду или снег. Отфильтруйте выпавшие кристаллы, высушите, взвесьте, рассчитайте выход, определите  $t^\circ$  плавления (опыт 4).

### ***Опыт № 4. Определение температуры плавления твердого вещества***

#### **Реактивы и оборудование:**

Бензойная кислота ....	0,1 г	Прибор для определения температуры плавления .....	1
		Капилляр .....	1
		Ступка или часовое стекло ..	1

Исследуемое вещество растирают в ступке или на часовом стекле. Открытым концом капилляра набирают в него немного вещества и бросают его запаянным концом вниз в стеклянную трубку длиной 80–90 см, поставленную вертика-

льно на стол. Эту операцию повторяют несколько раз до получения в капилляре хорошо уплотненного столбика вещества высотой примерно 2 мм. Наполненный таким образом капилляр закрепляют на термометре так, чтобы проба вещества находилась на уровне шарика термометра. Прибор для определения  $t^\circ$  плавления (прил. 2).

### **Опыт № 5. Определение показателя преломления**

Показатель используют для идентификации жидких веществ, проверки их чистоты, определения концентрации раствора. Измеряют показатель преломления с помощью рефрактометров (рис. 3.3).

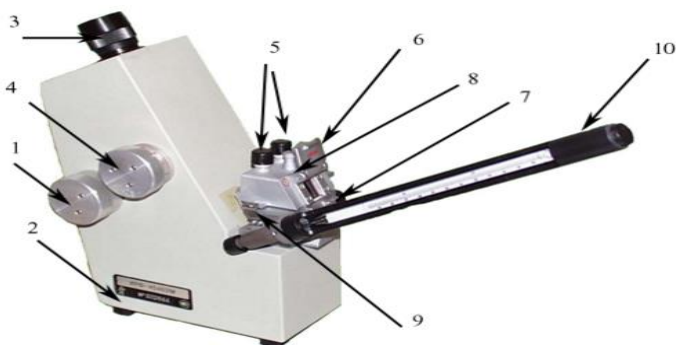


Рис. 3.3. Внешний вид рефрактометра ИРФ 454 Б2М.

Обозначения: 1 – маховик для измерения показателя преломления; 2 – заглушка, закрывающая регулировочный винт; 3 – окуляр; 4 – маховик с нониусом для измерения средней дисперсии; 5 – штуцеры для подключения преломляющей призмы к водяному термостату; 6 – зеркало для освещения преломляющей призмы; 7 – преломляющая призма; 8 – осветительная призма; 9 – защелка для закрепления осветительной и преломляющей призм; 10 – термометр

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 **(по заданию преподавателя)** на рефрактометре.

#### ***Опыт № 6. Определение рН среды***

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

#### ***Опыт № 7. 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 %-ный раствор гидроксида натрия, 5 %-ный 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 **(по заданию преподавателя)** и небольшими порциями, постоянно встряхивая пробирку, прибавьте растворитель в количестве 3 см<sup>3</sup>. Подобным образом испытайте растворимость соединения во всех

растворителях (рис. 3.4). Время на растворение не должно превышать 2...3 мин.





Рис. 3.4. Анализ на растворимость органических веществ

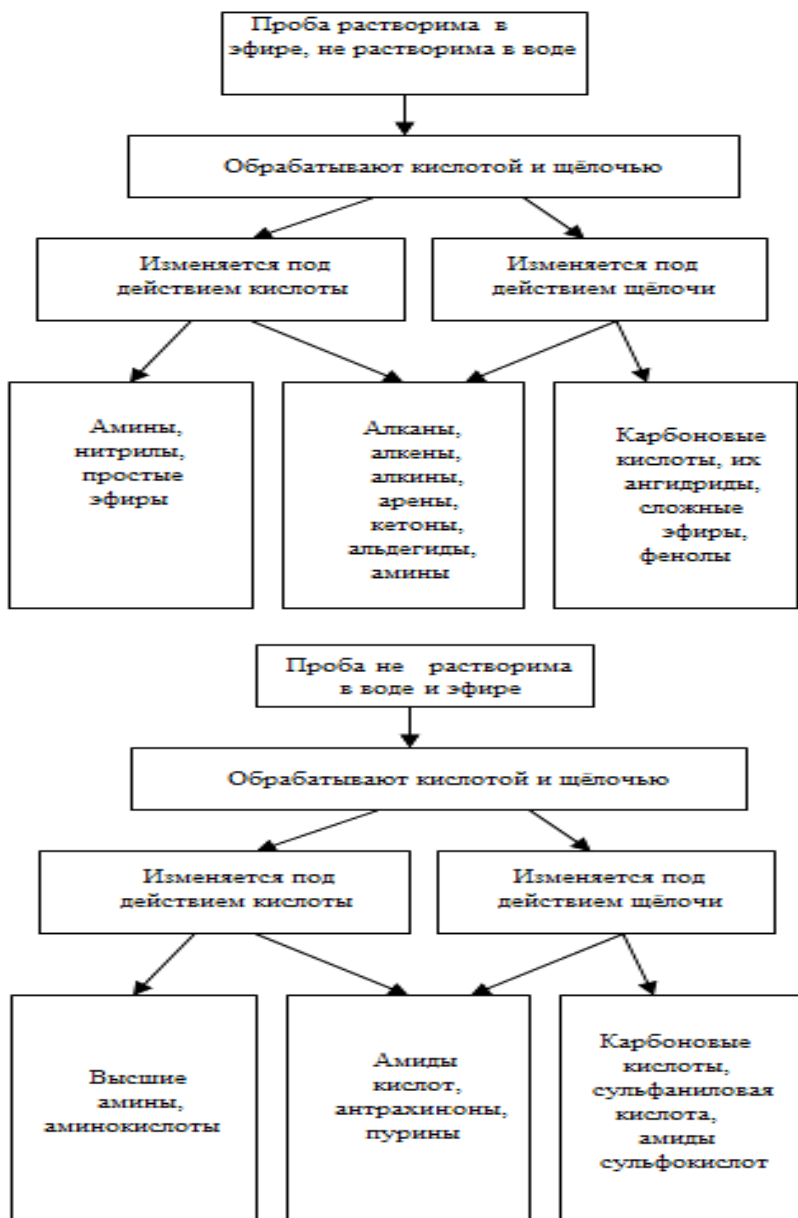


Рис. 3.4. Анализ на растворимость органических веществ (продолжение)

### **Вопросы и задания**

1. Какие физические методы идентификации веществ используют в лаборатории органической химии?
2. При какой температуре используют водяной обратный холодильник?
3. Какой способ нагревания применяется при кипячении легковоспламеняющихся жидкостей?
4. Приведите порядок проведения перекристаллизации.
5. На чем основан принцип и условия подбора растворителя при кристаллизации веществ?
6. Как при кристаллизации получить наиболее крупные кристаллы?
7. Если для перекристаллизации Вашего соединения подходят этанол, хлороформ и вода, то какой из этих растворителей Вы выберите для работы?
8. Расскажите о порядке и мерах безопасности при фильтрации при помощи воронки Бюхнера и колбы Бунзена.

## **4. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

### **Лабораторная работа № 1. Качественный элементный анализ органических веществ**

#### **4.1. Теоретическая часть**

Органические вещества - это соединения углерода, атомы которого могут связываться друг с другом в длинные цепи или циклы. Принадлежность органического вещества к определенным классам соединений, их строение, степень чистоты устанавливаются с помощью элементного и функционального анализа. Качественный элементный анализ позволяет определить качественный состав молекул органического соединения; количественный элементный анализ устанавливает элементный состав соединения и простейшую формулу.

Качественный элементный анализ является одним из способов идентификации органических веществ. Задачей его служит определение элементов, образующих данное соединение. Это: углерод, водород, кислород, азот, сера, галогены.

Атомы элементов в органической молекуле связаны ковалентными связями, поэтому необходимо разрушить молекулу или преобразовать элементы в ионизирующиеся в воде неорганические соединения, либо в простые вещества. Для этого органическое вещество окисляют или сплавляют его с металлическим натрием. Дальнейшее определение элемента проводят обычными методами аналитической химии. 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. Структура органического соединения может считаться окончательно доказанной, если осуществлен встречный синтез. Проведен систематический химический анализ, включающий в себя: предварительные испытания, качественные реакции на функциональные и нефункциональные группы, получены различные производные. Проведены спектральные методы анализа. Прежде чем выполнить основную задачу по идентификации, заключающуюся в определении строения полифункционального органического вещества или идентификации компонентов бинарной смеси, целесообразно отработать методы обнаружения функциональных групп (качественные реакции, характеристические частоты поглощения в ИК – спектрах, УФ - и ЯМР - спектры). Получения и очистки функциональных производных каждого из пяти важнейших классов органических соединений (спирты, фенолы, альдегиды или кетоны, карбоновые кислоты и амины).

Функциональный анализ и идентификация органических веществ начинаются с предварительных испытаний, включающих в себя: определение физических констант, пробу на сожжение, растворимость в воде и органических растворителях, качественный анализ. Принадлежность к классам органических веществ можно установить по их отношению к реагентам (рис. 4.1).

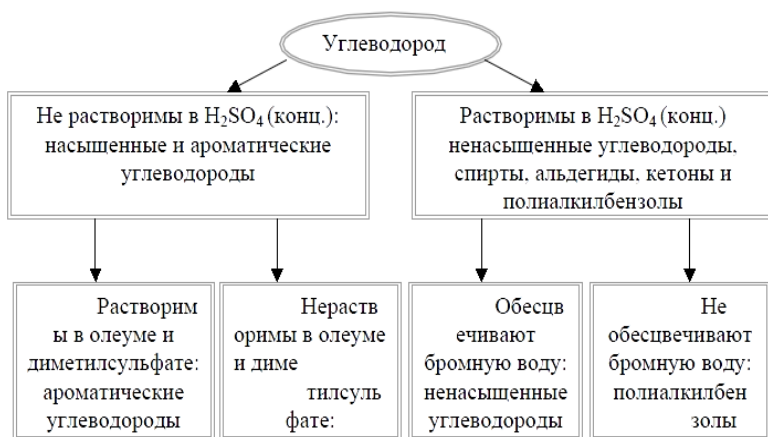


Рис. 4.1. Отношение к реагентам

Основные вопросы, которые могут быть решены с помощью инфракрасной спектроскопии, следующие: исследование строения соединений - наличия разнообразных функциональных групп или даже более сложных фрагментов молекулы; установление идентичности соединений; контроль над ходом реакций; изучение внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий (прил. 3).

**Цель работы:** определить качественный состав органического вещества.

#### 4.2. Определение углерода и водорода в органическом соединении

##### *Опыт № 1. Определение углерода и водорода в органическом соединении сжиганием вещества с оксидом меди*

**Реактивы и материалы:** неизвестное органическое вещество (глюкоза, глицерин, крахмал, сахар); оксид меди (II); безводный сульфат меди (II); известковая (или баритовая) вода.

**Оборудование:** часовое стекло, пробирки, пробиркодержатель, газоотводная трубка с пробкой, кусочек ваты, спиртовка, стеклянная лопатка, скальпель, фильтровальная бумага, медная проволока.



Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в вату с  $\text{CuSO}_4$ . Проверяют прибор на герметичность. Пробирку (1) закрепляют в держателе в горизонтальном положении, а конец газоотводной трубки вводят до дна в другую пробирку (4), содержащую 2-3 мл (высота 2-3 см) известковой (или баритовой) воды. Смесь нагревают сначала осторожно, затем сильнее в течение 3-5 минут. Через несколько секунд из газоотводной трубки начинают выходить пузырьки газа, и известковая (баритовая) вода мутнеет вследствие выделения белого осадка карбоната кальция (бария). Пробирку 4 удаляют. Продолжают нагревать пробирку 1, пока пары воды не достигнут белого порошка обезвоженного медного купороса, находящегося на ватной пробке, и не вызовут изменения его окраски вследствие образования кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . После завершения опыта сначала вынимают конец газоотводной трубки из пробирки (4) и прекращают нагревание. Запишите наблюдения, запишите химические реакции, сделайте вывод.

В качестве примера оформления опыта можно предложить следующую запись в рабочем журнале.

### ***Опыт № 2. Определение углерода и водорода***

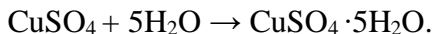
Две стеклянные лопатки испытуемого твердого вещества хорошо перемешали с четырьмя лопатками порошка оксида меди (II) на часовом стекле и поместили в сухую пробирку. В пробирку поместили кусочек ваты и насыпали на нее немного безводного сульфата меди (II). Закрыли пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опустили в пробирку с известковой водой. Смесь нагревали, держа пробирку горизонтально в держателе.

### **Наблюдения**

На стенках пробирки образуются капельки воды и слой восстановленной меди (красный налет):

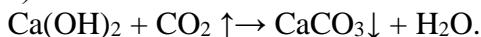


Наличие воды также подтверждается образованием через 3 мин кристаллогидрата голубого цвета - пентагидрата сульфата меди:

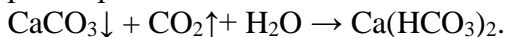


белый голубой

При пропускании продуктов окисления через известковую воду или баритовую воду происходит помутнение (через 15 с):



При дальнейшем пропускании оксида углерода (IV) осадок растворяется:



**Вывод.** Таким образом, данные наблюдения указывают на присутствие углерода и водорода в выданном веществе.

### Вопросы к опыту

1. Опишите наблюдения.
2. Как проверить прибор на герметичность?
3. Во что превращается оксид меди (II) и какие наблюдения это подтверждают? Напишите уравнение реакции. Почему для окисления веществ, содержащих углерод и водород, в качестве окислителя используется  $\text{CuO}$ , а не оксид другого металла?
4. Почему изменяется цвет сульфата меди? О содержании, какого элемента в исследуемом веществе это свидетельствует? Напишите уравнение реакции.
5. Что происходит с известковой (или баритовой) водой? Наличие, какого элемента в исследуемом веществе это доказывает? Почему при продолжительном пропускании оксида углерода (IV) через известковую воду образовавшийся осадок растворяется? Напишите уравнения реакций.

### *Опыт № 3. Определение углерода пробой на обугливание*

**Реактивы и материалы:** глюкоза кристаллическая (или сахар), казеин сухой; серная кислота, 0,1 Н раствор.

**Оборудование:** фильтровальная бумага, скальпель (или крышка тигля). (Опыт проводят в вытяжном шкафу!).

Присутствие углерода во многих органических веществах можно обнаружить по обугливанию вещества при осторожном его прокаливании.

1. На кончик скальпеля (или крышку тигля) помещают несколько кристаллов глюкозы (или сахара) и осторожно нагревают в пламени горелки. Что происходит с глюкозой?

На кончик скальпеля (или крышку тигля) помещают крупинку казеина и осторожно нагревают в пламени горелки. Что происходит с казеином?

Иногда обугливание наблюдается также при действии на органические вещества (сахар, крахмал, клетчатку, спирты и другие вещества) водоотнимающих веществ, например концентрированной серной кислоты. Особенно ясно обугливание проявляется при нагревании. Так, при нагревании обугливающее действие оказывает даже разбавленная серная кислота.

2. На кусочек фильтровальной бумаги (клетчатка) помещают каплю раствора серной кислоты. При высыхании на бумаге не остается следа. Осторожно подогревают бумагу над пламенем горелки. Что происходит с фильтровальной бумагой смоченной серной кислотой? Сделать вывод.

#### **4.3. Определение галогена в органическом соединении**

##### ***Опыт № 4. Определение галогена в галогенсодержащем органическом соединении по Бейльштейну***

**Реактивы и материалы:** хлороформ (или дихлорэтан); 0,2 Н раствор нитрата серебра; медная проволока.

**Оборудование:** спиртовка, медная проволока.

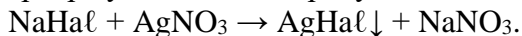
**А.** Галогены проще всего открываются по Бейльштейну - прокаливанием органического вещества с оксидом меди в пламени горелки. Для открытия галогенов органическое вещество разрушают. При этом галогены переходят в неорганические соли, которые могут быть обнаружены обычными ионными реакциями. При нагревании с медью органических

соединений, содержащих галоген, образуются галогениды меди, окрашивающие пламя в зеленый цвет:



Медную проволоку длиной 10 см с петлей на конце, укрепленную в корковой пробке, прокаливают на пламени горелки до исчезновения посторонней окраски пламени (признак отсутствия загрязнения медной петли). Остывшую петлю, покрытую черным налетом оксида меди, опускают в пробирку с 1-2 каплями испытуемого вещества, например хлороформа  $CH_3Cl$ , и вновь вносят в пламя горелки. Появляется характерная ярко-зеленая окраска пламени. При прокаливании кислород оксида меди окисляет углерод и водород органического вещества в диоксид углерода и воду, медь же образует с галогеном летучие соединения галогениды меди, которые и окрашивают пламя горелки в зеленый цвет. Появление зеленого окрашивания указывает на присутствие в органическом соединении галогена. Написать химизм процесса. Чтобы очистить проволоку, ее смачивают соляной кислотой и снова прокаливают. ***Аналитический эффект - при наличии галогена пламя окрашивается в зеленый цвет.***

Следует сделать контрольный опыт, опуская проволоку в заведомо не содержащую галоген жидкость (дистиллированная вода, спирт). Необходимо помнить, что некоторые цветные вещества (производные пиридина, мочевины и другие), не содержащие галогена, дают положительную пробу Бейльштейна, по-видимому, в результате образования цианистой меди. Поэтому необходимо подтвердить наличие галогена реакцией с нитратом серебра. Образование хлопьевидного осадка галогенида серебра указывает на присутствие галогена:



**Б.** Галогены можно отщепить и перевести в соли галогеноводородных кислот также методом А.В. Степанова - действием металлического натрия на спиртовой раствор органического вещества, рассматривается в опыте № 5.

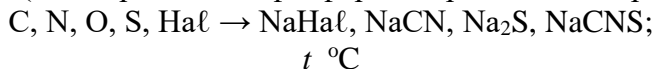
#### 4.4. Определение серы, азота, хлора

##### *Опыт № 5. Получение щелочной жидкости*

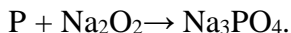
**Реактивы и материалы:** неизвестное органическое вещество (мочевина, хлороформ, сульфаниловая кислота); металлический натрий.

**Оборудование:** часовое стекло, пробирки, пробиркодержатель, газоотводная трубка с пробкой, кусочек ваты, спиртовка, стеклянная лопатка, скальпель, фильтровальная бумага, стеклянная воронка, фарфоровая ступка, пестик,

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



$t \text{ } ^\circ\text{C}$



##### **Методика выполнения работы**

*Опыт проводят в вытяжном шкафу!* Все опыты по сплавлению проводите в защитных очках под руководством преподавателя. В пробирку внесите исследуемое вещество (0,25 г) и примерно такой же кусочек металлического натрия, нагрейте на пламени спиртовки до полной минерализации следующим образом. Несколько кристаллов или капель исследуемого вещества помещают в сухую пробирку, держа ее наклонно, почти горизонтально, и кладут на середину пробирки кусочек очищенного от корки и высушенного фильтровальной бумагой металлического натрия величиной с четверть горошины. Держа пробирку в пробиркодержателе, сначала нагревают натрий до его расплавления, затем поворачивают пробирку вертикально, чтобы капля горячего натрия скатилась на вещество (*Осторожно, вспышка!*). После чего нагревают смесь до красного каления. Конец горячей пробирки резко опускают в фарфоровую ступку с 3 мл дистиллированной воды, так чтобы она растрескалась и разбилась, и ее содержимое перешло в воду. (*Осторожно, может быть вспышка или легкий взрыв от не до конца прореагировавшего*

*металлического натрия, поэтому эту операцию следует проводить в вытяжном шкафу с опущенной створкой или же работать в защитных очках или маске!).* Черные кусочки сплава хорошо измельчают пестиком, переливают, содержащее ступки в пробирку, нагревают до кипения, отфильтровывают щелочную жидкость от кусочков угля и стекла через маленький складчатый фильтр. Фильтрат делят на три части для дальнейшего определения серы, азота и галогенов. Жидкость при этом должна быть бесцветной, желтая или коричневая ее окраска указывает на неполноту разрушения исходного вещества. В этом случае опыт надо повторять с новой порцией вещества. Сплавление с пероксидом натрия проводят аналогично.

### ***Опыт № 6. Определение серы***

**Реактивы и материалы:** металлический натрий; стрептоцид белый (или сульфаниловая кислота); этиловый спирт; ацетат свинца, 0,1 Н раствор; нитропруссид натрия ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 0,5 Н раствор; нитрат свинца 10 % - ный раствор; сульфид натрия; уксусная кислота; 2 Н раствор гидроксида натрия.

**Оборудование:** фильтровальная бумага.

### **Методика выполнения работы**

**А.** Серу открывают переводом сульфида натрия в сульфид свинца или по взаимодействию сульфида натрия с пентацианонитрозил (III) ферратом натрия. В сухую пробирку помещают испытуемое вещество, например белый стрептоцид или сульфаниловую кислоту (несколько крупинок - 5-6 мг), и вносят небольшой кусочек металлического натрия. Держа пробирку вертикально, нагревают смесь до красна, чтобы натрий плавился в смеси с веществом. Затем пробирку со сплавом охлаждают и добавляют в нее 3-5 капель этилового спирта для удаления остатка металлического натрия. После окончания выделения пузырьков газа (водорода) сплав растворяют при нагревании в 1 мл дистиллированной воды. Складывают вместе два кусочка фильтровальной бумаги

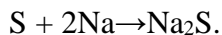
30x30 мм и наносят с помощью пипетки по 2 капли темной жидкости на противоположные углы бумажки (рис. 4.3). Верхняя фильтровальная бумажка служит фильтром, через который фильтруется раствор сернистого натрия от частичек угля, образовавшегося при обугливания вещества. На нижней фильтровальной бумажке остаются два бесцветных пятна. На одно из них наносят каплю раствора ацетата свинца: мгновенно появляется коричневое окрашивание от образовавшегося сульфида свинца. На другое пятно наносят каплю свежеприготовленного раствора нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . Какое появляется окрашивание. Написать химизм процесса.



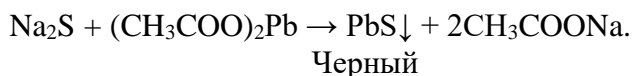
Рис. 4.3. Определение серы капельным методом:

а - проба с  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ ; б - проба с нитропруссидом натрия

**Б.** В пробирку внесите 1-1,5 см<sup>3</sup> фильтрата (щелочной жидкости, полученной по методике, описанной в опыте № 5) и подкислите его уксусной кислотой до кислой реакции по лакмусу. К полученному раствору прибавьте 4-5 капель ацетата свинца. Сера при сплавлении с металлическим натрием образует сульфид натрия, который легко определяют в виде сульфида свинца:

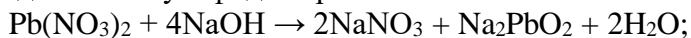


После прибавления в раствор нескольких капель раствора ацетата свинца выпадает черный осадок сульфида свинца:



Для сравнения наличие серы можно показать следующим опытом. К 1 мл раствора нитрата свинца приливают раствор гидроксида натрия по каплям до растворения перво-

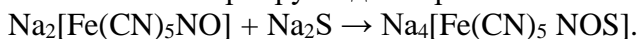
начально образующегося осадка плюмбита натрия, а затем можно добавить сульфид натрия:



Появление темно-коричневой окраски или образование черного осадка сульфида свинца указывает, что исследуемое вещество содержало серу.

**Аналитический эффект - выпадение черно-коричневого осадка сульфида свинца.**

**В.** В пробирку внесите 1 см<sup>3</sup> подкисленного фильтрата, прибавьте 2-3 капли нитропрусида натрия:



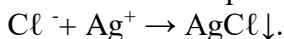
красно-фиолетовый

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

#### **Опыт № 7. Определение хлора**

**Реактивы и материалы:** 0,2 Н раствор нитрата серебра; концентрированная азотная кислота.

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



белый

#### **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.

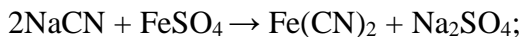
**Аналитический эффект - выпадение белого творожистого осадка.**

#### **Опыт № 8. Определение азота**

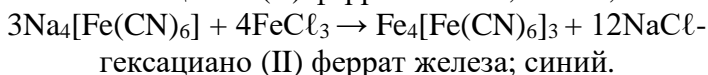
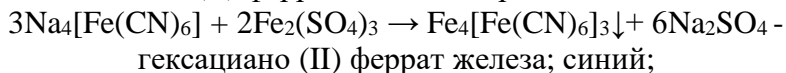
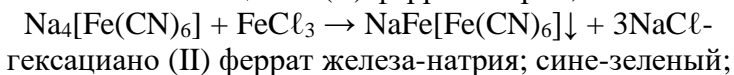
**Реактивы и материалы:** сульфат железа (II); 1 %-ный раствор хлорида (или сульфата) железа (III); соляная кислота (1:1); мочевины кристаллическая (карбамид).

**Оборудование:** стекла предметные; пипетки.

Азот открывают в виде цианид аниона по образованию берлинской лазури:



гексациано (II) феррат натрия;



### **Методика выполнения работы**

В пробирку налейте 1 см<sup>3</sup> фильтрата (щелочной жидкости), прибавьте 0,5 см<sup>3</sup> 10 %-ного водного раствора сульфата железа (II) и нагрейте до кипения. Кипятят смесь 1-2 минуты, охлаждают, и подкисляют по каплям соляной кислотой (1:1) до исчезновения темно-серого осадка, затем добавьте 3 капли раствора FeCl<sub>3</sub> или Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Образование синего осадка берлинской лазури Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> указывает, что исходное вещество содержало азот. Если азота мало, то раствор после подкисления окрашивается в сине-зеленый цвет:



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

### **Опыт № 9. Определение фосфора**

#### **Методика выполнения работы**

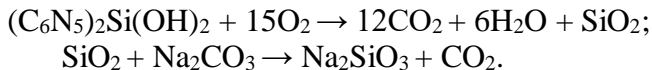
В пробирку налейте 1 см<sup>3</sup> фильтрата, прибавьте несколько капель азотной кислоты до кислой реакции (по лакмусу) и добавьте 1 см<sup>3</sup> раствора молибдата аммония. Смесь тщательно перемешайте и нагрейте на пламени спиртовки до кипения.

*Аналитический эффект - при наличии фосфора появляется ярко-желтая окраска и выпадает желтый осадок (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O.*

#### **Опыт № 10. Определение кремния в кремнийорганическом соединении**

Несколько капель исследуемого вещества, например фенилсиландиола, смешивают с небольшим количеством сухого

и химически чистого карбоната натрия до состояния густого теста. Часть полученной смеси укрепляют в ушке платиновой проволоки и вносят в окислительную часть пламени горелки. Органическая часть смеси сгорает, а часть, содержащая соединения кремния, сплавляется с карбонатом натрия:



Полученный карбонатно-силикатный сплав обрабатывают дистиллированной водой при нагревании на часовом стекле или на крышке тигля. 1 каплю полученного водного раствора и 1 каплю раствора молибдата аммония помещают на листок беззольного фильтра, который затем нагревают над электрической плиткой. После этого в центр пятна добавляют 2-3 капли 05 %-ного раствора бензидина в 10 %-ной уксусной кислоте и фильтр помещают в пары аммиака. Если присутствует кремний, то через некоторое время появляется синее пятно, свидетельствующее об образовании молибденовой сини и продукта окисления бензидина, окрашенного в синий цвет.

### ***Вопросы и задания***

1. Какие соединения называют изомерами? Напишите структурные формулы всех изомеров гексана  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  и гептана  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ .
2. Объясните понятие «гибридизация орбиталей». Какие три типа гибридизации возможны для атома углерода?
3. Изобразите образование сигма связей для молекул пропана и бутана.
4. На какие типы можно разделить органические реакции по характеру химических превращений?
5. Какие вы знаете два механизма разрыва ковалентной связи?
6. Приведите примеры взаимного влияния атомов в молекуле. Что такое индуктивный эффект и эффект сопряжения? В чем главное отличие между этими эффектами?
7. Какие методы очистки органических соединений вы знаете?

Таблица 4.1

Варианты задания 1

Вариант	Формула	Вариант	Формула
1	2-метилгексан	9	2,3-диметилгексан
2	Октан	10	3,4-диметилгексан
3	3-метилпентан	11	3-метилпентан
4	Гексан	12	2-метилбутан
5	2,3-диметилпентан	13	4-метилгептан
6	Нонан	14	2,2,3-триметилгексан
7	Гептан	15	2,3,3-триметилпентан
8	2,4-диметилгексан	16	3,3-диметилпентан

Задание 2. Вычислите объем углеводорода, образующегося при взаимодействии данных веществ (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Варианты задания 2

Вариант	Вещество 1	Масса вещества, г	Вещество 2
1	$\text{CH}_3\text{Cl}$	20	Na
2	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	25	$\text{H}_2$
3	$\text{Al}_4\text{C}_3$	74	$\text{H}_2\text{O}$
4	$\text{CH}_3\text{COONa}$	4,1	NaOH
5	$\text{CH}_3\text{I}$	28	Na
6	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	48	$2\text{H}_2$
7	$\text{Al}_4\text{C}_3$	37	$\text{H}_2\text{O}$
8	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	84	$2\text{H}_2$
9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	57	Na
10	C	24	$\text{H}_2$
11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$	36	NaOH
12	C	6	$\text{H}_2$
13	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	21	$\text{H}_2$
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	69	Na
15	$\text{Al}_4\text{C}_3$	148	$\text{H}_2\text{O}$

## 5. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ. АЛКАНЫ, АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ

# УГЛЕВОДОРОДЫ

## 5.1. Теоретическая часть

Углеводороды - гидриды углерода - представляют собой органические соединения, обладающие особыми свойствами, отсутствующими у неорганических соединений (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Особенности органических соединений

Уникальность этих свойств объясняется электронным строением атома углерода - отсутствием доступных для образования химических связей каких-либо других орбиталей, кроме одной  $2s$  и трех  $2p$ . По этой причине насыщенные углеводороды (алканы) обладают небольшим запасом химического средства по отношению к большинству химических реагентов. От насыщенных углеводородов производятся все

остальные классы, как это видно из приведенной схемы, рис. 5.2.

**Алканы** (предельные углеводороды, парафины) – алифатические (ациклические) предельные углеводороды, в которых атомы углерода связаны между собой простыми (одинарными) связями в неразветвленные или разветвленные цепи. *Предельными*, или *насыщенными*, эти углеводороды называют в связи с полным насыщением углеродной цепи атомами водорода. Модели молекул приведены на рис. 5.3. При сравнении этих соединений видно, что они отличаются друг от друга на группу  $-CH_2-$  (*метилен*). Добавляя к пропану еще одну группу  $-CH_2-$ , получим бутан  $C_4H_{10}$ , затем алканы  $C_5H_{12}$ ,  $C_6H_{14}$  и так далее.



Рис. 5.2. Классификация органических соединений  
 Состав алканов соответствует общей формуле  $C_nH_{2n+2}$ .  
 Поэтому часто используется такое определение:

**Алканы** - углеводороды, состав которых выражается общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ , где  $n$  - число атомов углерода.

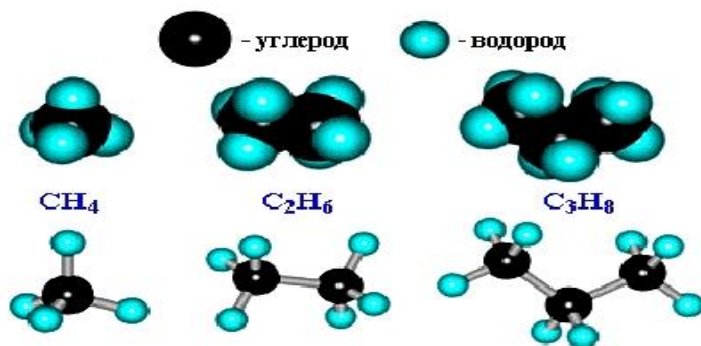
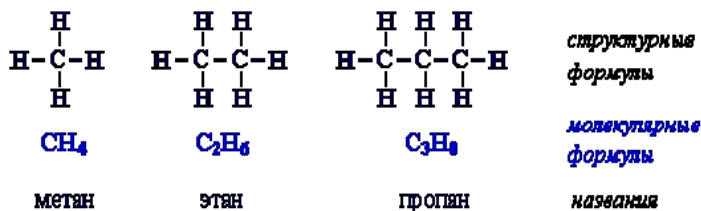


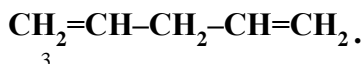
Рис. 5.3. Модели молекул гомологического ряда алканов

**Алкены** (этиленовые углеводороды, олефины) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь. Общая формула ряда алкенов  $C_nH_{2n}$ . В отличие от предельных углеводородов, алкены содержат двойную связь  $C=C$ , которая осуществляется 4-мя общими электронами. В образовании такой связи участвуют атомы углерода в  $sp^2$ -гибридизованном состоянии. Каждый из них имеет по три  $2sp^2$ -гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом  $120^\circ$ , и одну негибридизованную  $2p$ -орбиталь, расположенную под углом  $90^\circ$  к плоскости гибридных АО.

**Алкадиены** (диены) - непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.

Общая формула алкадиенов  $C_nH_{2n-2}$ . Свойства алкадиенов в значительной степени зависят от взаимного расположения двойных связей в их молекулах. По этому признаку различают три типа двойных связей в диенах.

1. Изолированные двойные связи разделены в цепи двумя или более  $\sigma$ -связями:



Разделенные  $sp$ -атомами углерода, такие двойные связи не оказывают друг на друга взаимного влияния и вступают в те же реакции, что и двойная связь в алкенах. Таким образом, алкадиены этого типа проявляют химические свойства, характерные для алкенов.

2. Кумулированные двойные связи расположены у одного атома углерода:



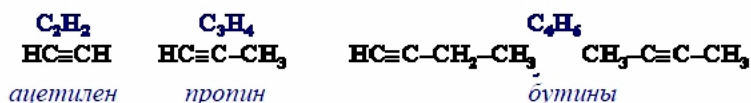
Подобные диены (аллены) относятся к довольно редкому типу соединений.

3. Сопряженные двойные связи разделены одной  $\sigma$ -связью:



Сопряженные диены отличаются характерными свойствами, обусловленными электронным строением молекул, а именно, непрерывной последовательностью 4-х  $sp$ -атомов углерода.

**Алкины** (ацетиленовые углеводороды) - непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь. Общая формула алкинов  $C_nH_{2n-2}$ . Простейшие представители (рис. 5.4):



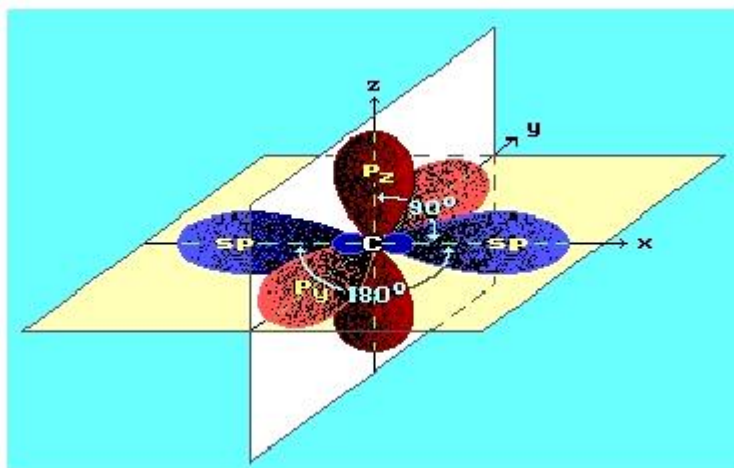


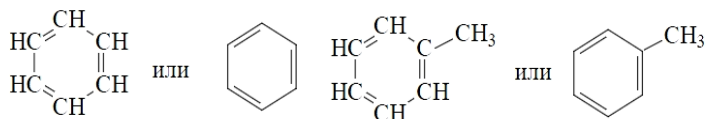
Рис. 5.4. Пространственная структура ацетилена

Для алкенов и алкинов характерны реакции присоединения, с разрывом  $\pi$ -связи (гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратации). Алкены получают из галогеноводородов, спиртов, предельных углеводородов. Алкины получают из алкенов, алканов, карбида кальция.

Качественные реакции на кратную связь:

1. Реакция окисления с перманганатом калия.
2. Реакция бромирования.

**Арены или ароматические углеводороды** - это соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные ядра) с особым характером химических связей. Бензол является родоначальником гомологического ряда аренов, общая формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ . Простейшие представители (однойядерные арены): бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$ , толуол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ :



Модель структуры бензола:



Многоядерные арены: нафталин  $C_{10}H_8$ , антрацен  $C_{14}H_{10}$  (рис. 5.5):

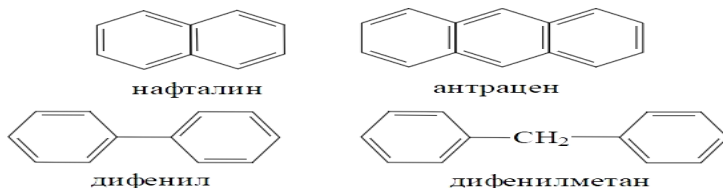


Рис. 5.5. Примеры молекул гомологического ряда аренов

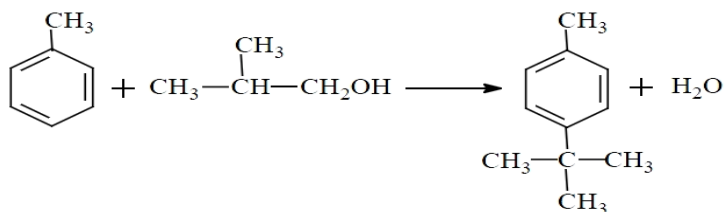
Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией  $\pi$ -электронов в циклической системе. Критерии ароматичности аренов:

- 1) атомы углерода в  $sp^2$ -гибризованном состоянии образуют циклическую систему;
- 2) атомы углерода располагаются в одной плоскости (цикл имеет плоское строение);
- 3) замкнутая система сопряженных связей содержит  $4n + 2$   $\pi$ -электронов ( $n$  - целое число).

Этим критериям полностью соответствует молекула бензола  $C_6H_6$ . Гомологи отличаются от бензола по химичес-

ким свойствам. Например, замещение атомов водорода в бензольном ядре и боковой цепи идет при различных условиях. Для замещения атомов водорода в бензольном ядре требуются переносчики галогена, например, бромное железо (катализаторы), замещение же атомов водорода в боковой цепи может идти в отсутствие этих катализаторов, при освещении или нагревании.

Алкилирование представляет собой процесс введения алкильных радикалов (метил-, этил-, пропил- и так далее) в органические соединения. Ароматические соединения можно алкилировать спиртами в присутствии водоотнимающих агентов ( $H_2SO_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $HF$ ,  $H_3PO_4$ ), олефинами, галогенпроизводными, диалкилсульфатами. Алкилирование зависит от природы заместителей, находящихся в ядре. Присутствие галогенов, нитро- и сульфогрупп затрудняет введение алкильного радикала. Присутствие алкильной группы в ядре облегчает процесс введения алкильного радикала. Причем главным образом получают паразамещенные. Например, из толуола и изобутилового спирта образуется 1-метил-4-трет-бутилбензол:



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.

## 5.2. Лабораторная работа № 2. Предельные углеводороды (алканы)

**Цель работы:** изучить свойства предельных углеводородов, действие бромной воды и концентрированных кислот на алканы.

**Реактивы и материалы:** ацетат натрия (безводный); натрия гидроксид (кристаллический); кальция гидроксид (кристаллический); бромная вода, насыщенный раствор; 0,1 %-ный раствор перманганата калия, 1 Н раствор; раствор серной кислоты (концентрированный); вазелиновое масло; парафин; гептан.

**Оборудование:** газоотводные трубки, спиртовки, пробирки, спички, часовые стекла, стеклянные палочки, фильтровальная бумага.

**Техника безопасности:** проявлять осторожность с концентрированными кислотами. Обратит внимание на правильное нагревание растворов. Проводить в вытяжном шкафу!

### *Опыт № 1. Получение метана и его горение*

В сухую пробирку помещают тщательно растертой в ступе смеси 1 г. ацетата натрия и 2 г. натронной извести (смеси  $\text{NaOH}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$  в весовом соотношении 1:1) высотой слоя 6-8 мм. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, затем закрепляют держателем в горизонтальном положении. Смесь нагревают в пламени горелки сначала осторожно, а затем сильно. Поджигают выделяющийся газообразный метан у конца газоотводной трубки (рис. 5.6), повернув газоотводную трубку прибора слегка вверх, не вытаскивая пробки из пробирки и поднеся пламя к газоотводной трубке. Обратит внимание на цвет пламени? Если метан очищен от примесей, он горит почти бесцветным пламенем. Чтобы устранить светимость пламени (желтую окраску), обусловленную солями натрия, находящимися в стекле трубки, можно к концу трубки присоединить металлический наконечник. Написать уравнение реакции горения метана. Когда реакция

начнется, прекратите нагревание и соберите метан в пробирку по способу вытеснения воды (рис. 5.7). Сделайте вывод о растворимости метана в воде.

Реакция образования метана из ацетата натрия и натронной извести идет по следующей схеме:

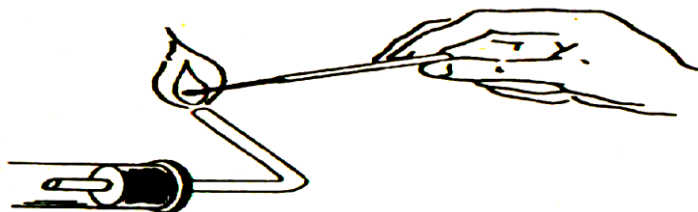
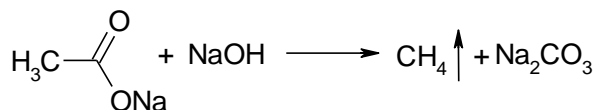


Рис. 5.6. Горение газа

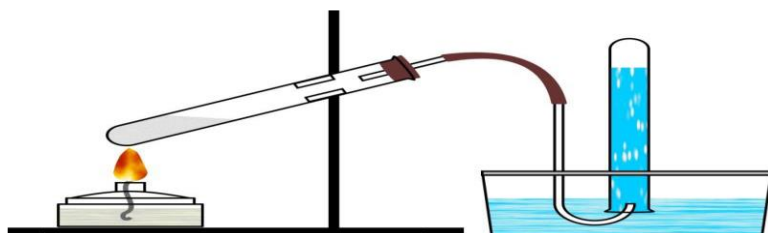


Рис. 5.7. Прибор для сбора газа методом вытеснения воды

По окончании горения в пробирку быстро приливают немного известковой воды. Что происходит? Запишите уравнение реакции и сделайте вывод.

В фарфоровую чашку поместите кусочек парафина и поднесите к нему зажженную лучинку. Горение не наблюдается. Подогрейте парафин - он плавится, закипает. Поднесите зажженную лучинку, пока парафин не загорится большим коптящим пламенем. Запишите уравнение реакции и сделайте вывод.

## **Опыт № 2. Изучение физических свойств метана**

**Метан легче воздуха.** Для ознакомления с физическими свойствами метана демонстрируется пробирка с собранным газом. Наблюдают, что метан - газ бесцветный. Собираение метана по способу вытеснения воды дает основание предположить, что газ нерастворим в воде.

На весах уравнивают две одинаковые колбы возможно большей емкости. Одна из колб подвешена вверх дном (рис. 5.8). В эту колбу пропускают некоторое время метан из прибора. Чашка весов поднимается вверх. Изменение в весе происходит не из-за давления струи газа на дно колбы, так как нарушение равновесия остается и после того, как прекращено пропускание метана.

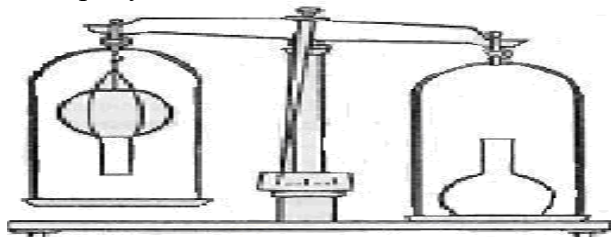


Рис. 5.8. Прибор для демонстрации физических свойств метана

После того как весы будут снова приведены в равновесие (для этого на некоторое время переворачивают вверх горловиной склянку с метаном), для сравнения и большей убедительности выводов пропускают метан в нормально стоящую на весах колбу. Равновесие весов не нарушается. Показав, что метан легче воздуха, сравните, сколько весит при нормальных условиях литр метана и воздуха. Один литр метана при нормальных условиях весит 0,174 г. Отсюда молекулярный вес метана  $M = 22,4 \cdot 0,174 = 16$  г/моль. Как изменяется эта закономерность в гомологическом ряду алканов. Соотношение объемов газов для полного сгорания

метана 1:2 в случае взрыва с кислородом и 1:10 при взрыве с воздухом.

**Опыт № 3. Отношение алканов к окислителям  
(бромной воде и перманганату калия)**

**Реактивы и материалы:** насыщенные углеводороды (жидкие), метан.

В пробирку 4 помещают 1-2 мл раствора перманганата калия и в пробирку 3 1-2 мл бромной воды (прил. 4). Не прекращая нагревания смеси в пробирке 1, вводят поочередно конец газоотводной трубки в пробирки 3 и 4. Пропустите образующийся газ (метан) через бромную воду и раствор перманганата калия в пробирках 3 и 4. По отсутствию изменений в окраске растворов судят об отношении предельных углеводородов к окислителям при нормальных условиях и принадлежности бутана к предельным углеводородам. Происходит ли бромирование метана или его окисление. Что происходит при нагревании бромной воды и перманганата калия? Что наблюдаете? Напишите химизм процесса. Сделайте общий вывод.

На предметное стекло нанесите на некотором расстоянии друг от друга по 1 капле раствора калия перманганата, бромной воды. Смешайте каждую из них с одной каплей вазелинового масла. Вазелиновое масло предельный углеводород не обесцвечивает бромную воду. Можно ли сделать вывод, что предельные углеводороды не взаимодействуют с галогенами? Сделайте вывод о реакционной способности алканов.

**Опыт № 4. Отношение алканов к окислителям  
(концентрированным серной кислоте и азотной кислотой)**

**Реактивы и материалы:** жидкие алканы; серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированная ( $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), азотная кислота  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,4 \text{ г/см}^3$ ).

В пробирку помещают 0,5-1 мл жидкого алкана (вазелиновое масло, гептан) и 0,5 мл серной кислоты. Содержимое пробирки энергично перемешивают 1-2 мин, охлаждая проби-

рку проточной водой. В условиях опыта алканы с серной кислотой не реагируют. Не происходит никаких изменений. Почему?

Опыт с концентрированной азотной кислотой проводят аналогично предыдущему. Изменений нет. Какой вывод можно сделать на основании опытов? Что образует серная кислота при небольшом нагревании с алканами, которые содержат третичный углеродный атом? При каких условиях азотная кислота реагирует с алканами?

### ***Вопросы и задания***

1. Почему используется безводный ацетат натрия? Зачем необходима натронная известь? Составьте уравнение реакции получения метана.

2. Как изменяется окраска растворами перманганата калия и бромной водой при пропускании через них метана? К какому гомологическому ряду относится метан?

3. Каков цвет пламени при горении метана? Почему? Напишите уравнение реакции горения.

4. Какое отношение алканов к окислителям? Опишите наблюдаемые явления и составьте уравнение реакции.

5. С помощью, каких химических реакций можно отличить органическое вещество от неорганического соединения?

6. Что представляет собой качественный и количественный элементный анализ?

7. 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.

## **5.3. Лабораторная работа № 3.**

### **Непредельные углеводороды (алкены, олефины)**

**Цель работы:** изучить свойства непредельных углеводородов, действие бромной воды и концентрированных кислот на алкены.

**Реактивы и материалы:** этиловый спирт; концентрированная серная кислота; песок; этилен ( $C_2H_4$ ); перманганат

калия; бромная вода; ненасыщенные углеводороды (жидкие) керосин, гексен, скипидар.

**Техника безопасности:** Осторожное обращение с концентрированной серной кислотой, обязательно приливать кислоту в воду, а не наоборот. Выполнять правила смешивания растворов спирта и серной кислоты - кислоту в спирт, правило сбора прибора для получения газообразных веществ, правила работы с сухим горючим

**Опыт № 1. Получение и изучение свойств этилена**

Соберите прибор, как изображено на рис. 5.9. В сухую пробирку налейте 1 мл этилового спирта и осторожно, при взбалтывании, добавьте 4 мл концентрированной серной кислоты (осторожно!) закрываю пробкой с газоотводной трубкой. Положите туда небольшой кусочек пемзы или сухого песка (для равномерного кипения). Смесь осторожно нагревают, не допуская сильных толчков реакционной смеси. Реакционная смесь при этом чернеет. Получение:

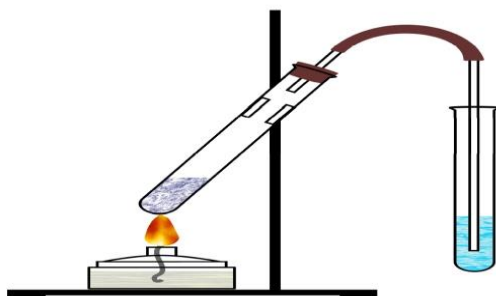
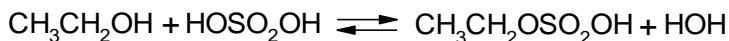


Рис. 5.9. Прибор для получения этилена методом разложения

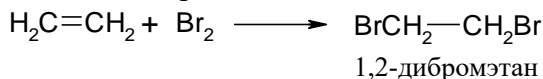
Для того чтобы в большей мере протекала основная реакция, необходимо применять концентрированную серную кислоту (для первичных спиртов – 92...96 %), высокую температуру (для этилового спирта – 60...180 °С), избыток серной кислоты.

1. Подожгите выделяющийся газ, не прекращая нагревания прибора (прил. 5). Каков характер пламени? А запах газа? Почему этилен горит более ярким пламенем, чем метан?

2. Выделяющийся этилен пропустите по очереди через слабый раствор перманганата калия, через бромную воду. Что наблюдаете?

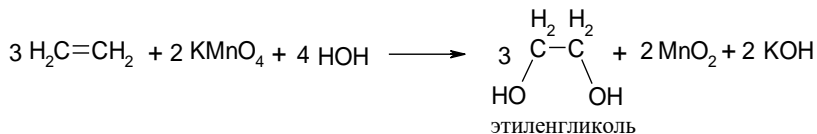
**Опыт № 2. Отношение этилена к бромной воде**

В пробирку наливают 2-3 мл бромной воды и попускают в нее этилен до обесцвечивания. Почему произошло обесцвечивание? Присоединение брома:



**Опыт № 3. Отношение этилена к окислителям**

Этилен пропускают в 0,01 %-ный раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой (прил. 4), до обесцвечивания раствора. Окисление раствора  $\text{KMnO}_4$  - реакция Вагнера (образуется осадок черного цвета  $\text{MnO}_2$  и происходит обесцвечивание раствора  $\text{KMnO}_4$ ):



Осторожно поднесите к отверстию газоотводной трубки зажженную спичку, наблюдайте горение этилена (через воду). Наблюдайте реакцию горения этилена: в несколько более ярком цвете пламени этилен по сравнению с цветом пламени горящего метана. На внесенной в пламя этилена фарфоровой пластинке появляется черное пятно сажи. Напишите уравнения реакций получения этилена, взаимодействия с бромной водой и перманганатом калия, горения этилена. Сделайте вывод о свойствах этилена.

**Взрыв смеси этилена с кислородом.** Для взрыва этилена согласно уравнению реакции берут другие объемные соотношения газов, нежели при взрыве метана. При взрыве с кислородом теоретическое соотношение должно быть 1:3, при

взрыве с воздухом - 1:15:



Вес 1л газа при нормальных условиях равен 1,25г. Молекулярный вес этилена, следовательно,  $22,4 \cdot 1,25 = 28$  г/моль.

***Опыт № 4. Изучение действия концентрированных серной и азотной кислот на непредельные этиленовые углеводороды***

По 1 мл в одну пробирку наливают жидкий алкан, в другую алкен. Параллельно проводят опыты сравнения: добавляют по 4 капли концентрированной кислоты (серной или азотной) в каждую пробирку. Смесь встряхивают в течение 1-2 мин. О протекании реакции судят по следующим признакам: разогревание смеси, исчезновение слоя углеводорода, изменение окраски. Напишите соответствующие уравнения реакций. Отметьте скорость протекания реакции алкена с концентрированной серной кислотой.

***Вопросы и задания***

1. Охарактеризуйте химические свойства алкенов (на примере пропилена). Приведите уравнения реакций и укажите условия: а) присоединения ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ); б) горения; в) хлорирования; г) озонирования; д) полимеризации.

**5.4. Лабораторная работа № 4.  
Непредельные углеводороды (алкины)**

**Реактивы и материалы:** карбид кальция; концентрированная серная кислота; песок; ацетилен ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ); 1 %-ный раствор фенолфталеина; 1 %-ный раствор перманганата калия; бромная вода насыщенный раствор; 1 %-ный раствор  $\text{AgNO}_3$  нитрата серебра; аммиак концентрированный (25 %) и 5 %-ный водный раствор аммиака; концентрированная  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ ; бесцветный аммиачный раствор хлорида меди (I). Раствор готовят встряхиванием смеси 1 г однохлористой меди, 1-2 мл концентрированного водного раствора аммиака и

10 мл воды, дают отстояться, сливают и хранят над медной стружкой.

**Техника безопасности:** Осторожное обращение с концентрированной серной кислотой, обязательно приливать кислоту в воду, а не наоборот. Выполнять правило сбора прибора для получения газообразных веществ, правила работы с сухим горючим.

### ***Опыт № 1. Получение и изучение свойств ацетилена***

**Получение ацетилена.** Ацетилен получают в пробирке с газоотводной трубкой действием на кусочек карбида кальция. При приливании воды к карбиду кальция реакция идет всегда очень бурно; ацетилен, поэтому расходуется произвольно, и его может не хватить для показа всех намеченных опытов. Получить более спокойный и равномерный ток ацетилена можно двумя способами: добавить к карбиду кальция этиловый спирт и лишь затем пускать воду или же вместо воды воспользоваться насыщенным раствором поваренной соли, представлен на рис. 5.10. В сухую колбу помещают 7-8 кусочков карбида кальция величиной с горошину, вставляют плотно пробку с воронкой, наливают в воронку насыщенный раствор поваренной соли и пускают несколько капель его в колбу. Дальнейшее прибавление раствора производят так, чтобы установился равномерный ток газа со скоростью, позволяющей считать пузырьки. Обращают внимание студентов на то, что реакция, в отличие от получения этилена и метана, идет без подогрева. Можно провести опыт следующим образом. В сухую пробирку помещают несколько кусочков карбида кальция. Осторожно приливают 3-5 мл воды, закрывают газоотводной трубкой и пропускают газ через пробирки: 1) с бромной водой, 2) с раствором перманганата калия в кислой среде, 3) с бесцветным аммиачным раствором хлорида меди (I) 4) с раствором гидроксида диаминсеребра (I). После проведения опыта в пробирку, в которой получали ацетилен, добавляют каплю фенолфталеина.

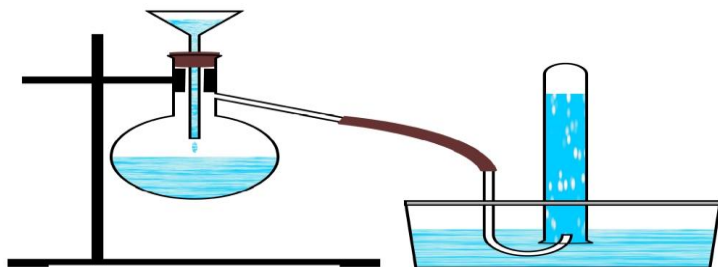
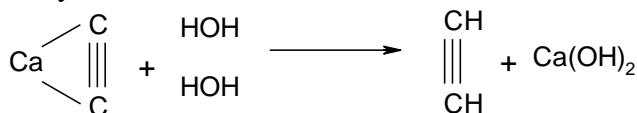
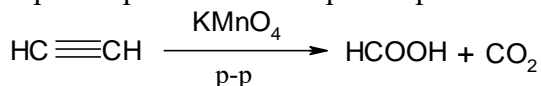


Рис. 5.10. Получение ацетилена по способу «вода на карбид»

Получение ацетилена:

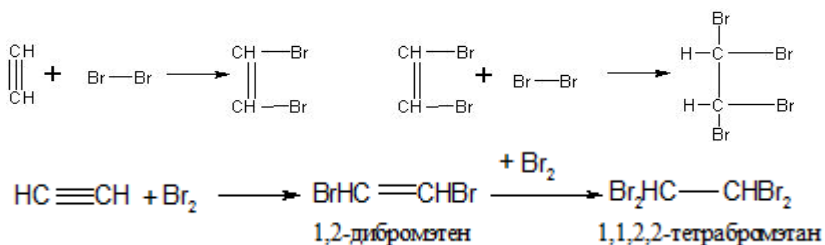


**1. Отношение ацетилена к окислителям.** Ацетилен пропускают в пробирку, наполненную раствором перманганата калия, подкисленного 2-3 каплями серной кислоты, до обесцвечивания раствора. Окисление раствора  $\text{KMnO}_4$ :



Постепенно фиолетовая окраска раствора исчезает, появляется хлопьевидный осадок оксида марганца (IV) бурого цвета. Из ацетилена образуется смесь веществ (гликолевый альдегид, щавелевая кислота и другие вещества), частично происходит полное окисление до оксида углерода (IV). В кислой и нейтральной средах образуется главным образом  $\text{CO}_2$  и муравьиная кислота

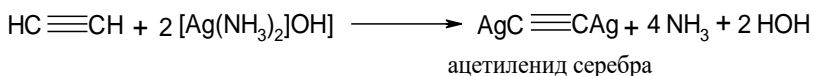
**2. Отношение ацетилена к бромной воде.** В пробирку с бромной водой пропускают ацетилен до полного обесцвечивания. Почему происходит обесцвечивание? Присоединение брома:



### 3. Получение ацетиленида меди - замещение водорода на Си.

1. Смачивают полоску фильтровальной бумаги бесцветным аммиачным раствором хлорида меди (I) и подносят ее к отверстию газоотводной трубки с ацетиленом. Появляется красно-бурое окрашивание. Эта очень чувствительная реакция применяется для обнаружения следов ацетилена, в том числе при санитарной экспертизе воздуха на предприятиях. Написать уравнение реакции.

2. В пробирку наливают 1-2 мл бесцветного аммиачного раствора меди (I)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  и пропускают ток ацетилена. Раствор окрашивается в красно-бурый цвет, затем выпадает красно-бурый осадок ацетиленида меди:



3. Осадок отфильтровывают на бумажном фильтре. Переносят фильтр с осадком на другой листок фильтровальной бумаги и осторожно подсушивают в выпаривательной чашке на водяной или песочной бане. Если внести щипцами сухой фильтр с ацетиленидом меди в пламя, то происходит громкий, но безопасный взрыв. Остатки ацетиленида вместе с фильтром обрабатывают в стакане водой с добавлением концентрированной соляной или азотной кислот ( $\approx 1/4$  объема воды).

### 4. Получение ацетиленида серебра - замещение водорода на Ag

Для приготовления раствора гидроксида диамминсеребра (I) в пробирку наливают 2 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  и прибавля-

ют по каплям разбавленный раствор аммиака до полного растворения, образующегося в начале осадка оксида серебра (I). Через полученный бесцветный раствор пропускают ток ацетилена. Выпадает желтовато-серый осадок ацетиленида серебра (**в сухом виде взрывоопасен!**)

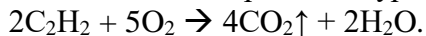
Написать уравнение реакции. По окончании опыта ацетиленид разлагают добавлением концентрированной соляной или азотной кислот ( $\approx 1/4$  часть объема раствора). Для всех опытов напишите уравнения реакций. Образуются бурые хлопья ацетиленида серебра. Отмечают происходящие изменения. Для испытания взрывчатых свойств ацетиленидов серебра и меди их отфильтровывают, сушат и осторожно нагревают на асбестовой сетке.

### ***Опыт № 2. Растворимость ацетилена в воде***

Ацетилен растворяется в воде лучше метана и этилена и хорошо растворяется в ацетоне. В виде ацетонового раствора он обычно хранится в стальных баллонах с пористым наполнителем. Пропускают ток ацетилена через воду в пробирке в течение нескольких минут. После этого нагревают воду до кипения и к отверстию подносят зажженную лучинку. Выделяющийся из воды ацетилен вспыхивает.

### ***Опыт № 3. Горение ацетилена на воздухе***

Полное сгорание ацетилена выражается уравнением:



Внешняя картина горения и развиваемая при этом температура в сильной степени зависят от объемного соотношения газов. Поджигают ацетилен, собранный в цилиндр, по способу вытеснения воды. Газ горит коптящим пламенем. Поверните газоотводную трубку отверстием вверх и подожгите ацетилен (прил. 5). Каким пламенем горит ацетилен? Поджигают ацетилен у отводной трубки прибора. Обращают внимание на то, что чем меньше отверстие трубки, тем газ горит менее коптящим пламенем. Объясните причину изменения окраски пламени при горении метана, этилена, ацетилена. Определите теоретическое процентное соотношение ацетилена с кислоро-

дом и с воздухом при взрыве. Сделайте вывод о физических и химических свойствах ацетилена.

### **Вопросы и задания**

1. В качестве чего при получении этилена используется песок?
2. Какова роль концентрированной серной кислоты в реакции получения этилена? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
3. Как изменяется окраска растворов перманганата калия и бромной водой при пропускании через них этилена? К какому гомологическому ряду относится этилен? Напишите уравнения проведенных реакций.
4. Каков цвет пламени при горении этилена? Почему? Напишите уравнение реакции горения.
5. Составьте уравнение реакции получения ацетилена с использованием структурных формул.
6. Объясните обесцвечивание раствора перманганата калия при пропускании ацетилена. Составьте и уравняйте методом электронного баланса (или методом полуреакций) уравнение окислительно-восстановительной реакции, принимая, что конечными продуктами являются оксид углерода (IV), сульфат марганца (II), сульфат калия и вода.
7. Объясните, почему происходит обесцвечивание бромной воды при пропускании ацетилена. Напишите уравнение реакции.
8. Отметьте изменения, происходящие при взаимодействии ацетилена с аммиачными растворами хлорида меди (I) и гидроксидом диамминсеребра (I). Какие алкины не могут вступать в реакции с данными реагентами? Как еще называют раствор гидроксида диамминсеребра (I)?
9. Что вы наблюдаете при горении ацетилена? Объясните. Напишите уравнение реакции горения ацетилена на воздухе.
10. Какие наблюдения вы отметили после добавления в пробирку для получения ацетилена индикатора? Почему?
11. Как изменяется агрегатное состояние алканов и алкенов в гомологическом ряду?
12. Какие из изученных классов соединений химически более активны?
13. Какие реакции характерны для предельных и непредельных углеводов?

14. Расположите в ряд С-Н-кислотности алканы, алкены и алкины.

15. Почему в ряду соединений метан, этен, этин при их горении пламя становится более коптящим?

16. Сделайте выводы об отношении углеводов к концентрированным кислотам.

17. Охарактеризуйте химические свойства алкинов (на примере пропина), напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения: а) присоединения ( $H_2$ ,  $Br_2$ ,  $HBr$ ,  $H_2O$ ); б) горения; в) замещения (с аммиачным раствором серебра  $AgNO_3$ ); г) озонирования с последующим гидролизом образующихся продуктов.

18. Укажите реакции, при помощи которых возможно обнаружение и разделение смеси алкана, алкена и алкина (содержащего атом водорода при углероде с тройной связью).

## 5.5. Лабораторная работа № 5. Ароматические углеводороды (арены)

### *Опыт № 1. Получение бензола из бензойной кислоты*

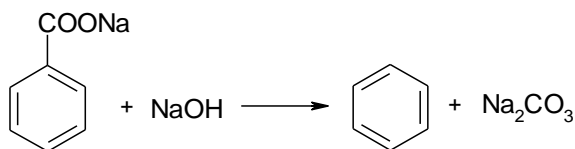
**Реактивы и материалы:** бензол (марки «хч»); специально очищенные толуол, ксилол, антрацен, дифенил, нафталин; серная кислота (разбавленная); 1 %-ный раствор перманганата калия; бромная вода насыщенный раствор; алюминий (в виде проволоки или полоски); железо (в виде опилок); йод (кристаллический); концентрированные кислоты: серная ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho = 1,15$  г/см<sup>3</sup>), азотная ( $\rho = 1,35$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>), соляная ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>); натронная известь; лед; синяя лакмусовая бумага; бензоат натрия, фильтровальная бумага, раствор брома в тетрахлорметане ( $CCl_4$ ), индикатор (лакмус, фенолфталеин, метилоранж), водный раствор аммиака, хлорид алюминия безводный, *n*-ксилол.

**Оборудование:** газоотводная трубка, набор пробирок, фарфоровая чашечка, 3 стакана объемом 100 мл, спиртовка, термометр, щипцы.

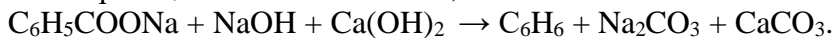
**Техника безопасности:** опыты следует проводить в вытяжном шкафу.

## Методика выполнения работы

В ступке готовят тонко измельченную смесь из 2 г бензоата натрия и 4 г натронной извести. Полученную смесь пересыпают в сухую пробирку и закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опускают в сухую пробирку с дистиллированной водой, охлаждаемую водой со льдом (или снегом). Пробирку со смесью тщательно прогревают в пламени спиртовки до образования раствора. При дальнейшем нагревании в приемной пробирке образуется бензол, который обычно кристаллизуется. В верхнем слое пробирки с водой собирается бензол, имеющий характерный запах. Схема:



Полная реакция:  $t, ^\circ\text{C}$



К исходной смеси добавляют 1-2 капли концентрированной соляной кислоты. Опишите наблюдаемые явления. Полученный бензол разделяют на три пробирки и используют в следующих опытах.

### ***Опыт № 2. Изучение физическо-химических свойств бензола***

#### ***А. Растворимость***

**Реактивы:** бензол, диэтиловый эфир, спирт этиловый, вода дистиллированная.

В три пробирки наливают по 1-2 мл воды, спирта и диэтилового эфира. К жидкостям добавляют по равному числу капель бензола. Пробирки встряхивают и ставят рядом в штатив. Наблюдают растворимость в данных растворителях бензола. В случае не растворения, в каком слое (верхнем или нижнем) он окажется после смешивания с растворителями?

#### ***Б. Бензол как растворитель***

**Реактивы:** бензол, вода дистиллированная, раститель-

ное масло, говяжий жир.

В одну пробирку наливают 1 мл бензола, в другую - столько же воды. В пробирки помещают по маленькому кусочку жира или по несколько капель растительного масла. Пробирки взбалтывают. Что наблюдается? Наблюдают растворение жира в бензоле. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю чистого бензола и рядом - каплю раствора жира в бензоле. Что остается на бумаге после высыхания капель? Бензол испаряется полностью, от капли раствора остается жирное пятно.

**На основании полученных результатов акцентируется внимание студентов на том, что *подобное растворяется в подобном*.**

### ***В. Температура замерзания***

**Реактивы:** бензол, вода дистиллированная, охлаждающая смесь (лед).

В чашку с холодной водой и плавающими льдинками (или снегом) опускают одновременно две пробирки. В одной пробирке содержится 5 мл безводного бензола и термометр, в другой - такое же количество воды. Количество льда в воде должно быть достаточным, чтобы он не растаял полностью, так как охлаждающая смесь должна иметь температуру 0 °С. Какая жидкость кристаллизуется при охлаждении? Что с ней происходит при комнатной температуре? Бензол рекомендуется не выливать, он может быть использован для дальнейших опытов.

### ***Г. Горение***

**Реактивы:** бензол, фильтровальная бумага.

Сжигание бензола в чашечке всегда дает много копоти. Опыт проходит достаточно наглядно, если в бензоле смочить кусочек фильтровальной бумаги и, взяв его щипцами, поджечь. Чтобы не сложилось ошибочное представление, будто характер пламени и образование копоти обусловлены горением самой бумаги, необходимо вслед за тем или одновременно сжечь кусочек бумаги без бензола. В чем причины

образования копоти при сгорании бензола? Сравните с горением метана. Объясните наблюдаемое явление. **Помещают в фарфоровую чашечку 1 каплю бензола и поджигают его (опыт проводят в вытяжном шкафу!).**

### ***Опыт № 3. Взаимодействие бензола и толуола с бромной водой***

**Реактивы:** аммиак, бензол, толуол, бромная вода насыщенная, железные опилки, индикатор (лакмус, фенолфталеин, метилоранж), раствор брома в тетрахлорметане, раствор аммиака.

#### ***А. Отношение бензола и толуола к бромной воде***

Эти опыты показывают обоснование структурной формулы бензола. Исходя из молекулярной формулы  $C_6H_6$ , часто делают вывод о неопределенности бензола, и по аналогии с ранее изученным материалом можно предположить, что он должен обесцвечивать бромную воду и раствор перманганата.

В пробирки наливают по 1-2 мл бензола и толуола и 0,5 мл бромной воды. Смесь взбалтывают. Обесцвечивания не происходит. Бром переходит в верхний слой бензола и окрашивает его. Что наблюдаете. В пробирке с толуолом реакция протекает не сразу, нужно встряхнуть и немного подождать. Можно слегка нагреть. Добейтесь обесцвечивания бромной воды. Почему гомологи бензола легче вступают в реакцию электрофильного замещения? Составьте уравнение реакции замещения водорода бромом в боковой цепи.

#### ***Б. Бромирование бензола и толуола***

Реакция бензола с бромом, выражаемая уравнением:



Согласно уравнению реакции на 1 моль бензола требуется 1 моль брома, весовые соотношения веществ должны быть 78:160. Практически лучше брать бензола немного больше, чтобы бром полностью прореагировал.

В одну пробирку помещают 4 мл бензола, в другую - 4 мл толуола, затем в каждую добавляют по 1 мл раствора брома в  $CCl_4$  (тетрахлорметане). Содержимое каждой пробир-

ки делят на две части. Отмечают, что реакция между веществами при комнатных условиях не происходит. Пробирки осторожно нагревают в пламени спиртовки до слабого кипения в течение 5 минут, используя водяную баню, рис. 5.11. Что происходит?

В другую часть пробирок (колб) с бензолом и толуолом добавляют и немного (на кончике ножа) железных опилок и быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опущен в стакан с водой (вода служит для поглощения образующегося бромистого водорода  $\text{HBr}$ ), схема установки представлена на рис. 5.12. Для обнаружения кислоты в воде в стакан следует предварительно добавить фиолетовый раствор лакмуса, или щелочной раствор фенолфталеина или раствор метилоранжа (2-3 капли).

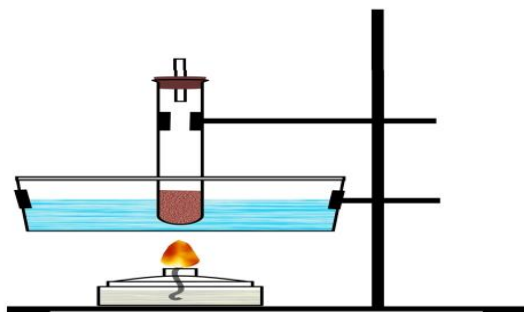
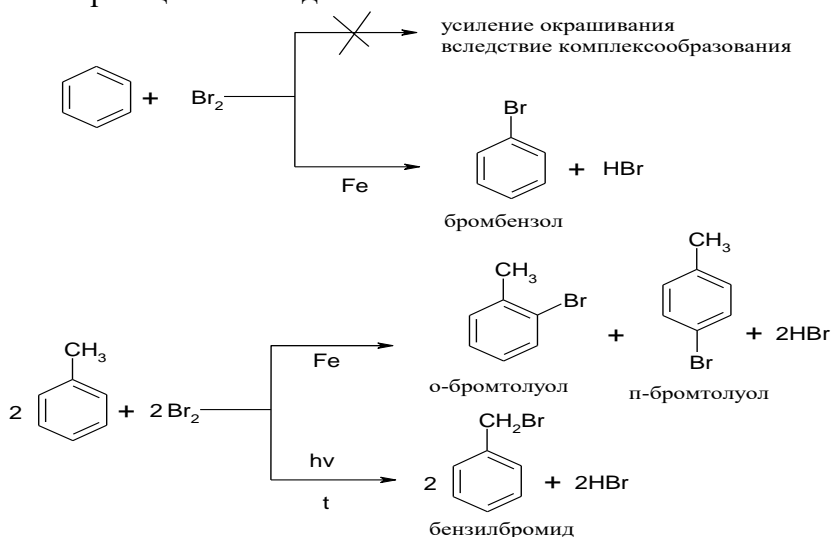


Рис. 5.11. Применение нагревания с помощью водяной бани



Рис. 5.12. Получение бромбензола

Обычно вскоре начинается реакция бензола с бромом, и, если она пойдет слишком бурно, пробирку (колбу) охлажда-ют, погружая ее в чашку с холодной водой, или используют водяную баню. Если реакция долго не начинается, пробирку осторожно подогревают 2-3 минуты. Если удалить стакан с водой и к концу трубки поднести палочку, смоченную раствором аммиаком, то можно показать образование дыма - бромистого аммония  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Запишите соответствующие уравнения хими-ческих реакций на каждом этапе:



Каков механизм реакции получения бромбензола? После окончания опыта жидкость из колбы выливают в стакан с водой. Отмечают, что бромбензол - тяжелая жидкость. При осторожном нагревании (водяная баня) наблюдают выделение  $\text{HBr}$  (покраснение универсальной индикаторной бумаги) в пробирке толуола с бромом без катализатора, кроме пробирки, содержащей бензол. Также отмечают разный запах веществ, образовавшихся при бромировании толуола в различных условиях (при нагревании без катализатора и в присутствии катализатора). Сделайте выводы о бромировании аренов с

присутствием железа без него. Какой из них бромруется легче, почему? Напишите уравнения бромирования бензола и толуола в присутствии катализатора железа и без него.

## **В. Влияние катализатора на ход бромирования ароматических углеводородов**

**Реактивы:** толуол, алюминий (в виде проволоки или полоски), железо (в виде опилок), йод (кристаллический).

### **Опыт следует проводить в вытяжном шкафу.**

В сухой пробирке смешивают 2-3 мл исследуемого углеводорода с равным объемом раствора брома и делят смесь на четыре части, примерно одинаковые по объему. К трем порциям добавляют катализаторы: в первую - несколько кристалликов йода (0,5 г), во вторую - алюминия и в третью - маленькую щепотку железных опилок (0,5 г). В четвертую порцию катализатор не добавляют.

Смеси, содержащие арены, оставляют при комнатной температуре, взбалтывая. Наблюдая различия в скорости и интенсивности выделения бромистого водорода, отмечают, как влияют различные катализаторы на ход бромирования.

Для обнаружения влияния катализатора не только на скорость, но и на направление бромирования толуола, смеси нагревают без катализатора и с катализатором - железом до начала кипения. Бромирование наблюдается в обоих случаях. Затем обе пробирки охлаждают и погружают в каждую из них конец полоски фильтровальной бумаги, свернутой жгутом так, чтобы жидкость смочила бумагу. Вынув обе полоски бумаги, слегка подсушивают их над электроплиткой или просто на воздухе и время от времени определяют запах смоченной части бумаги (**осторожно!**). Бромистый водород и растворитель улетучиваются очень быстро, затем испаряется и взятый в избытке толуол. После этого можно установить резкое различие запаха обеих полосок.

После окончания опыта все пробирки ополаскивают в вытяжном шкафу теплым раствором щелочи.

## Г. Влияние света на ход бромирования ароматических углеводов

**Реактивы:** ксилол, толуол.

В каждую пробирку помещают одинаковый объем одного из углеводов. Высота столба жидкости должна составлять 7-8 см. Затем на каждую пробирку надевают кусок непрозрачной резиновой трубки или кольцо из полоски черной бумаги (закрепленной мягкой проволокой) так, чтобы часть столба жидкости (не менее 3-4 см) была закрыта от прямого света.

В каждую пробирку приливают по 5-10 капель раствора брома, встряхивают их и оставляют либо на рассеянном дневном свете, либо при освещении электрической лампочкой на расстоянии 2-3 см; освещенность всех пробирок должна быть примерно одинаковой. По часам отмечают время начала опыта. Через 1-10 мин (в зависимости от толщины стенок пробирок и интенсивности освещения) видимая часть раствора обесцвечивается сначала в одной из пробирок, затем - в другой. Записав время, потребовавшееся для обесцвечивания жидкости в каждой пробирке, сразу же открывают затемненную часть слоя данной жидкости и отмечают, исчезла ли окраска брома и в этой части. У отверстия пробирок, в которых наблюдается обесцвечивание, выделяется дымящий на воздухе газ, иногда в жидкости заметны пузырьки. Испытывают на бумаге, какой запах имеют продукты реакции в обесцветившихся растворах сразу после испарения более летучих веществ.

В одной из пробирок жидкость остается окрашенной бромом очень длительное время. Там, где жидкость подвергалась действию световых лучей, произошло обесцвечивание:



**Опыт № 4. Окисляемость ароматических углеводов.**

**Отношение бензола и толуола к раствору перманганата калия**

**Реактивы:** бензол, толуол, *n*-ксилол, перманганат калия, серная кислота концентрированная.

В пробирку наливают 1-2 мл бензола и затем 3-5 капель раствора перманганата калия и подкисляют 3-5 каплями раствора серной кислоты. Смесь встряхивают в течение 1-2 минут. Происходит ли обесцвечивание раствора перманганата калия? Растворится ли он в бензоле? Происходит ли обесцвечивание раствора при нагревании на водяной бане? Отметьте устойчивость бензола к окислителям. Можно ли предположить, что бензол по отношению к окислителям оказывается более устойчивым, чем предельные углеводороды? Обесцвечивания раствора не происходит даже при нагревании. Констатируют отсутствие у бензола реакций, характерных для непредельных углеводородов: в аналогичных условиях бензол не присоединяет бром и не окисляется. Аналогично опыт проводится с толуолом. Наблюдаем изменение окраски в пробирке с толуолом.

Полное уравнение реакции:

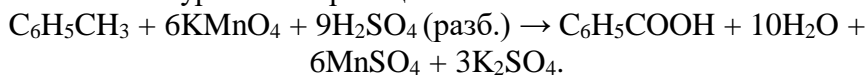
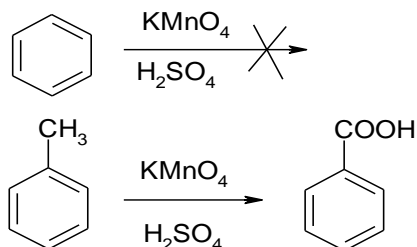


Схема:



Запишите уравнение реакции. Отметьте, что у гомологов бензола, прежде всего, окисляются боковые цепи, бензольное же ядро оказывается не затронутым. После обесцвечивания раствора горячую жидкость фильтруют через бумажный фильтр и охлаждают в струе воды. Выпадают белые кристаллы бензойной кислоты. При отсутствии толуола совершенно аналогично может быть проведен опыт окисления ксилола. В этом случае образуется фталевая кислота. Оцените способность к окислению в ряду аренов: бензол, толуол, *n*-ксилол.

## ***Опыт № 5. Качественные реакции на ароматические структуры***

**Реактивы:** бензол, серная кислота (конц.), хлороформ, дифенил, нафталин, антрацен,  $AlCl_3$  (безводный).

В 4 пробирки помещают по 2 мл сухого хлороформа и по 0,1 г бензола, дифенила, нафталина, антрацена. Затем в смеси добавляют по 0,5 г безводного  $AlCl_3$ . Присутствие ароматической структуры можно обнаружить по окраске, появившейся после внесения  $AlCl_3$ . Если окраска не появляется, осторожно нагревают смесь. В реакции с бензолом возникает красно-оранжевая окраска, с дифенилом - пурпурная, с нафталином - синяя, с антраценом - зелёная. Запишите уравнение реакции с бензолом. Сделайте вывод о применении данного метода для обнаружения ароматических структур.

### ***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 (прил. 6).

### ***Вопросы и задания***

1. Какие вещества называют алканами, алкенами, алкинами, ароматическими углеводородами, какие для них характерны свойства?

2. Какую роль в дегидратации спирта выполняет концентрированная серная кислота?

3. По реакции Вюрца получите 2-метилбутан и напишите схему его монохлорирования.

4. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава  $C_6H_{14}$ , назовите их по систематической номенклатуре. Укажите изомеры, содержащие третичный атом углерода.

5. Установите структурную формулу углеводорода  $C_5H_8$ , если известно, что он реагирует с бромом, с аммиачным раствором оксида серебра, а при гидратации дает метилизопропилкетон. Напишите соответствующие реакции.

*Задание 1.* Напишите формулы веществ в таблицу, составьте к ним изомер и гомолог.

Варианты задания 1 по теме «Ароматические соединения»

вариант	Формула		Вариант	Формула	
	1	2-метилпропен		Бутин-1	9
2	Бутен-1	3-метилпентин-1	10	2-метилпентен-2	3-хлорбутин-1
3	3-метилпентен-1	4-метилпентин-1	11	3,4-диметилгексен-2	4-хлорбутин-1
4	2-метилбутен-2	Пентин-2	12	2,5-диметилгептен-1	1-бромпропин-1
5	Пентен-2	Гексин-1	13	3,5-диметилгексен-1	1-бром, 3-хлор бутин-1
6	Гексен-3	Бутин-2	14	2,3,4-триметилпентен -1	4-бромпентин-2
7	2,3-диметилгексен-2	3-метилгексин-1	15	3,3,4,5-тетраметилгептен-2	3-хлорпентин-1
8	Пентен-1	4-метилгексин-2	16	3,4-дихлорпентен-2	1,4-дибромбутин-2

Задание 2. С органическими веществами, приведенными в таблице, запишите уравнения реакций и назовите вещества: гидрирование, гидрогалогенирование, гидратации, реакцию окисления.



## 6. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### Лабораторная работа № 6. Физико-химические свойства галогенопроизводных органических соединений

#### 6.1. Теоретическая часть

Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются углеводородами. В зависимости от природы функциональных групп органические соединения делят на классы. Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в таблице.

Классы органических соединений

Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
-ОН	Гидроксип	Спирты	R-OH	$C_2H_5OH$ этиловый спирт
		Фенолы		 фенол
$>C=O$	Карбонил	Альдегиды	$R-\overset{R}{\underset{H}{C}}=O$	$CH_3CHO$ уксусный альдегид
		Кетоны	$R-\overset{R}{C}(R)=O$	$CH_3COCH_3$ ацетон
$-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$	Карбоксип	Карбоновые кислоты	$R-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$	$CH_3COOH$ уксусная кислота
-NO <sub>2</sub>	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO <sub>2</sub>	$CH_3NO_2$ нитрометан
-NH <sub>2</sub>	Аминогруппа	Амины	R-NH <sub>2</sub>	 анилин
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, иод (галоген)	Галогено-производные	R-Hal	$CH_3Cl$ хлористый метил

Примечание: к функциональным группам иногда относят двойную и тройную связи.

Галогенопроизводными углеводородов называются органические соединения, образующиеся при замене атомов водорода в углеводородах на атомы галогенов.

В зависимости от числа атомов водорода, замещенных галогеном, различают моно-, ди-, тригалогенопроизводные и так далее. Например:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Хлористый метилен,  $\text{CHCl}_3$  Хлористый метил,  $\text{CCl}_4$  Хлористый углерод

Для галогенопроизводных алифатического ряда наиболее характерными являются реакции нуклеофильного замещения атома галогена ( $\text{S}_{\text{N}}1$  и  $\text{S}_{\text{N}}2$ ). К реакциям нуклеофильного замещения относятся гидролиз, реакции с аммиаком, аминами, цианидами металлов, спиртами, солями карбоновых кислот. Галогенарены и винилгалогениды в реакциях нуклеофильного замещения неактивны, что связано с повышенной прочностью связи  $\text{C}-\text{Hal}$ . Основные реакции приведены на схеме (рис. 6.1).

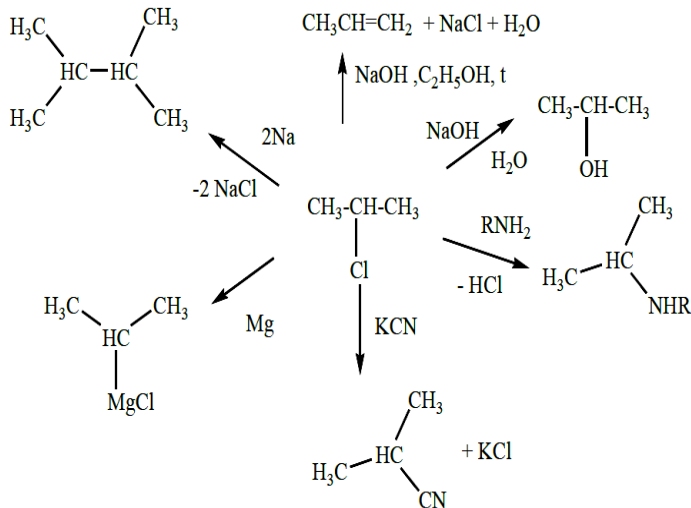


Рис. 6.1. Схема взаимодействия галогенопроизводных органических соединений

## 6.2. Физико-химические свойства галогенопроизводных органических соединений

### *Опыт № 1. Взаимодействие галогенопроизводных соединений с азотнокислым серебром*

#### **Реактивы и оборудование:**

Бромистый этил.....	1 мл
Натрий хлористый (нас. раствор).	1 мл
Хлороформ .....	1 мл
Йодистый этил .....	1 мл
Нитрата серебра спиртовой раствор (1 %-ный) .....	20 капель
Пробирки .....	4

В четыре пробирки со спиртовыми растворами хлороформа  $\text{CHCl}_3$  (1 мл), бромистого этила  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  (1 мл), йодистого этила  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (1 мл) и хлористого натрия  $\text{NaCl}$  (1 мл) приливают спиртовой раствор азотнокислого серебра (по 4-5 капель). Чтобы раствор азотнокислого серебра мог хорошо смешиваться с органическими веществами, в опытах пользуются спиртовым, а не водным его раствором. В последней пробирке тотчас образуется осадок, вслед за тем осадок появляется в пробирке с йодистым этилом, через некоторое время осадок начинает появляться в пробирке с бромистым этилом, в пробирке с хлороформом осадок не образуется. Дайте объяснения наблюдаемым явлениям. Запишите соответствующие уравнения реакций.

### *Опыт № 2. Вытеснение галогенами друг друга из соединений*

#### **Реактивы и оборудование:**

Йодистый этил.....	1 м
Хлор .....	
Пробирки .....	1
Корковая пробка .....	1

В пробирку с хлором наливают 1 мл йодистого этила и быстро закрывают цилиндр корковой пробкой. Наблюдают

появление фиолетовых паров йода. Запишите уравнения реакций и сделайте выводы.

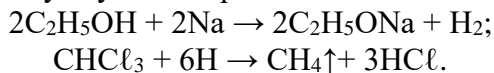
### **Опыт № 3. Открытие галогенов в органических веществах**

#### **Реактивы и оборудование:**

Медная проволока .....	1
Натрий металлический .....	2-3 кусочка
Нитрат серебра (1 %-ный) .....	4-5 капель
Хлороформ.....	0,5 мл
Спирт этиловый .....	3-4 мл
Пробирки .....	1
Пробкодержатель .....	1

Нитрат серебра не всегда может непосредственно применяться для открытия галогенов в органических веществах. Для этой цели существуют следующие способы:

1. В пробирку наливают 3-4 мл этилового спирта, прибавляют 0,5 мл хлороформа и помещают 2-3 маленьких кусочка свежеччищенного натрия. Образующийся при реакции спирта с натрием водород, находясь в атомном состоянии, вытесняет галоген из хлороформа подобно тому, как галоген замещает водород в молекуле углеводорода:



Большая часть водорода при этом выделяется в виде газа, его можно поджечь после того, как из пробирки будет вытеснен воздух (рис. 6.2). Образующийся хлористый водород уже нетрудно открыть с помощью азотнокислого серебра. Для этого, когда весь натрий прореагирует, раствор подкисляют азотной кислотой и прибавляют раствор азотнокислого серебра  $\text{AgNO}_3$  (4-5 капель). Сразу образуется осадок белого цвета  $\text{AgCl}$ .

2. Если в веществе содержится галоген, то можно получить его соединение с медью; образующаяся соль летуча и окрасивает пламя в характерный зеленый цвет. Медную проволоку (например, звонковую) скручивают на конце в спираль и прокалывают по возможности в бесцветном пламени до тех

пор, пока пламя от спирали не будет окрашиваться. После этого спираль вносят в испытуемое вещество, например в хлороформ, и затем снова помещают в пламя. Появляющееся зеленое окрашивание свидетельствует о наличии галоидных солей меди и, следовательно, о наличии того или иного галогена в испытуемом веществе.

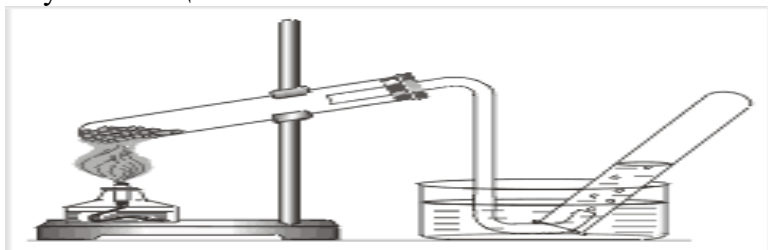


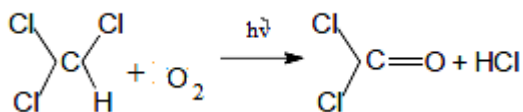
Рис. 6.2. Прибор для сбора газа методом вытеснения воды

#### **Опыт № 4. Определение примесей хлороводорода и хлора в хлороформе**

##### **Реактивы и оборудование:**

Хлороформ .....	5 капель
Вода дистиллированная..	8 капель
Нитратсеребра (1 %-ный)	3-5 капель
Иодид калия (0,5 М) .....	1 капля
Крахмал (1 %-ный).....	1-2 капли
Пробирки .....	2

Хлороформ - один из первых препаратов, предложенных в качестве средства для наркоза. Однако, как было выяснено, он обладает высокой токсичностью и может вызывать изменение сердечного ритма и цирроз печени. В связи со всем выше изложенным это вещество было исключено из списка средств для наркоза. Вместе с тем хлороформ в смеси с другими веществами используют для растирания при невралгиях и миозитах, так как он оказывает раздражающее воздействие на кожу. Под влиянием света и кислорода воздуха хлороформ постепенно разлагается, при этом образуются хлороводород и очень ядовитое вещество фосген:

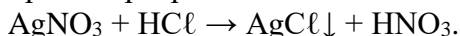


хлороформ

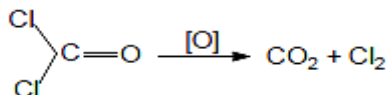
фосген

хлороводород

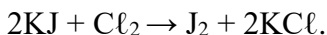
Для открытия в хлороформе хлороводорода в пробирку вносят 2 капли хлороформа, 3 капли воды и 1 каплю 0,2 М раствора нитрата серебра. При наличии в хлороформе хлороводорода содержимое пробирки становится мутным от выпавшего осадка хлорида серебра:



Эта проба свидетельствует о непригодности хлороформа для использования в медицинских целях. При дальнейшем окислении фосген разлагается с выделением свободного хлора:



Наличие положительной пробы на свободный хлор также свидетельствует о недоброкачественности хлороформа. В пробирку вносят 3 капли хлороформа, 5 капель воды и 1 каплю 0,5 М раствора иодида калия. Содержимое пробирки перемешивают. Розовая окраска нижнего слоя свидетельствует о наличии хлора:



Выделяющийся в реакции йод окрашивает хлороформ в розовый цвет. Если розовая окраска слабая, то добавляют 1 каплю 1 %-ного раствора крахмала. Синее окрашивание указывает на наличие в растворе йода.

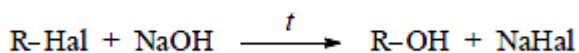
### ***Опыт № 5. Щелочной гидролиз галогенопроизводных углеводов***

#### **Реактивы и оборудование:**

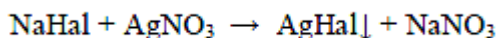
Хлорбензол ..... 0,5 мл  
 Вода дистиллированная .... 8 капель

Нитрат серебра (1 %-ный).	1-2 капель
Бензилхлорид.....	0,5 мл
NaOH (10 %-ный).....	2 мл
Пробирки .....	2

В две пробирки вносят 0,5 мл хлорбензола и бензилхлорида. В каждую пробирку добавляют по 2 мл раствора NaOH, содержимое пробирок интенсивно встряхивают. Реакционную смесь осторожно нагревают, но, не доводя до интенсивного кипения, так как галогенопроизводные соединения могут испариться:



Гидролизат охлаждают, подкисляют раствором  $HNO_3$  и добавляют 1-2 капли раствора нитрата серебра:



Напишите уравнение соответствующих реакций. Почему для определения галогена не используется непосредственно действие нитрата серебра? Укажите тип реакции.

### ***Опыт № 6. Качественное определение галогеналкила***

#### **Реактивы и оборудование:**

Азотная кислота (5 %-ный) .....	2 капли
Нитрат серебра (2 %-ный) в	
этиловом спирте.....	2 мл
Йодид натрия в ацетоне.....	2 мл
Галогеналкила.....	2-3 капли
Пробирки .....	2

**1. Определение галогенопроизводных раствором нитрата серебра в этиловом спирте.** 2-3 капли галогеналкила прибавьте к 2 мл 2 %-ного 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 %-ной азотной кислоты, и наблюдайте, растворился ли осадок. Гало-

гениды 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.

**2. Определение галогенопроизводных раствором йодистого натрия в ацетоне.** Две капли пробы прибавьте к 2 мл 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 красную 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.

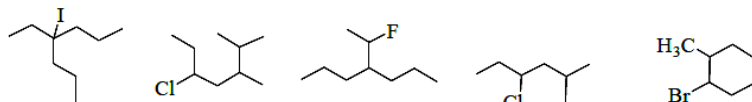
### *Вопросы и задания*

1. Напишите структурную формулу 2-хлор-3,3-диметилбутана, 3-хлор-1-бутина, 1,4-дихлор-3,3-диметил-бутена-1, 5,5-дихлор-3-метил-1-гексена, 2-бром-3,4-диметилпентана.

2. Напишите структурные формулы изоамила, аллила, вторичного хлористого амила, изогексила и назовите их по международной номенклатуре.

3. Напишите структурные формулы изомеров галогенопроизводных состава  $C_2H_4Cl_2$ ,  $C_3H_7I$  и  $C_4H_9Cl$ . Назовите их по международной номенклатуре IUPAC.

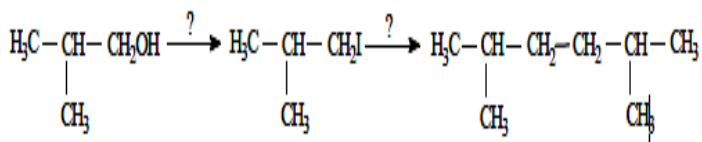
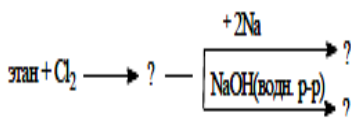
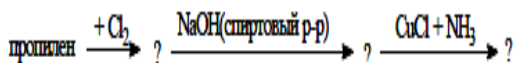
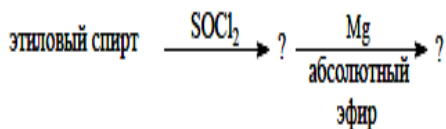
4. Назовите следующие галогенопроизводные по заместительной номенклатуре, укажите, какие из них относятся к первичным, вторичным, третичным алкилгалогенидам:



5. В каком случае галоген наиболее подвижен: R-Gal или H-Gal, где R – углеводородный радикал? Как влияет природа

галогена на реакционную способность алкилгалогенидов. Почему?

6. Напишите схему последовательных превращений:



7. Написать схемы синтеза 1-бромбутана, 2-бромбутана и 1,2-дибромбутана из бутена-1.

8. Получите 2-бромбутан из соответствующего спирта, алкена, алкана, алкина.

9. Из соответствующего галогенопроизводного получите 3-метил-1-пентен. Напишите реакции углеводорода с бромистым водородом без присутствия перекиси.

10. Охарактеризуйте химические свойства галогенуглеводородов (на примере бромэтана). Приведите уравнения реакций и укажите условия: а) взаимодействия с металлическим натрием, магнием; б) реакций нуклеофильного замещения; в) дегидрогалогенирования.

## 7. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 7.1. Теоретическая часть

Существует огромное число органических соединений, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит кислород. Атом кислорода содержится в различных функциональных группах, определяющих принадлежность соединения к определенному классу (рис. 7.1).

К кислородсодержащим органическим соединениям относятся спирты, фенолы, простые эфиры, альдегиды, кетоны, кислоты, простые и сложные эфиры.

**Гидроксисоединениями** называются органические соединения, содержащие в своем составе гидроксильную функциональную группу  $-OH$ . К классу гидроксисоединений относятся алифатические спирты – алканолы и ароматические спирты – фенолы.

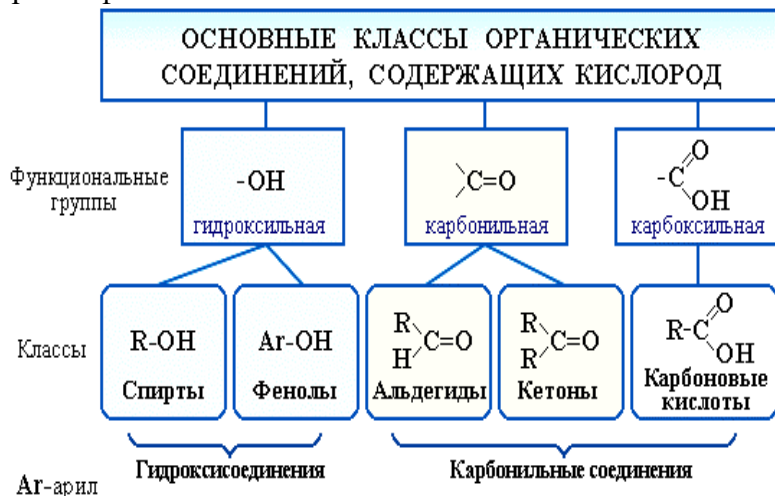


Рис. 7.1. Основные классы кислородсодержащих органических соединений

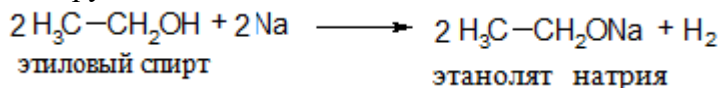
Соединения каждого класса образуют различные производные. К производным спиртов относятся простые эфиры с общей формулой ROR', к производным карбоновых кислот – сложные эфиры RCOOR', амиды RCONH<sub>2</sub>, ангидриды (RCO)<sub>2</sub>O, хлорангидриды RCOCl. Кроме того, большую группу составляют гетерофункциональные соединения, содержащие различные функциональные группы:

- 1) гидроксильные алдегиды HO–R–CHO;
- 2) гидроксикетоны HO–R–CO–R';
- 3) гидроксикислоты HO–R–COOH и так далее.

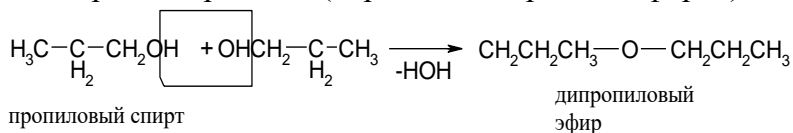
К важнейшим гетерофункциональным кислородсодержащим соединениям относятся углеводы C<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>, молекулы которых включают гидроксильные, карбонильные и производные от них группы.

Функциональной группой спиртов является гидроксильная группа –ОН, связанная с атомом углерода, который остальными своими валентностями соединен с углеводородными радикалами или атомами водорода. Например, метиловый спирт CH<sub>3</sub>–ОН, этиловый спирт CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–ОН, пропиловый спирт CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–ОН и так далее.

Свойства спиртов обуславливаются свойствами гидроксильной группы –ОН. В частности, атом водорода гидроксильной группы может быть замещен металлом:



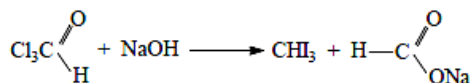
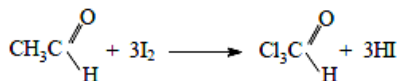
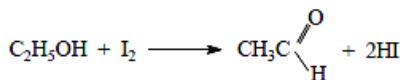
Атом водорода гидроксильной группы замещается на углеводородный радикал (образование простых эфиров):



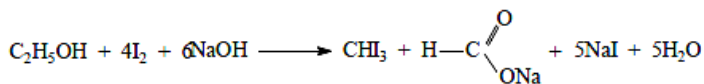
В молекулах спиртов могут содержаться две и три гидроксильные группы. Спирты, содержащие две гидроксильные группы, называются гликолями; простейший из них – этиленгликоль CH<sub>2</sub>ОН–CH<sub>2</sub>ОН; спирты, содержащие три гидрок-

сильные группы, называются глицеринами; простейший из них - обычный глицерин  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Чувствительной реакцией на этиловый спирт (хотя и недостаточно специфичной) является так называемая йодоформная проба: образование характерного желтого осадка йодоформа при действии на спирт йода и щелочи. При этом идут реакции:



или суммарно



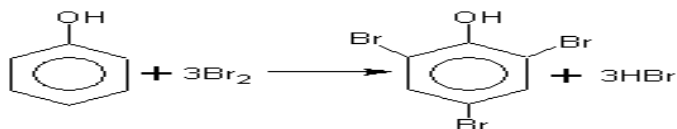
Таким способом удается установить наличие спирта в воде даже при концентрации 0,05 %.

Функциональной группой фенолов также является гидроксильная группа  $\text{OH}$ , но в фенолах она связана с углеродом бензольного кольца. Для большинства фенолов характерна интенсивная цветная реакция с хлорным железом, обусловленная образованием соединений  $\text{ROFeCl}_2$ , дающих окрашенные

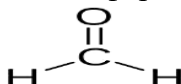
катионы  $\text{ROFe}^{2+}$ . Обычно возникает фиолетовая или синяя окраска, но для некоторых замещенных фенолов она может быть красной или зеленой.

Простейший из них - фенол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , для него характерна реакция замещения, протекающие по гидроксильной группе и по бензольному кольцу, при этом эти две части молекулы

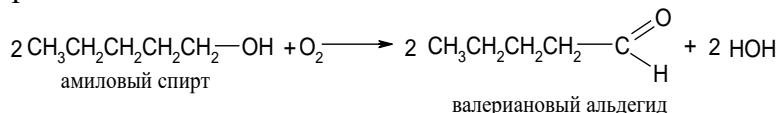
вливают друг на друга (взаимное влияние групп атомов) например:



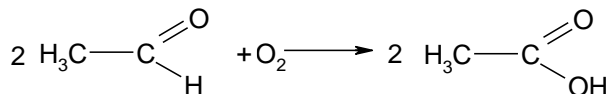
При окислении спиртов образуются альдегиды и кетоны. Оба эти класса соединений характеризуются содержанием в молекуле карбонильной группы  $>C=O$ . В альдегидах карбонильная группа одной валентностью связана с каким-либо радикалом, а другой - с атомом водорода. В кетонах карбонильная группа обеими валентностями связана с радикалами. Простейшим альдегидом является формальдегид:



Альдегиды получают при окислении первичных спиртов:

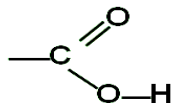


По химическим свойствам альдегиды являются восстановителями, которые окисляются в кислоты:

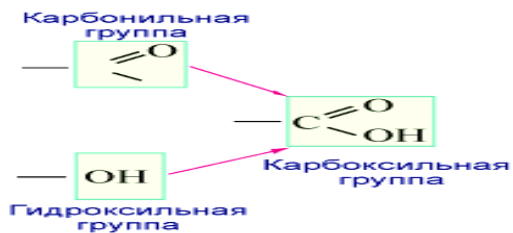


этаналь (уксусный альдегид) этановая кислота (уксусная кислота)

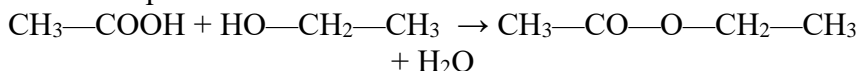
Функциональной группой кислот является карбоксильная группа:



Функциональные кислородсодержащие группы:



Характерными реакциями кислот являются замещение атома водорода карбоксильной группы катионом (образование солей карбоновых кислот) и этерификация при взаимодействии со спиртом:



этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)

Растворимость алифатических спиртов в воде зависит от длины углеводородного радикала, к которому присоединена гидроксильная группа: чем длиннее цепь, тем ниже растворимость. Увеличение числа гидроксильных групп увеличивает растворимость спиртов. Кислотные свойства спиртов определяются способностью к отщеплению атома водорода гидроксильной группы. Алифатические спирты являются более слабыми кислотами, чем вода, фенолы же (за счет влияния ароматического кольца) – более сильными.

Химические свойства спиртов связаны с разрывом связи O—H в гидроксильной группе, а также с замещением или отщеплением гидроксильной группы. Для фенолов характерны реакции, как по гидроксильной группе, так и по ароматическому кольцу. При этом гидроксильная группа, повышая электронную плотность в ароматическом кольце, облегчает протекание реакций электрофильного замещения и обеспечивает замещение в *орто*- и *пара*-положения относительно OH-группы. Некоторые реакции спиртов и фенолов приведены на схеме (рис. 7.2):

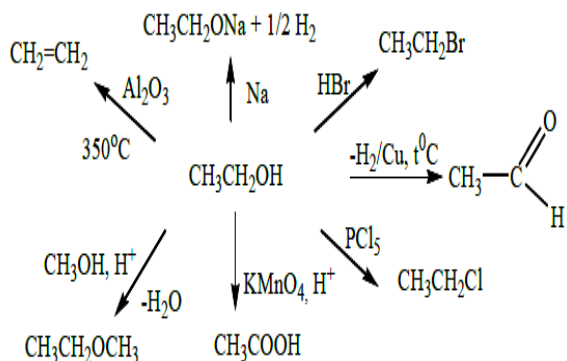


Рис. 7.2. Схема взаимодействия одноатомных алифатических спиртов

По числу гидроксильных групп спирты делятся на одно-, двух- и трехатомные (двух и трехатомные спирты называются многоатомными). Одноатомные спирты называются алкоголями (соли - алкоголяты), двухатомные - гликолями (соли – гликоляты), трехатомные – глицеринами (соли – глицераты). К фенолам относятся производные ароматических углеводов, в молекулах которых гидроксильные группы ( $\text{OH}^-$ ) связаны с бензольным ядром (кольцом). Фенолы бывают одно-, двух- и трехатомные (по количеству гидроксильных групп). Двух- и трехатомные фенолы называются многоатомными.

Альдегиды (номенклатура альдегидов) называют по тем кислотам, в которые они превращаются при окислении. Так, муравьиный альдегид окисляется в муравьиную кислоту (метаналь – метановая кислота), уксусный альдегид окисляется в уксусную кислоту (этаналь – этановая кислота) и тому подобное. Кислоты делятся на одно-, двух- и трехосновные – по числу карбоксильных групп (двух- и трехосновные кислоты называются многоосновными), на предельные и непредельные – по структуре радикала.

## 7.2. Лабораторная работа № 7. Спирты

**Цель работы:** изучить некоторые физические и химические свойства предельных одноатомных, многоатомных и ароматических спиртов. Отметить качественные реакции на одноатомные, многоатомные спирты и фенолы.

### 7.2.1. Свойства предельных одноатомных спиртов. Этанол (этиловый спирт). Метанол (метиловый спирт)

#### *Опыт № 1. Удельный вес спирта и изменение объема при смешении с водой*

##### **Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый (подкрашенный)....	20 мл	Цилиндр (50 мл)	1
Вода дистиллированная...	20 мл		

В цилиндр наливают 20 мл воды и вливают осторожно по стенке 20 мл подкрашенного спирта. Спирт располагается слоем сверху. Стеклографом отмечают верхний уровень жидкости. Цилиндр закрывают и взбалтывают жидкость. Отмечают верхний уровень жидкости после смешения спирта с водой. При смешении происходит уменьшение объема и разогревание, следовательно, растворение не является чисто физическим процессом. Определите, как изменился объем жидкости? К каким эффектам (экзо- или эндотермическим) относится процесс растворения спирта в воде? Является ли он только физическим? Объясните явление.

#### *Опыт № 2. Обнаружение воды в спирте*

##### **Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый (безводный) ...	1-3 мл	Пробирки..... Фарфоровая чашка или тигель	3
Спирт этиловый (ректификат) .....	1-3 мл	Медная	1
Спирт этиловый (разбавленный). Сульфат меди	1-3 мл	проволока....	

обезвоженный.. 1,5-2 г

В фарфоровой чашке или тигле нагревают на пламени горелки 1,5–2 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , перемешивая соль медной проволочкой, до полного исчезновения голубой окраски соли и прекращения выделения паров воды. Дают остыть полученному белому порошку, пересыпают его в сухую пробирку и добавляют 1-3 мл этилового спирта.

Безводный спирт, ректификат и спирт, разбавленный водой, наливают в демонстрационные пробирки, прибавляют небольшие количества обезвоженного медного купороса ( $\text{CuSO}_4$ ). Содержимое пробирок взбалтывают. В первой пробирке соль не синее (нет воды для образования кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), во второй синее постепенно, в третьей происходит быстрое посинение соли. В случае наличия воды кристаллы  $\text{CuSO}_4$  окрашиваются в синий цвет в результате образования кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Напишите уравнения процессов. Сравните скорость изменения окраски и сделайте вывод о содержании воды в каждой из пробирок.

***Опыт № 3. Обнаружение высших спиртов (сивушного масла) в спирте***

**Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый (96,6 %)	1 мл	Пробирки .....	2
		Стеклопалочка	2
Спирт этиловый (ректификат)	1 мл		
Вода дистиллированная	4 мл		

Для обнаружения высших спиртов используют их нерастворимость в воде. В две пробирки наливают по 1 мл спирта-сырца и ректификата. К тому и другому приливают двойное количество воды и перемешивают стеклянной палочкой. После перемешивания раствор спирта, содержащий сивушное масло, мутнеет вследствие образования эмульсии нерастворимых гомологов. При этом запах «сивухи» значительно усили-

вается. Раствор ректификата остается прозрачным.

#### ***Опыт № 4. Отношение спиртов к индикаторам***

##### **Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый...	1 капля	Пробирки.....	3
Спирт бутиловый.....	1 капля	Пипетки.....	5
Спирт амиловый..	1 капля		
Индикаторная бумага.....			
Лакмус.....	1-2 капли		
Фенолфталеин.....	1-2 капли		

На индикаторную универсальную бумагу, предварительно смоченную дистиллированной водой, наносят по одной капле этилового, бутилового и амилового спирта, и определить рН раствора. В сухую пробирку наливают 1 мл этанола. По каплям добавляют к спирту 1 мл воды. Раствор этанола разделяют на две пробирки и добавляют в первую 1–2 капли раствора лакмуса, во вторую – столько же раствора фенолфталеина.

#### ***Опыт № 5. Растворимость спиртов в воде и их кислотный характер***

##### **Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый.....	1 мл	Пробирки	4
Спирт амиловый или изоамиловый....	1 мл		
Спирт пропиловый.....	1 мл		
Спирт бутиловый.....	1 мл		
Вода дистиллированная	1-2 мл		
Фенолфталеин.....	1-2 капли		
Лакмус.....	1-2 капли		

В сухую пробирку наливают 1 мл этанола. По каплям добавляют к спирту 1 мл воды. Раствор этанола разделяют на две пробирки и добавляют в первую 1-2 капли раствора лакмуса, во вторую – столько же раствора фенолфталеина.

Опыт повторяют с другими имеющимися спиртами. Пробирки хорошо встряхивают. Отмечают, что этиловый и пропиловый спирты прекрасно растворяются в воде, бутиловый спирт растворяется плохо, а при растворении амилового спирта образуется эмульсия, которая быстро расслаивается. При этом амиловый (изоамиловый) спирт, подобно маслу, всплывает на поверхность воды. Отсюда и возникло название «сивушное масло», под которым понимают смесь высокомолекулярных одноатомных спиртов, в том числе и изоамилового спирта. Высшие спирты могут образовываться при спиртовом брожении, поэтому при разбавлении водой плохо очищенного от сивушного масла этилового спирта происходит помутнение раствора. Объясните, почему выше перечисленные спирты по-разному растворяются в воде.

### ***Опыт № 6. Концентрирование раствора спирта***

#### **Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый...	1 мл	Пробирки.....	4
Вода		Пипетка.....	1
дистиллированная	1 мл	Фарфоровая	
Поташ $K_2CO_3$ .....		чашка.....	1

Пользуясь свойством некоторых солей давать кристаллогидраты с водой и нерастворимостью их в спирте (например, поташа  $K_2CO_3$ ), можно в значительной степени выделить спирт из раствора. К водному раствору, содержащему примерно поровну спирта и воды, прибавляют сухой карбонат калия до тех пор, пока он не перестанет растворяться и жидкость не расслоится. Внизу образуется слой водного раствора поташа, сверху - крепкий раствор спирта. Берут пипеткой немного спирта из верхнего слоя и поджигают в фарфоровой чашке. В отличие от исходного раствора спирт после высаливания

легко загорается. Опишите данное явление.

### **Опыт № 7. Спирт — растворитель**

#### **Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый.....	5 мл	Пробирки.....	4
Вода дистиллированная..	5 мл	Цилиндр на 50 мл.....	1
Смола.....	2-3 г	Стаканчик на 100 мл.....	1
Йод кристаллический..	0,5 г	Вата.....	1
Йодид калия.....	0,5 г	Деревянная поверхность	

**А. Приготовление лака.** Наливают в пробирку 1/4 ее объема спирта и растворяют в нем 2-3 г смолы (имеющейся в наличии). Для быстрого растворения пробирку можно подогреть в стаканчике с горячей водой. Получившийся лак можно подкрасить какой-нибудь краской. С помощью ватки слой лака наносят на гладкую поверхность дерева.

**Б. Приготовление йодной тинктуры.** В две пробирки помещают равные количества измельченного йода; в одну пробирку приливают воду, а в другую столько же спирта. Наблюдается быстрое растворение йода в спирте и плохая растворимость его в воде. В пробирку с йодом и водой бросают несколько кристалликов иодида калия и смесь встряхивают. Наблюдается растворение йода.

### **Опыт № 8. Горение спирта**

#### **Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый.....	10 мл	Фарфоровая чашка.....	2
Вода дистиллированная..		Часовое стекло.....	2
Оксид хрома (VI)...	1 мл	Металлическая пластинка.....	1
Перманганат калия..	0,5 г		
Серная кислота концентрированная.	0,5 г		
	1-2 мл		

Спирт воспламеняется не только при поджигании, но и при действии ряда энергичных окислителей. Горение спирта выражается уравнением:



1. Спирт, налитый в фарфоровую чашку, поджигают лунчиком; он горит бледно-голубым пламенем. Тушат пламя, покрывая чашку стеклом.

2. На металлическую пластинку помещают кристаллы оксида хрома (VI)  $\text{CrO}_3$  и с небольшой высоты опускают на них из пипетки несколько капель спирта. Спирт вспыхивает. При этом оксид хрома (VI) превращается в зеленый оксид хрома (III).

3. На фарфоровой пластинке к небольшому количеству измельченного перманганата калия добавляют концентрированную серную кислоту столько, чтобы получилась густая каша. На образовавшийся оксид марганца (VII) капают несколько капель спирта. Спирт вспыхивает.

### ***Опыт № 9. Обнаружение спирта в вине или пиве***

#### **Реактивы и оборудование:**

Пиво или вино.	50-100 мл	Круглодонная колба.....	2
		Вертикальная стеклянная трубка.....	2
		Спиртовка.....	1

В круглодонную колбу наливают 50-100 мл пива или вина, колбу закрывают пробкой с вертикальной стеклянной трубкой. Нагревают колбу до кипения и через некоторое время поджигают пары спирта у верхнего конца трубки.

Пиво предварительно должно быть хорошо взболтано для удаления углекислого газа, иначе при нагревании будет происходить сильное вспенивание.

## *Опыт № 10. Получение этилового спирта брожением сахара*

### **Реактивы и оборудование:**

Сахар	или	20 г	Плоскодонная	1
глюкоза.....			колба.....	
Вода			Отводная	
дистиллированная			трубка	с
Пивные дрожжи...	100		пробкой.....	1
Насыщенный	мл		U-образная	
раствор $\text{CaCO}_3$	3-4 г		трубка.....	1
или $\text{BaCO}_3$ .....			Хлоркальцевая	
Натронная известь			трубка.....	1
			Холодильник...	1

В плоскодонную колбу (рис. 7.3) наливают раствор 20 г обычного сахара или глюкозы в 100 г воды. Туда же вносят 3-4 г растертых с водой дрожжей (хорошо взять пивные дрожжи). Колбу закрывают пробкой с отводной трубкой, соединенной в свою очередь с U-образной трубкой, содержащей прозрачную (свежепрофильтрованную) известковую или баритовую воду. Ко второму колену U-образной трубки присоединяют хлоркальцевую трубку с натронной известью. Колбу подогревают на водяной бане до 30-35 °С. Начинается процесс брожения, о котором судят по выделению пузырьков газа и помутнению раствора в U-образной трубке, что констатирует лишь образование углекислого газа при брожении. Чтобы в растворе образовалось заметное количество спирта, прибор оставляют до следующего занятия в теплом месте (например, вблизи батареи отопления или печки). Перегрев отрицательно сказывается на процессе брожения, поэтому не следует допускать повышения температуры выше указанной. На следующем занятии к колбе присоединяют холодильник и отгоняют небольшое количество жидкости. В дистилляте доказывают наличие спирта иодоформной реакцией. U-образную трубку промывают раствором соляной кислоты от осадка карбоната

кальция.

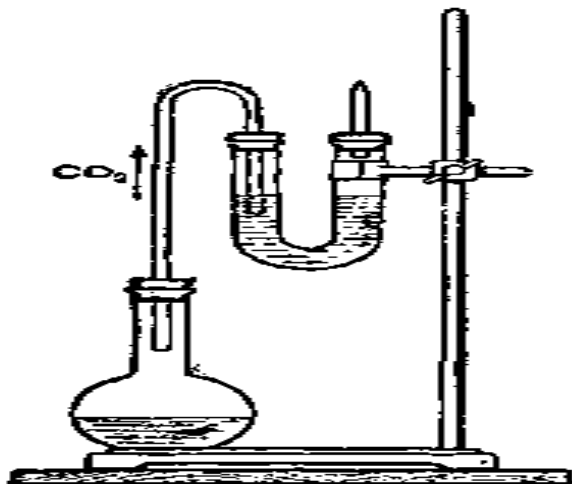


Рис. 7.3. Установка для изучения брожения сахара

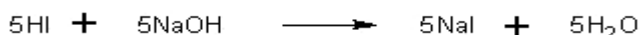
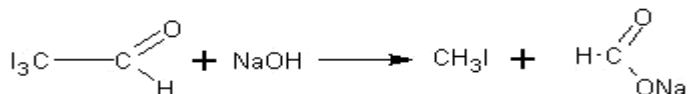
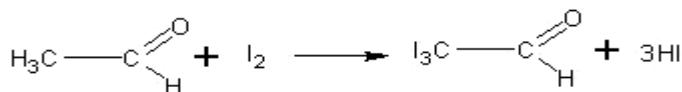
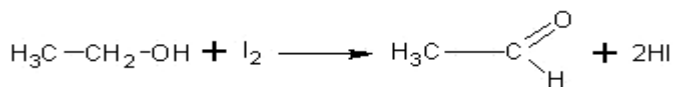
### **Опыт № 11. Качественная реакция на спирт.**

#### **Йодоформная проба**

#### **Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый.....	5 мл	Пробирки.....	4
Вода дистиллированная	5 мл	Цилиндр на 50 мл.....	1
Йод кристаллический.	0,5 г	Спиртовка....	1
Йодид калия.....	0,5 г	Пробиркодержатель.....	1
Поташ $K_2CO_3$ .....	15 г	Водяная баня	

Чувствительной реакцией на этиловый спирт (хотя и недостаточно специфичной) является так называемая йодоформная проба: образование характерного желтого осадка йодоформа при действии на спирт йода и щелочи. При этом последовательно протекают следующие реакции:



или суммарно:



Таким способом удается установить наличие спирта в воде даже при концентрации 0,05 %.

1. В пробирку с исследуемой жидкостью бросают очень немного (1-2 кристаллика) истолченного йода или приливают 1-2 мл раствора его в иодиде калия. Смесь нагревают и приливают понемногу раствор гидроксида натрия до обесцвечивания избытка йода. При охлаждении выпадают кристаллы йодоформа.

При малой концентрации спирта ясно ощущается лишь запах йодоформа, а кристаллы образуются после более или менее длительного стояния (например, на следующий день).

2. Когда подобный опыт нужно поставить не с целью качественного определения спирта, а для получения значительных количеств йодоформа, его видоизменяют следующим образом. В колбу наливают 20 мл спирта, 80 мл воды, добавляют 15 г поташа и столько же растертого йода. Смесь взбалтывают и нагревают на водяной бане до исчезновения окраски йода. После того как начнут выпадать кристаллы, колбу оставляют стоять до охлаждения, после чего отделяют кристаллы и промывают их декантацией, стараясь быстрее закончить работу вследствие неприятного запаха йодоформа.

**Опыт № 12. Взаимодействие этилового спирта с натрием.  
Образование и гидролиз алкоголята**

**Реактивы и оборудование:**

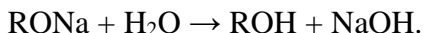
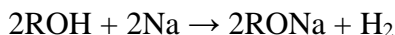
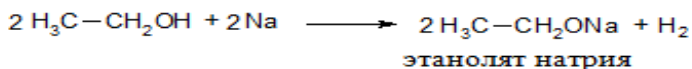
Спирт этиловый (ректификат) .....	1-2 мл	Пробирки .....	2
Натрий металлический..	0,5 г	Пинцет.....	1
Вода дистиллированная		Спиртовка.....	1
Фенолфталеин.....	1-2 капли	Пробиркодержатель....	1
		Стеклянная трубка с пробкой.....	1
		Индикаторная бумага.....	1

Реакция спирта с натрием - это первый опыт, показывающий резкое отличие химических свойств спирта от свойств предельных углеводородов.

В пробирку с 1-2 мл безводного спирта осторожно погружают 1 кусочек чистого металлического натрия размером с горошину, очищенный и высушенный фильтровальной бумагой. Пробирку закрывают пробкой с маленькой стеклянной трубочкой, конец которой оттянут. Наблюдают выделение газа. Для предотвращения разогревания смеси, и вскипание спирта охлаждают пробирку в стакане с холодной водой. Когда газ станет выделяться спокойно, подносят к отверстию пробирки горящую лучину. Выждав некоторое время, пока будет вытеснен из пробирки воздух, поджигают выделяющийся газ - водород. Выделяющийся водород образует с воздухом смесь, вспыхивающую с характерным резким звуком.

При охлаждении выпадает осадок алкоголята натрия или этилат. Жидкость постепенно густеет, натрий покрывается слоем твердого алкоголята и, реакция замедляется настолько, что для ее ускорения требуется слегка нагревать пробирку. Если натрий прореагировал не полностью, то добавляют избыток спирта, доводя реакцию до конца. Полученный концентрированный раствор алкоголята при охлаждении кристаллизуется. Добавляют в пробирку 5 мл воды и 1-2 капли раствора фенолфталеина. Отмечают реакцию среды

полученного раствора, определите рН раствора и изменение окраски:



### *Опыт № 13. Качественные реакции на спирты*

#### **Реактивы и оборудование:**

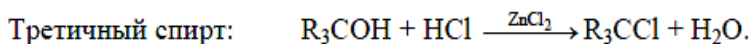
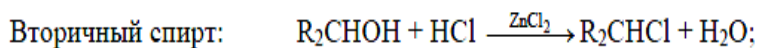
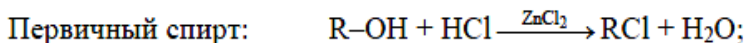
Спирт		Пробирки .....	5
этиловый.....	1 мл	Стакан на 100-	
Спирт		150 мл.....	1
изопропиловый.....	1 мл	Секундомер.....	1
Спирт третичный		Спиртовка.....	1
бутиловый.....	1 мл	Пробиркодержат	
Спирт		ель.....	1
бензиловый.....	1 мл		
Спирт аллиловый...	1 мл		
Реактив Лукаса (16 г			
безводного хлорида			
цинка $\text{ZnCl}_2$ в 10 мл			
концентрированной			
соляной кислоты)...	0,5 мл		
Соляная кислота кон-			
центрированная.....	0,5 мл		
Сероуглерод.....	0,5-1 г		
Гидроксид натрия			
твердый .....	0,5-1 г		
Гексанитрат (IV)			
церам аммония.....	1-2 мл		

#### **1. Проба Лукаса (обнаружение первичного, вторичного и третичного спиртов).**

В три сухие пробирки, содержащие по 0,5 мл реактива Лукаса прибавьте 0,5-1 мл исследуемого спирта, энергично

встряхните и оставьте в стакане с водой при 30 °С на 1-2 мин. В пробирке с первичным спиртом раствор остаётся прозрачным, в пробирке с вторичным спиртом происходит помутнение жидкости, а если спирт третичный - на дне образуется масляный слой алкилгалогенида (различная подвижность гидроксигруппы спирта). Сделайте выводы. Третичные спирты взаимодействуют с реактивом Лукаса с большей скоростью, давая нерастворимые галогеналкилы; первичные спирты реагируют только при продолжительном нагревании или стоянии, вторичные занимают промежуточное положение.

**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:



**Примечание.** Различить третичные и вторичные спирты можно пробой с концентрированной соляной кислотой без хлорида цинка. В этих условиях третичные спирты реагируют в течение 3-5 минут, вторичные не реагируют.

## **2. Ксантогеновая реакция.**

Спирт смешивают с сероуглеродом и вносят небольшой кусочек гидроксида калия. Смесь немного подогревают и добавляют раствор сульфата меди (II). Возникает коричневая окраска, которая обусловлена присутствием ксантогената меди (I). В случае отрицательной реакции на спирт образуется осадок гидроксида меди (II) голубого цвета:



рового предмета образуется копоть, что свидетельствует о горении органического вещества. Хлорметан горит характерным зеленым пламенем, газ можно также поджечь у отводной трубки. Хлорметан не следует выпускать в лабораторию, так как он ядовит.

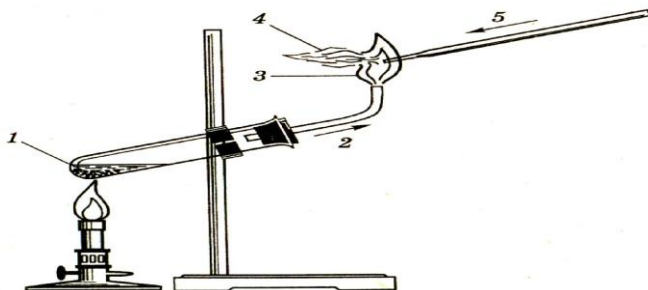
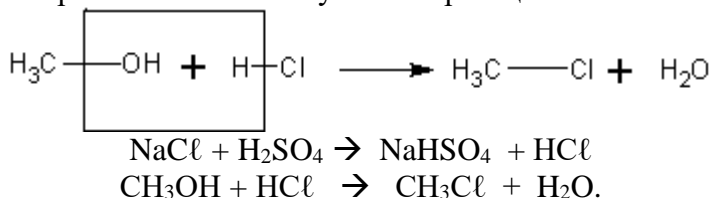
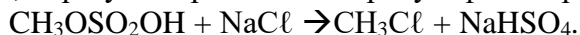


Рис. 7.4. Установка для получения хлорметана. Полное сгорание газа. Обозначение: 1-смесь исходных веществ; 2-газ; 3-светящееся пламя газа; 4-бесцветное пламя газа; 5-продуваемый воздух

Хлорметан можно получить по реакции:



На самом деле реакция идет через образование метилсерной кислоты  $\text{CH}_3\text{-O-SO}_2\text{OH}$ , которая затем реагирует с хлоридом натрия, образуя хлорметан и гидросульфат натрия:



### **Опыт № 15. Сравнение свойств одноатомных спиртов**

#### **Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый.....	3 мл	Пробирки .....	5
Спирт пропиловый		Тигли или фарфо-	
или изопропиловый...	2 мл	ровые чашки.....	5

Спирт бутиловый или изобутиловый....	2 мл	Тигельные щипцы...	1
Спирт амиловый или изоамиловый.....	2 мл	Стекло- пластинки.....	5
Вода, подкрашенная перманганатом калия и бихроматом калия	5	Секундомер.....	1
%-ный раствор .....	5 мл	Стаканчики на 50 мл .....	5
Металлический натрий.....		Пинцет.....	1

Обладая сходными химическими свойствами и составляя один гомологический ряд, предельные одноатомные спирты различаются по физическим свойствам и характеру горения. Это может быть легко показано на опытах.

1. В семь одинаковых пробирок наливают по 1 мл воды, подкрашенной перманганатом калия  $KMnO_4$  или бихроматом калия  $K_2CrO_4$ , и добавляют по 1 мл имеющихся спиртов: этиловый, пропиловый (изопропиловый), бутиловый (изобутиловый), амиловый (изоамиловый). Энергично встряхивают содержимое пробирок и дают жидкостям отстояться. Наблюдают, что этанол, пропанол-1, пропанол-2, растворились в воде полностью, бутанол растворяется частично, а другие не растворяются.

2. В небольшие тигли или фарфоровые чашечки наливают спирты в той же последовательности и поджигают. Как изменяется характер пламени с увеличением молекулярного веса, содержания углерода и гидроксильных групп в спиртах? Наблюдают, что с увеличением молекулярного веса и содержания углерода в спиртах светимость пламени возрастает; высшие спирты горят коптящим пламенем. Тушат пламя, покрывая тигли крышками или стеклянными пластинками.

3. В пробирки или химические стаканчики наливают одинаковые количества различных спиртов и помещают небольшие кусочки металлического натрия. Сравнивают скорость выделения водорода в этих случаях, отмечая время начала

реакции по секундомеру.

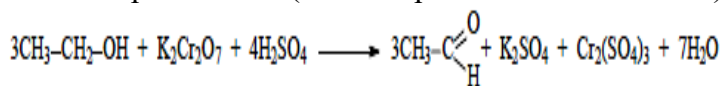
### **Опыт № 16. Окисление этилового и изоамилового спирта**

#### **Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый.....	0,5-1 мл	Пробирки.	5
Спирт амиловый или изо-амиловый.....	0,5-1 мл	Спиртовка.	1
Бихромат калия (5 %-ный водный раствор).....	2 мл	Пробирко держатель	1
Перманганат калия (2 Н водный раствор).....	0,5 мл	...	
Серная кислота концентрированная и разбавленная (5 %-ный водный раствор)....	5-10 капель		
Фуксинсернистая кислота (5 %-ный водный раствор)	5 капель		

#### **1. Окисление этилового спирта**

**А. Окисление хромовой смесью.** Смешивают в пробирке 2 мл раствора бихромата калия, 1 мл разбавленной серной кислоты и 0,5 мл этилового спирта и осторожно нагревают смесь. Полученный оранжевый раствор нагрейте над пламенем спиртовки до начала изменения окраски. Через несколько секунд раствор становится синевато-зеленым (цвет образующегося сульфата хрома (III)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Течение реакции окисления обнаруживается по изменению окраски раствора, а образование ацетальдегида - по его характерному запаху. Внесите 5-10 капель полученного раствора в другую пробирку с 5 каплями фуксинсернистой кислотой. **Фуксинсернистую кислоту готовят, пропуская оксид серы (IV) через 0,1 %-ный раствор фуксина до обесцвечивания.** Появляется розово-фиолетовое окрашивание (цветная реакция на альдегиды):





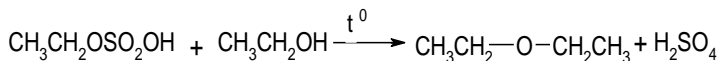
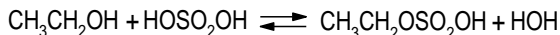
## Опыт № 17. Этерификация

### Реактивы и оборудование:

Спирт этиловый .....	1 мл	Пробирки .....	3
Спирт амиловый или изоамиловый.....	2 мл	Спиртовка.....	1
Серная кислота концентрированная.....	1 мл	Пробиркодержатель	
Ледяная уксусная кислота.....	2 мл	.....	1
		Кипелки.....	2-3
		Пипетка.....	2
		Стакан на 100 мл....	1

### 1. Образование простых эфиров

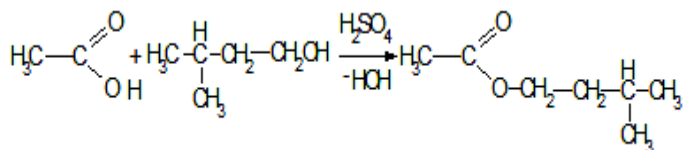
Смешивают в сухой пробирке 1 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. Сильно разогревшуюся смесь осторожно нагревают до кипения, до образования бурого раствора. При этом не обнаруживается ни образования горючих паров, ни появления запаха эфира. Удалив нагретую пробирку от горелки, очень осторожно приливают к смеси еще 0,5 мл этилового спирта, при этом сразу же появляется запах эфира:



Спирты в присутствии водоотнимающего средства образуют простые эфиры.

### 2. Образование сложных эфиров

В сухую пробирку наливают 2 мл ледяной уксусной кислоты, 2 мл изоамилового спирта и 3 капли концентрированной серной кислоты, встряхивают ее и осторожно нагревают. Затем пробирку охлаждают и добавляют в нее 2-3 мл холодной дистиллированной воды, образовавшийся изоамилацетат всплывает на поверхность, при этом ощущается запах грушевой эссенции, образуется изоамиловый эфир уксусной кислоты или изоамилацетат (можно вылить в стакан с водой):



**Опыт № 18. Дегидратация этилового спирта**  
**Реактивы и оборудование:**

Спирт этиловый.....	1-2 мл	Пробирки .....	3
Серная кислота кон-		Спиртовка.....	1
центрированная....	0,5 мл	Пробиркодержатель...	1
Оксид алюминия.....	0,2 г	Кипелки.....	2-3
Перманганат калия		Стаканчик на 50 мл...	1
(2 %-ный водный			
раствор).....			

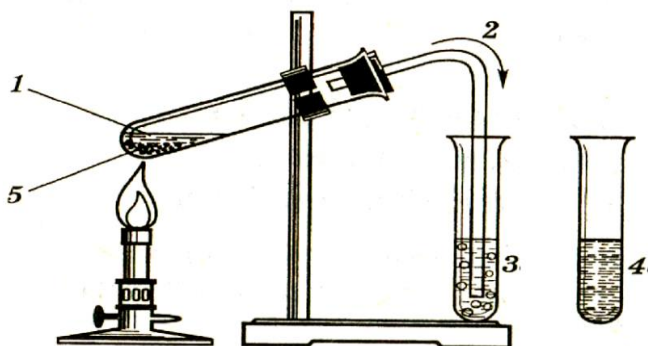


Рис. 7.5. Получение газообразных продуктов. Обозначение:  
 1-смесь исходных веществ; 2-газ; 3-пробирка с бромной  
 водой; 4-пробирка с раствором перманганата калия; 5-кипелки

В пробирку поместите 0,5 мл концентрированной серной кислоты, 1-2 мл этанола и 0,2 г оксида алюминия. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и конец трубки опустите во 2-ю пробирку с раствором перманганата калия (2 %-ного водного раствора) или с раствором бромной воды. Продолжайте нагревать и обратите внимание на изменения, происходящие во 2-ой пробирке. Установка приведена на рис.

7.5. Затем удалите 2-ую пробирку и подожгите у конца газотводной трубки выделяющийся газ (горит светящимся пламенем). Объясните наблюдаемое явление.

### **7.2.2. Свойства многоатомных спиртов. Двухатомный спирт - этиленгликоль. Трехатомный спирт – глицерин**

#### ***Опыт № 1. Растворимость глицерина в воде***

##### **Реактивы и оборудование:**

Глицерин.....	5-7 мл	Пробирки .....	1
Подкрашенная		Стаканчик на 50	
фуксином вода....		мл.....	1

В пробирку наливают 5-7 мл глицерина и сверху по стенке прибавляют такой же объем подкрашенной (например, фуксином) воды. При встряхивании жидкость становится однородной и окрашивается равномерно.

#### ***Опыт № 2. Понижение точки замерзания водных растворов глицерина***

##### **Реактивы и оборудование:**

Глицерин.....	5-7 мл	Стаканчик на 50	
Растворы глицерина		мл.....	7
водные 5 %, 10 %, 15		Термометр.....	1
%, 20 %, 50 %-ные ....	10 мл		

Водные растворы глицерина (и этиленгликоля) применяются в качестве незамерзающих жидкостей для охлаждения моторов автомашин и самолетов.

1. Пробирку с полученным в предыдущем опыте водным раствором глицерина помещают в охлаждающую смесь (лед с поваренной солью). Одновременно в смесь помещают пробирку с водой. Через несколько минут убеждаются в том, что вода в пробирке замерзла, раствор же глицерина остался жидким.

2. Студенты могут провести исследование, и определить: при каком процентном содержании глицерина в воде раствор перестает замерзать на улице в зимнее время.

Для этого готовят растворы следующих концентраций:

5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 50 %-ные растворы и не разбавленный глицерин - выставляют их на улицу зимний день. Отмечают температуру воздуха и устанавливают, начиная с какой концентрации растворы глицерина при данной температуре не замерзают. *Постройте график зависимости температуры замерзания глицерина от его концентрации.*

### **Опыт № 3. Гигроскопичность глицерина**

#### **Реактивы и оборудование:**

Глицерин.....	5 мл	Фильтровальная	
Дистиллированная		бумага.....	
вода.....		Пипетки.....	2

Свойство глицерина поглощать влагу и тем самым увлажнять предметы используется, например, для смягчения кожи. На лист фильтровальной бумаги наносят несколько капель глицерина. На другой лист наносят столько же капель воды. К концу урока убеждаются, что бумага с водой высохла, а бумага с глицерином стала еще более влажной.

### **Опыт № 4. Горение глицерина**

#### **Реактивы и оборудование:**

Глицерин.....	3-5 мл	Пробирка.....	1
		Фарфоровая чашка	
		или тигель.....	1
		Спиртовка.....	1
		Пробиркодержатель	1

Демонстрация этого опыта важна тем, что позволяет устранить встречающееся неверное представление, будто с увеличением числа атомов углерода в молекуле органического вещества непременно возрастает светимость пламени. Это заключение появляется из сопоставления горения метана и этилена. Глицерин содержит три атома углерода в молекуле и, тем не менее, горит почти бесцветным пламенем, так как он богат кислородом и в процентном отношении содержит углерода меньше, чем этилен. В пробирке или в тигельке наг-

ревают до кипения 3-5 мл глицерина и поджигают выделяющиеся пары. Они горят почти бесцветным пламенем. Может оказаться, что глицерин сразу не загорается из-за присутствия в нем воды; в таком случае он должен быть предварительно обезвожен интенсивным нагреванием.

*Перед тем как поджечь глицерин, его нагревают до кипения и поджигают выделяющиеся пары.*

### **Опыт № 5. Реакция глицерина с натрием**

#### **Реактивы и оборудование:**

Глицерин.....	1-2 мл	Пробирки .....	2
Натрий		Пинцет.....	1
металлический.....	0,5 г	Спиртовка.....	1
Вода		Пробиркодержатель.	1
дистиллированная		Стеклянная трубка	
Фенолфталеин.....	1-2	с пробкой.....	1
	капли	Индикаторная бумага	

Опыт демонстрирует общность свойств глицерина со спиртами. В пробирку с 1-2 мл глицерина бросают очищенный кусочек натрия величиной с горошину. Пробирку слегка подогревают. Реакция идет вначале медленно, затем все более энергично. Поджигают выделяющийся водород (рис. 5.6). Обычно под конец происходит обугливание глицерина. Напишите уравнения соответствующих реакций.

### **Опыт № 6. Комплексообразование многоатомных спиртов**

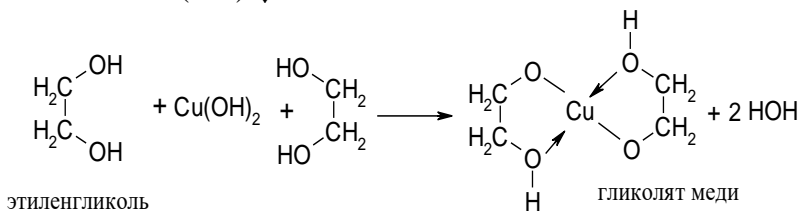
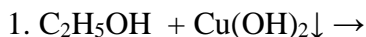
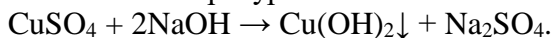
#### **Реактивы и оборудование:**

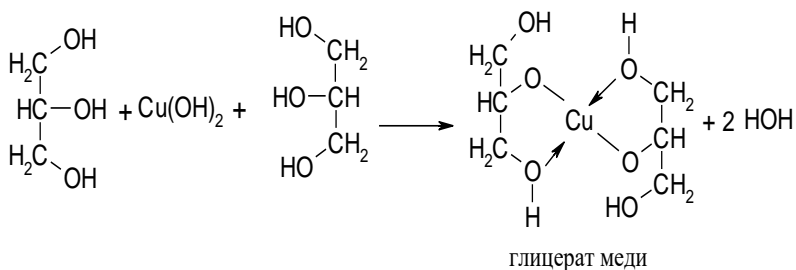
Этиловый		Пробирки .....	7
спирт.....	0,5-1 мл	Спиртовка.....	1
Этиленгликоль.....	0,5-1 мл	Пробиркодержатель	
Глицерин.....	0,5-1 мл	.....	1
Сульфат меди (3 %-ный водный раствор).....	1 мл	Пипетки.....	3
Гидроксид натрия			

(2 Н раствор)..... 1 мл  
 Соляная кислота  
 (разбавленная 1:5).. 1 мл

В трех пробирках получают гидроксид меди, для этого в разбавленный раствор сульфата меди вводят раствор щелочи по 1 мл каждого раствора. Затем в пробирки добавляют по 0,5 мл спирта: глицерина  $C_3H_8O_3$  (трехатомного), этиленгликоля  $C_2H_4O_2$  (двухатомного) и этилового  $C_2H_6O$  (одноатомного) спирта. Пробирки встряхивают и отмечают появление в некоторых из них характерной окраски жидкости. Сравнивают окраску растворов с окраской осадка гидроксида меди в контрольной пробирке.

Синий осадок гидроксида меди растворяется и появляется васильково-синее окрашивание вследствие образования комплексного соединения – глицерата меди в пробирке, содержащей глицерин. Цвет раствора при этом меняется от голубого цвета до темно-синей с фиолетовым оттенком окраски. Это подтверждает наличие нескольких гидроксильных групп, расположенных у соседних атомов углерода. Затем добавьте 1 мл 20 %-ного раствора  $HCl$  (избыток разбавленной соляной кислоты), окраска исчезает. Это качественная реакция на гликоли и полиолы. Напишите уравнение реакции. Реакции протекают при комнатной температуре:





Поместите в пробирку 1 мл раствора сульфата меди, 1 мл раствора щёлочи и взболтайте. Появляется голубой студенистый осадок гидроксида меди (II), который при нагревании до кипения разлагается, выделяя черный осадок оксида меди (II). Напишите уравнение реакции. Повторите опыт, но перед кипячением гидроксида меди (II) добавьте в пробирку 0,5 мл глицерина. При взбалтывании осадок растворяется и появляется тёмно-синее окрашивание образуемого глицерата меди. При кипячении глицерат меди не разлагается и окраска не изменяется. Гликоляты устойчивы в щелочной среде, но разлагаются на исходные соединения (соли меди и гликоли) в кислой среде.

С увеличением числа гидроксильных групп в молекуле вещества возрастает подвижность гидроксильных атомов водорода. В этих случаях атомы водорода могут замещаться не только щелочными металлами, но и металлами гидрооксидов.

**Реакция с гидроксидом меди (II) является качественной реакцией на многоатомные спирты.**

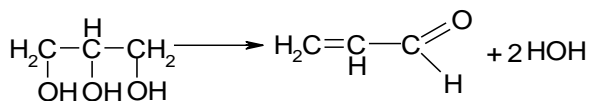
#### **Опыт № 7. Дегидратация глицерина**

##### **Реактивы и оборудование:**

Глицерин.....	1 мл	Пробирки .....	5
Гидросульфит		Спиртовка.....	1
натрия .....	1 г	Пробиркодержатель.....	1
		Пипетки.....	2

К 1 мл глицерина в сухой пробирке добавляют 1 г  $\text{NaHSO}_3$  гидросульфита натрия, смесь встряхивают и осторожно нагревают. Образование акролеина (непредельного альде-

гида) обнаруживают по появлению характерного, очень едкого запаха:



### 7.2.3. Свойства ароматических спиртов – фенолов

При работе с фенолом следует соблюдать осторожность. Попав на кожу, фенол оставляет долго не заживающие раны. На рис. 7.6 приведена схема химических взаимодействий характерных для ароматических спиртов.

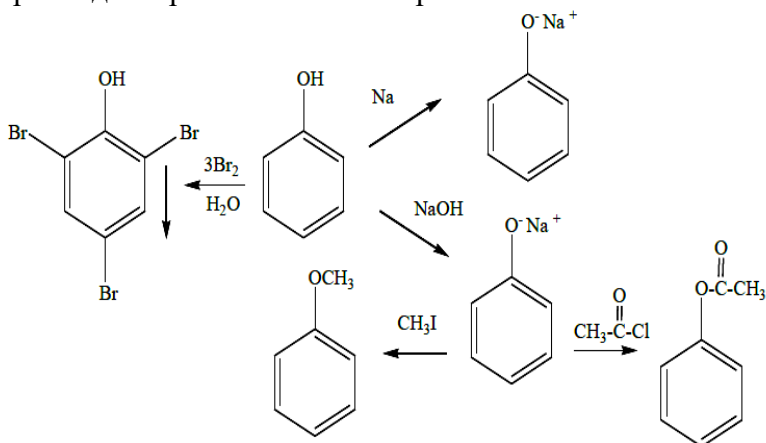


Рис. 7.6. Схема взаимодействий ароматических спиртов

### Опыт № 1. Фенол C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH и его свойства. Растворимость фенола в воде и щелочах. Образование и разложение фенолятов

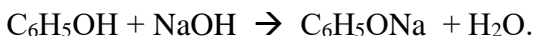
#### Реактивы и оборудование:

Фенол		Пробирки.....	3
кристаллический...	0,5 г	Пипетки.....	3
Дистиллированная		Пробка.....	1
вода.....	2-3 мл		
Раствор NaOH (10 %-			
ный раствор).....	0,5 мл		

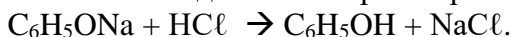
Раствор соляной  
 кислоты (10 % -ный  
 раствор)..... 0,5 мл  
 Раствор серной  
 кислоты (10 %-ный  
 раствор)..... 0,5 мл  
 Универсальная  
 индикаторная бумага..

В пробирку насыпьте 0,5 г кристаллического фенола и прилейте 2-3 мл воды. Пробирку закрывают пробкой и встряхивают. Убеждаются, что фенол не полностью растворился в воде и образовал непрозрачную эмульсию. Дают эмульсии отстояться, жидкость расслаивается: внизу образуется раствор воды в феноле, сверху - раствор фенола в воде.

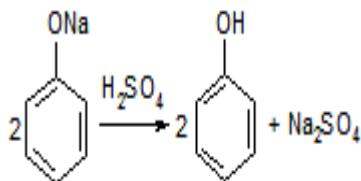
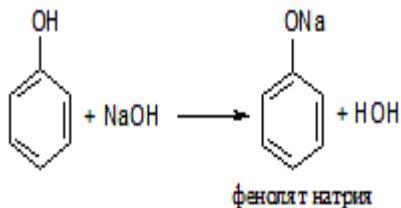
Содержимое пробирки снова взбалтывают и к эмульсии фенола прибавляют по каплям раствор щелочи NaOH или KOH при встряхивании пробирки, пока фенол полностью не растворится (избегать избытка щелочи!). Раствор становится прозрачным, так как образующийся фенолят натрия растворим в воде:



На какие свойства фенола она указывает? В этой реакции фенол проявляет кислотные свойства. Это подтверждается и тем, что при действии кислот (добавляют по каплям соляную кислоту) фенол снова выделяется из раствора:



К образовавшемуся раствору фенолята натрия или калия прилейте раствор серной кислоты. Из полученных прозрачных растворов при подкислении разбавленной серной кислотой выделяется в осадок исходное вещество. Наблюдайте появление муты и выпадение в осадок слабо растворимого в воде фенола. Напишите уравнение реакции между фенолятом натрия и кислотой.



Спирты со щелочью не реагируют, поэтому нерастворимые в воде спирты не растворяются и в щелочи.

**Опыт № 2. Фенол — слабая кислота**

**Реактивы и оборудование:**

Фенол		Пробирки..	2
кристаллический.....	0,5 г	Пипетки....	2
Дистиллированная	2-3 мл	Пробка...	1
вода.....			
Раствор гидроксида натрия (10	0,5 мл		
%-ный раствор).....			
Угольная кислота			
концентрированная.....	0,5 мл		

Для приблизительного определения силы кислоты достаточно установить, какими кислотами она может вытесняться из солей. Фенол слабее угольной кислоты, поэтому при действии угольной кислоты на фенолят натрия образуется фенол:



Раствор фенолята натрия получают, прибавляя раствор щелочи к эмульсии фенола. Далее в него пропускают углекислый газ из аппарата Киппа или добавляют угольную кислоту. Образуется муть вследствие выделения свободного фенола.

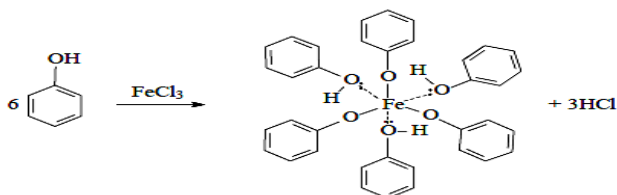
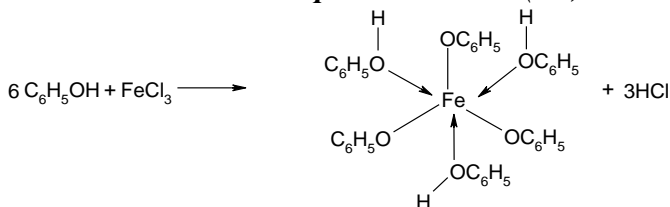
### Опыт № 3. Качественная реакция фенолов с хлорным железом

#### Реактивы и оборудование:

Раствор фенола (1 %-ный водный) .....	2-3 мл	Пробирки .....	2
Раствор хлорида железа (3 %-ный раствор).....	0,5 мл	Пипетки.....	2
		Пробка.....	1

В пробирку наливают 2-3 мл 1 %-ного раствора фенола (не эмульсии!) и добавляют 0,5 мл 3 %-ного раствора хлорида железа. Наблюдается появление характерного фиолетового окрашивания вследствие образования комплексного соединения фенолята железа. Окрашивание характерно также для многоатомных фенолов гидрохинона, пирогаллола.

*Характерной качественной реакцией на фенолы является взаимодействие с хлоридом железа (III):*



Обычно при этом раствор окрашивается в синий или фиолетовый цвет, но некоторые производные фенолов могут давать зеленое или красное окрашивание. Для фенолов эта реакция наиболее ярко проявляется в хлороформе, менее ярко в воде и слабо – в спирте. Енолы дают наиболее яркую окраску в спирте или другом органическом растворителе, чем в воде. Несколько кристаллов фенола (или другого исследуемого производного фенола) растворяют в 2 мл воды или

хлороформа, а затем добавляют 3-4 капли 2 %-ного раствора хлорида железа (III). В зависимости от исследуемого вещества, полученные комплексные соли имеют следующую окраску (прил. 3). Чувствительность теста повышается, если проводить реакцию в хлороформе в присутствии нескольких капель пиридина. Фенолы в этом случае дают комплексы, окрашенные в синий, фиолетовый, пурпурный, зеленый или красно-коричневый цвет. Данный тест не позволяет обнаружить пикриновую кислоту, фенол и нафтолсульфоокислоты, а также гидрохинон и 4-гидроксibenзойную кислоту.

***Опыт № 4. Дезинфицирующее действие фенола***  
**Реактивы и оборудование:**

Фенол		Фарфоровая	1
кристаллический.....	0,5 г	чашка.....	
Белок куриный.....	0,5 мл	Спиртовка.....	1
Раствор гидроксида натрия			
(10 %-ный раствор).....	0,5 мл		

Дезинфицирующее действие фенола основано на том, что он свертывает белок, чем прекращает жизнедеятельность бактерий. Это действие наблюдают, прибавляя к небольшому количеству раствора куриного яйца в пробирке расплавленный фенол и взбалтывая смесь. Этим же свойством фенола обуславливается появление белых пятен на коже рук при неосторожном обращении с ним.

***Опыт № 5. Качественная реакция фенолов с бромной водой. Бромирование фенола***

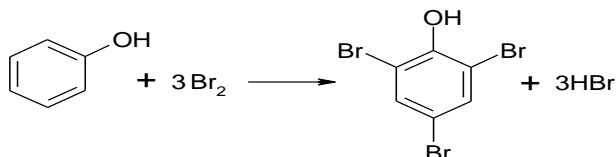
**Реактивы и оборудование:**

Раствор фенола (2 %-ный водный)	2 мл	Пробирки..	2
Раствор бромной воды насыщенный	5 мл	Пипетки...	2
водный раствор.. .. .		Пробка....	1
Раствор брома в четыреххлористом	0,5		
углероде.....	мл		
Индикаторная бумага			

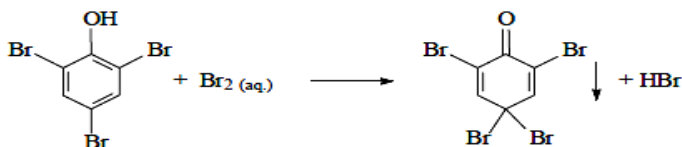
В пробирку наливают 2 мл 2 %-ного водного раствора фенола (не эмульсия) и приливают избыток бромной воды (~

5 мл). При встряхивании пробирки быстро образуется белый хлопьевидный осадок 2,4,6-трибромфенола.

Реакция идет по схеме:



Замещение только трех атомов водорода, из которых два находятся в орто- и один в параположении по отношению к гидроксильной группе OH, указывает на большую подвижность этих атомов по сравнению с остальными двумя атомами водорода. Большая в сравнении со спиртами подвижность гидроксильного атома водорода в молекуле фенола (реакция со щелочью) обусловлена влиянием на гидроксильную группу соединенного с ней бензольного кольца. Гидроксильная группа в свою очередь влияет на бензольное ядро, ослабляя в орто- и пара-положениях связи атомов водорода с атомами углерода, вследствие чего атомы водорода значительно легче, чем в бензоле, замещаются атомами брома. Бензол, как известно, не реагирует с бромной водой (реагирует с чистым бромом в присутствии железа), фенол же легко реагирует с бромной водой, сразу замещая на бром три атома водорода в своей молекуле. Можно использовать помимо водного раствора брома (0,5 мл) раствор брома в четыреххлористом углероде. **Данная реакция используется для обнаружения фенола.** При добавлении избытка бромной воды осадок становится желтым:



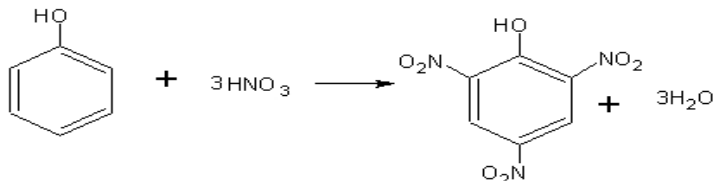
Какое вещество образуется в виде дыма? Что показывает индикатор? Назовите продукт, который образуется при действии избытка бромной воды на 2,4,6-трибромфенол.

## Опыт № 6. Нитрование фенола

### Реактивы и оборудование:

Фенол	0,5 г	Пробирки .....	2
кристаллический.....		Пипетки.....	1
Азотная кислота	3 мл	Фарфоровая чашка...	1
концентрированная.		Спиртовка.....	1
Вода дистиллированная	1 мл	Пробиркодержатель...	1

При нитровании фенола образуется тринитрофенолпикриновая кислота:



К 3 мл концентрированной азотной кислоты в пробирке приливают 1 мл (не больше) воды и в разбавленную, таким образом кислоту вносят по каплям 0,5 мл расплавленного фенола. Полученную смесь взбалтывают и нагревают до кипения. При последующем охлаждении образуются красивые желтые кристаллы пикриновой кислоты.

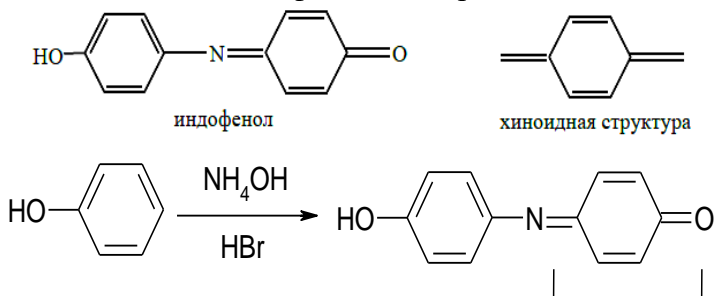
## Опыт № 7. Индофеноловая проба

### Реактивы и оборудование:

Раствор фенола (40 %-ный водный).....	1 мл	Пробирки ....	1
Гидроксид аммония 2 Н раствор.....	3 мл	Пипетки.....	2
Бромная вода насыщенная водный раствор.....	3 мл		

В пробку наливают 1 мл концентрированного раствора фенола и добавляют к нему 3 мл 2 Н  $\text{NH}_4\text{OH}$ , затем 3 мл насыщенного раствора бромной воды. Через несколько секунд появляется синее окрашивание за счет образования красящего вещества - индофенола. Окраска индофенола обусловлена на-

личием хиноидной группировки. Это чувствительная реакция на фенол называется индофенольная проба:

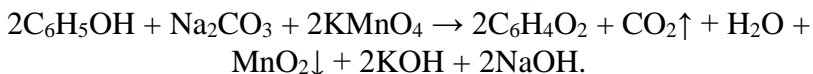
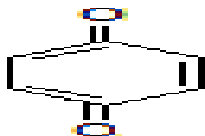


### Опыт № 8. Окисляемость фенола

#### Реактивы и оборудование:

Раствор фенола (1 %-ный водный) .....	0,5-1 мл	Пробирки .....	2
		Пипетки.....	2
Карбонат натрия раствор (1 %-ный водный).....	0,5-1 мл		
Перманганат калия (2 %-ный раствор)...	0,5 мл		

К 0,5-1 мл водного раствора фенола или нафтола добавляют равный объем раствора соды и по каплям прибавляют раствор перманганата калия при встряхивании. Появление синей окраски обусловлено возникновением в молекуле индофенола характерной хиноидной группировки (прил. 6). Отмечают изменение окраски раствора, вследствие образования п-хинона:



### Вопросы и задания

1. Напишите и назовите функциональные группы, характерные для различных классов органических соединений.

2. Качественные реакции на одноатомные и многоатомные спирты, фенолы.

Таблица 7.1

Варианты задания

Вариант	1 вещество	2 вещество
1	бутанол-1	пропанон-1
2	2-метилпентанол-1	2-метилбутаналь
3	этанол	метаналь
4	пентанол-1	бутанон-1
5	бутанол-2	этаналь
6	метанол	3-метилбутаналь
7	3-метилпентанол-2	гексаналь
8	пентанол-2	пропаналь
9	2,3-диметилпентанол-1	пентанон-2
10	пропанол-1	3-метилпентаналь
11	2-метилбутанол-1	бутаналь
12	3,3-диметилпентанол-1	пентанон-3
13	пропанол-2	4-метилпентаналь
14	2-метилбутанол-2	пентаналь
15	пентанол-3	2-метилпропаналь

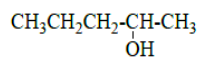
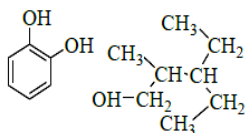
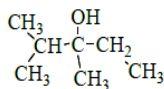
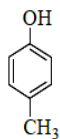
3. Запишите формулы веществ, в табл. 7.1, составьте к ним изомер и гомолог.

Запишите уравнения реакций:

С 1-ым веществом: окисление, с натрием, с хлороводородом;

Со 2-ым веществом: окисление, восстановление.

4. Назовите по номенклатуре IUPAC и по рациональной номенклатуре следующие соединения:



5. Расположите в порядке увеличения кислотных свойств: метанол, фенол, уксусную кислоту, угольную кислоту. Чем обусловлено усиление кислотных свойств фенола по сравнению с алифатическими спиртами.

6. Чем определяются свойства, характерные для спиртов? Какие это свойства?

7. Какие реакции характерны для алифатических спиртов?

8. Какие вещества образуются в результате окисления первичных, вторичных и третичных спиртов?

9. Какие качественные реакции на одноатомные и многоатомные спирты Вы изучили?

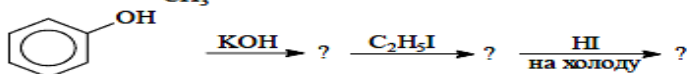
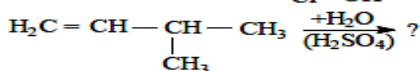
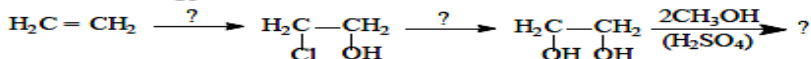
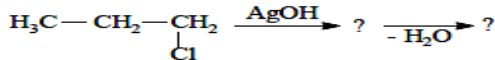
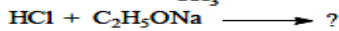
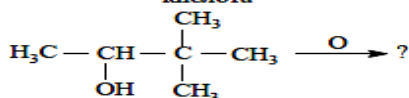
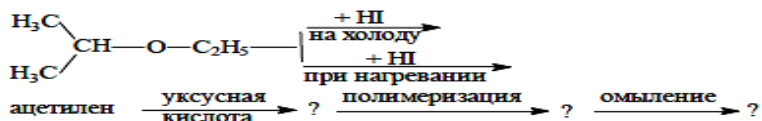
10. Какие спирты более реакционноспособны: одно- или многоатомные? Как это подтвердить?

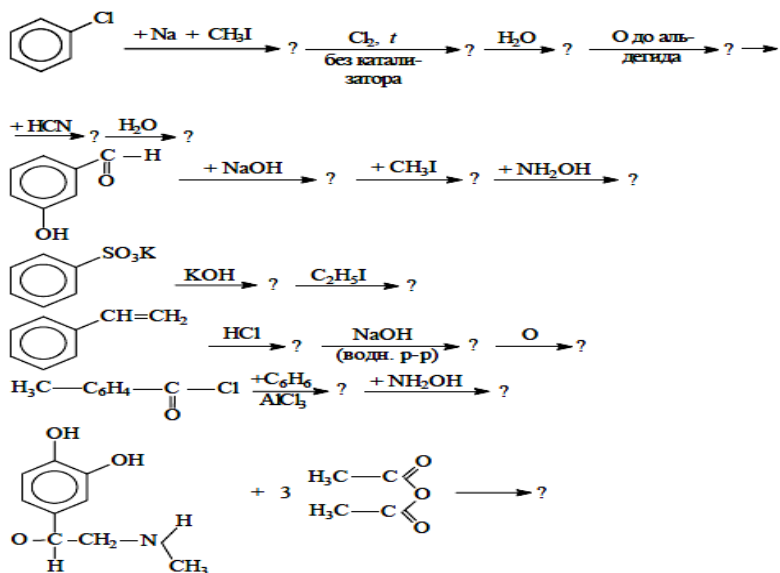
11. Сравните химические свойства и реакционную способность спиртов и фенолов.

12. Какие типы реакций характерны для фенолов? Какое взаимное влияние групп в феноле?

13. Какое отношение фенолов к окислителям? Какие реакции можно считать качественными на фенолы?

14. Допишите схемы следующих превращений:





### 7.3. Лабораторная работа № 8.

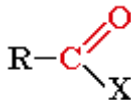
#### Физико-химические свойства альдегидов и кетонов. Понятие об ароматических альдегидах

##### 7.3.1. Теоретическая часть. Получение и свойства алифатических альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны относятся к **карбонильным** органическим соединениям.

**Карбонильными соединениями** называют органические вещества, в молекулах которых имеется группа  $>\text{C}=\text{O}$  (карбонил или оксогруппа).

Общая формула карбонильных соединений:



В зависимости от типа заместителя X эти соединения подразделяют на:

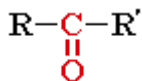
1. Альдегиды ( $X = H$ );
2. Кетоны ( $X = R, R'$ );
3. Карбоновые кислоты ( $X = OH$ ) и их производные ( $X = OR, NH_2, NHR, Na\ell$  и так далее), (рис. 7.7, табл. 7.2).

**Альдегиды - органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода, или производные углеводородов содержащие карбонильную группу ( $-COH$ ).**

Общая формула:  $R-CH=O$  или  $R = H$ , алкил, арил. Функциональная группа  $-CH=O$  называется альдегидной.

**Кетоны - органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами.**

Общие формулы:  $R_2C=O$ ,  $R-CO-R'$  или  $R, R' =$  алкил, арил.



$R, R' =$  алкил, арил

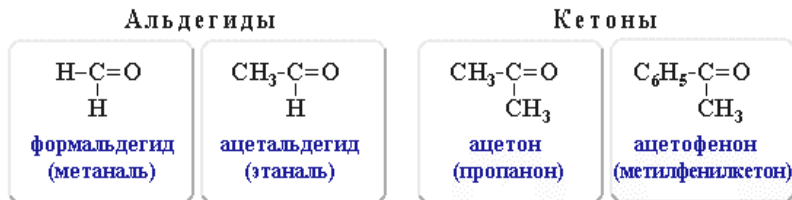


Рис. 7.7. Примеры альдегидов

Таблица 7.2

Формулы простейших карбонильных соединений

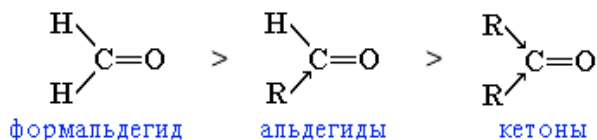
Название	Формула
Формальдегид (метаналь)	$H_2C=O$
Ацетальдегид (этаналь)	$CH_3-CH=O$
Ацетон (пропанон)	$(CH_3)_2C=O$

В молекулах альдегидов и кетонов отсутствуют атомы водорода, способные к образованию водородных связей. Поэтому их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов. Метаналь (формальдегид) - газ, альдегиды  $C_2-C_5$  и кетоны  $C_3-C_4$  - жидкости, высшие - твердые вещества. Низшие гомологи растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей между атомами водорода молекул воды и карбонильными атомами кислорода. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает.

Для карбонильных соединений характерны реакции различных типов:

1. Присоединение по карбонильной группе;
2. Полимеризация;
3. Конденсация;
4. Восстановление и окисление.

Большинство реакций альдегидов и кетонов протекает по механизму нуклеофильного присоединения (AN) по связи  $>C=O$ . Реакционная способность в таких реакциях уменьшается от альдегидов к кетонам:



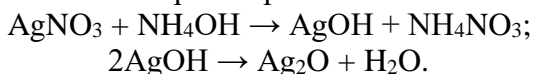
Альдегиды (номенклатура альдегидов) называют по тем кислотам, в которые они превращаются при окислении. Так, муравьиный альдегид окисляется в муравьиную кислоту (метаналь - метановая кислота), уксусный альдегид окисляется в уксусную кислоту (этаналь - этановая кислота) и тому подобное.

Альдегиды легко окисляются при действии на них таких слабых окислителей, как оксид серебра (I) ( $Ag_2O$ ) и гидроксид меди (II) ( $Cu(OH)_2$ ). Это объясняется, главным образом, строением  $>C=O$  группы и природой углеводородного радикала.

Альдегиды очень легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием таких мягких окисли-

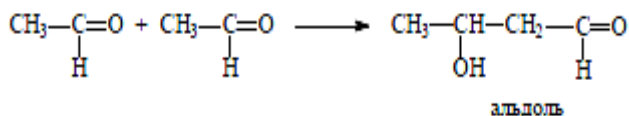
телей, как оксид серебра и гидроксид меди (II). Данные реакции являются качественными на альдегидную группу.

Кетоны не вступают в реакцию «серебряного зеркала». Они окисляются с трудом лишь при действии более сильных окислителей и повышенной температуре. При этом происходит разрыв  $-C-C-$  связей (соседних с карбонилем) и образование смеси карбоновых кислот меньшей молекулярной массы. Оксид серебра получают посредством растворения нитрата серебра в аммиачном растворе:

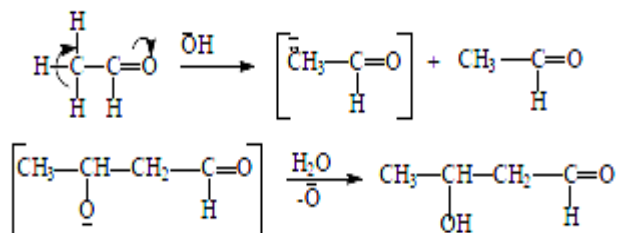


Оксид серебра, растворяясь в аммиаке, приводит к образованию комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , который взаимодействует с альдегидом (запишите уравнение реакции).

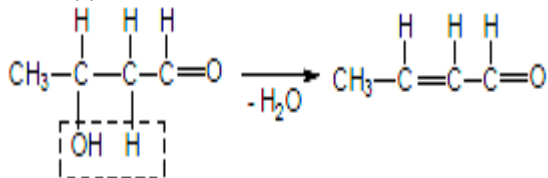
Альдольная конденсация - это реакция соединения двух молекул альдегидов или кетонов, приводящая к образованию  $\beta$ -оксиальдегидов (альдолей) или  $\beta$ -оксикетонов. Она протекает только при наличии в  $\alpha$ -положении хотя бы у одного из реагентов атома водорода:



Альдольная конденсация характерна как для альдегидов, так и для кетонов, но для последних она протекает значительно труднее. Эта реакция может идти в щелочной или в кислой среде. Механизм альдольной конденсации в щелочной среде:



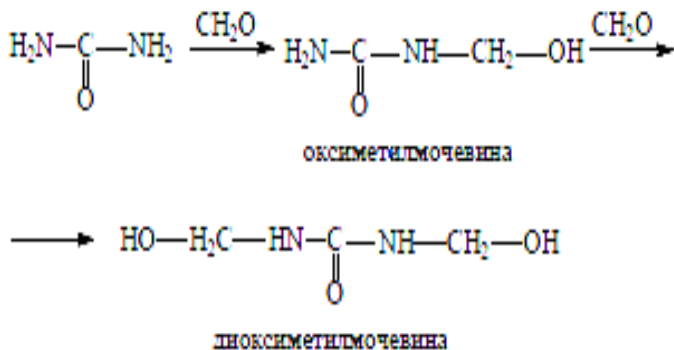
При комнатной температуре или при нагревании альдоли дегидратируются (кетоновая конденсация) с образованием  $\alpha$ -ненасыщенных соединений:



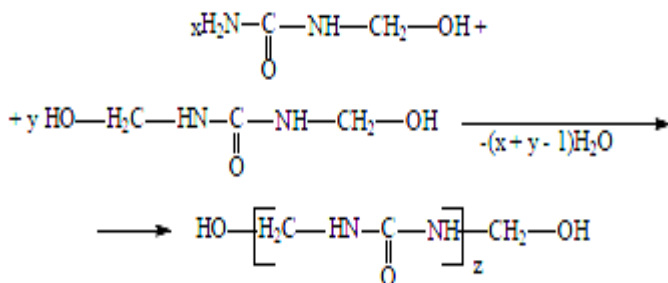
Альдозы могут изомеризоваться в кетозы. Эта реакция может быть использована для получения пищевых веществ из непищевых органических соединений.

При взаимодействии мочевины с формальдегидом образуются мочевино-формальдегидные смолы. Состав, строение и свойства смол зависят от соотношения формальдегида и мочевины, а также от условий проведения реакции (температура, pH среды). Остатки мочевины в мочевиноформальдегидной смоле связаны между собой метиленовыми и метиленэфирными мостиками.

На первом этапе получения смолы (при нагревании в щелочной среде) образуются первичные продукты присоединения мочевины и формальдегида - окси- и диоксиметилмочевина:



При нагревании в кислой среде производные оксиметилмочевины конденсируются в линейный полимер:



При дальнейшем нагревании в кислой среде в присутствии формальдегида происходит образование сетчатых полимеров и отверждение смолы.

### 7.3.2. Практическая часть. Получение и свойства алифатических альдегидов и кетонов. Представление об ароматических альдегидах

#### *Опыт № 1. Горючесть формальдегида*

##### **Реактивы и оборудование:**

Формалин .	1 мл	Пробирки .....	1
		Газоотводная трубка..	1
		Спиртовка .....	1
		Пробиркодержатель ..	1

В пробирку помещают 1 мл формалина, нагревают (рис. 7.4) и поджигают выделяющиеся пары; они горят почти бесцветным пламенем. Пламя можно заметить, если в нем поджечь лучинку или бумажку. Опыт проводят в вытяжном шкафу. Запишите уравнение реакции и сделайте выводы.

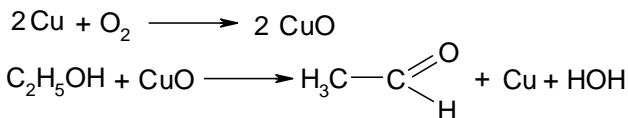
#### *Опыт № 2. Получение уксусного альдегида*

##### **Реактивы и оборудование:**

Этанол .....	2 мл	Пробирки .....	1
Медная проволока..	1	Тигельные щипцы	1

В сухую пробирку помещают 3-4 мл спирта. Медную проволоку, свернутую в спираль, накаливают в окислительном пламени горелки. Затем быстро опускают горячую мед-

ную спираль в пробирку со спиртом. Спирт бурно вскипает, происходит восстановление оксида меди до ярко-красной металлической меди, спирт окисляется до альдегида. Полученный альдегид (можно повторить опыт несколько раз) используется для последующих опытов:



### **Опыт № 3. Окисление альдегидов**

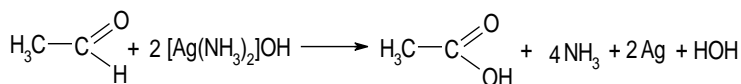
**А. Взаимодействие уксусного альдегида с оксидом серебра (качественная реакция на альдегиды – реакция серебряного зеркала)**

**Реактивы и оборудование:**

Уксусный альдегид	1 мл	Пробирки	2
Этанол	1 мл		
Нитрат серебра аммиачный раствор	0,5 мл		

В химический стакан налейте (до половины его объема) воду и нагрейте ее до кипения. Пробирку прокипятите с 30 % -ным раствором щелочи NaOH, промойте ее дистиллированной водой и влейте в нее 1-2 мл 2 %-ного раствора нитрата серебра AgNO<sub>3</sub>. Добавьте по каплям 1 Н раствор аммиака NH<sub>4</sub>OH до тех пор, пока выпавший осадок Ag<sub>2</sub>O полностью не раствориться. При этом образуются комплексные катионы [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

В раствор комплексной соли серебра при помощи пипетки (осторожно по стенке) прилейте 2-3 капли раствора формальдегида CH<sub>2</sub>O или уксусного альдегида C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O. Если серебро не выделяется, то помещают пробирки в стакан с кипящей водой и нагревают их несколько минут на водяной бане 50-60 °С. Через некоторое время стенки пробирки покроются блестящим налетом металлического серебра. Реакция протекает по схеме:



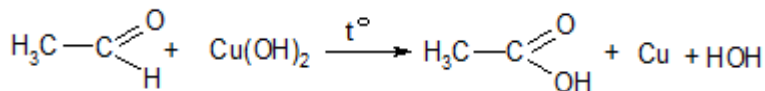
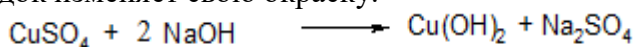
Запишите уравнение реакции и сделайте вывод о восстановительной способности альдегидов.

### ***Б. Восстановление альдегидами соединениями двухвалентной меди***

#### **Реактивы и оборудование:**

Альдегид .....	2 мл	Пробирки .....	1
1 М раствор NaOH..	0,5 мл	Пробиркодержатель	1
1 М раствор	10-15		
сульфата меди.....	капель		

К 1 мл раствора альдегида добавляют 0,5 мл разбавленного раствора щелочи и затем по каплям раствор сульфата меди. Полученную смесь нагревают до начала кипения, при этом осадок изменяет свою окраску:



### ***Опыт № 4. Цветные реакции альдегидов, кетонов***

#### ***А. Взаимодействие с фуксинсернистой кислотой (качественная реакция на альдегиды)***

#### **Реактивы и оборудование:**

Фуксинсернистая кислота.....	3 мл	Пробирки ...	3
Формальдегид .....	3-5 капель	Пробиркодержатель.....	1
Уксусный альдегид .	3-5 капель		
Ацетон .....	3-5 капель		

В три пробирки наливают по 1 мл бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют в одну из них несколько капель водного раствора формальдегида (формалина), в другую - уксусного альдегида (полученного в опыте 2), в третью - несколько капель ацетона. Через некоторое время в

пробирке с формальдегидом появляется фиолетовая окраска, а в пробирке с уксусным альдегидом - фиолетово-розовая. Сделайте вывод.

### ***Б. Реакция кетонов с нитропруссидом натрия***

#### **Реактивы и оборудование:**

Ацетон.....	1-2 мл	Пробирки ....	1
1 %-ный раствор	1-2 капли		
нитропрусида			
натрия.....			
10 %-ный	5 капель		
раствор NaOH...			

В пробирку помещают 1-2 мл ацетона, прибавляют 1-2 капли 1 %-ного раствора нитропрусида натрия ( $\text{Na}_2\text{NOFe}(\text{CN})_5$ ) и несколько капель 10 %-ного раствора щелочи. Образуется характерное окрашивание.

### ***Опыт № 5. Дезинфицирующее действие формальдегида***

#### **Реактивы и оборудование:**

Формальдегид.....	1 мл	Пробирки .....	1
Белок куриный.....	1 мл		

Дезинфицирующее действие формальдегида объясняется его свойством свертывать белок. К 1 мл формалина в пробирке добавляют 1 мл куриного белка. Что наблюдается?

### ***Опыт № 6. Полимеризация и деполимеризация альдегида***

#### **Реактивы и оборудование:**

Формальдегид...	4-5 мл	Фарфоровая чашка..	1
		Баня водяная.....	1

В фарфоровую чашку помещают 4-5 мл формалина и осторожно выпаривают на водяной бане. Что представляет собой твердый остаток? Остаток нагревают на открытом огне (вытяжной шкаф). Запишите наблюдения и дайте объяснения происходящим изменениям с помощью уравнений реакций.

### **Опыт № 7. Взаимодействие формальдегида с аммиаком**

#### **Реактивы и оборудование:**

Формальдегид...	2,5 мл	Фарфоровая чашка..	1
Аммиак (конц. раствор).....	2,5 мл	Баня водяная.....	1

Нагревая формальдегид с аммиаком, А.М. Бутлеров получил уротропин, широко известный сейчас в качестве медицинского препарата. Помещают в фарфоровую чашечку по 2,5 мл формалина и концентрированного раствора аммиака. Выпаривают на водяной бане. Что остается на дне чашечки после улетучивания жидкости? Запишите наблюдения и дайте объяснения происходящим изменениям с помощью уравнений реакций.

### **Опыт № 8. Альдольная и кротоновая конденсация уксусного альдегида и его осмоление**

#### **Реактивы и оборудование:**

Натрий гидроксид (10 % -ный раствор).....	3 мл	Пробирки .....	1
Уксусный альдегид.....	5-6	Спиртовка .....	1
		Пробиркодержатель	1
			капель

В пробирку наливают 3 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия и добавляют 5-6 капель уксусного альдегида. Полученную смесь нагревают на спиртовке. Сначала образуется альдоль с приятным запахом, а затем непредельный кротоновый альдегид - соединение с резким неприятным запахом (определение запаха необходимо производить осторожно). При достаточно длительном нагревании жидкость становится бурой, образуется смола. Рассмотрите механизмы реакций альдольной и кротоновой конденсации в щелочной среде. Напишите уравнения соответствующих процессов.

### **Опыт № 9. Получение мочевиноформальдегидной смолы**

#### **Реактивы и оборудование:**

Мочевина .....	1 г	Пробирки .....	2
Формалин ...	4 мл	Спиртовка .....	1
Аммиак (25 %- ный раствор)	0,5 мл	Пробиркодержатель	1
Щавелевая кислота	1-2 капли	Водяная баня.....	1
(насыщенный раствор).....			

В пробирку вносят 1 г мочевины, 4 мл формалина, 0,5 мл 25 %-ного раствора аммиака и кипелку. Смесь кипятят, несколько минут, а затем после охлаждения разливают в две пробирки. В одну из них добавляют 1-2 капли насыщенного раствора щавелевой кислоты и перемешивают. Обе пробирки нагревают на кипящей водяной бане несколько минут, охлаждают и добавляют к содержимому по 1-2 мл воды.

В какой из пробирок произошло отверждение массы? Сравните растворимость полученных веществ в воде. Напишите уравнения соответствующих процессов.

### **Опыт № 10. Получение новолачной смолы**

#### **Реактивы и оборудование:**

Формальдегид		Пробирки .....	1
(40 %-ный раствор).....	1,5 мл 1 г	Спиртовка .....	1
Фенол .....	2-3	Пробиркодержатель	1
Соляная кислота (конц.)	капли	Предметное (часовое) стекло.....	1

В пробирку вносят 1,5 мл 40 %-ного раствора формальдегида и 1 г фенола. Смесь нагревают до получения однородного раствора, добавляют несколько капель соляной кислоты и нагревают 5-10 мин до помутнения и расслоения содержимого пробирки. Верхний водный слой сливают, заливают в пробирку немного воды и нагревают еще 1-2 мин. Затем воду снова сливают, а смолу переносят на стекло, где через некото-

рое время она затвердевает. Напишите уравнения соответствующих процессов.

**Опыт № 11. Качественная реакция кетонов**

**Реактивы и оборудование:**

Ацетон .....	0,5 мл	Фарфоровая	1
Йод в калий йод ....	0,5 мл	чашка .....	
Гидроксид натрия	2	Баня водяная....	1
(10 % -ный	капли		
раствор).....			

К 1 мл воды, содержащему 0,5 мл ацетона, прибавляют сначала 0,5 мл J<sub>2</sub> в KJ и затем 2 капли 10 %-го раствора NaOH. Окраска йода исчезает и одновременно выделяется обильный осадок C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Образование осадка на холоде характерно для ацетона, для других соединений требуется выдержка или нагрев реакционной смеси. Запишите уравнение реакции образования йодоформа.

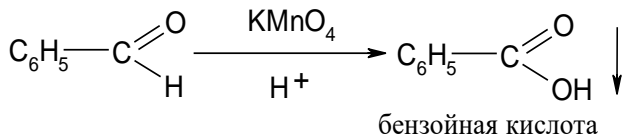
**Опыт № 12. Свойства ароматических альдегидов**

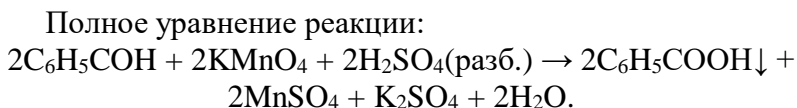
**А. Окисление бензойного альдегида**

**Реактивы и оборудование:**

Бензальдегид.....	0,5 мл	Пробирки .....	2
1 %-ный раствор	2-3 мл	Спиртовка .....	1
перманганата калия		Пробиркодержатель	1
		Водяная баня.....	1

К 1-2 каплям бензальдегида добавляют 2-3 мл раствора перманганата калия (слабо розовая окраска) и нагревают смесь на водяной бане при встряхивании до исчезновения запаха бензальдегида. Фиолетовую окраску (избыток перманганата) уничтожают, добавляя несколько капель спирта. При подкислении реакционной смеси разбавленной серной кислотой выпадает осадок:



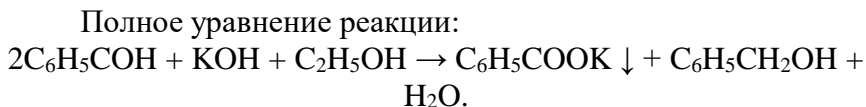
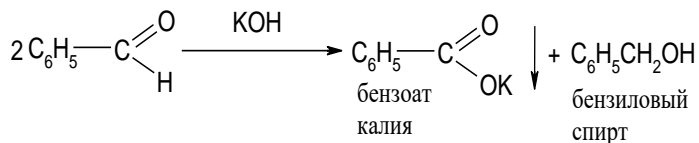


### ***Б. Окисление-восстановление бензальдегида***

#### **Реактивы и оборудование:**

Бензальдегид.....	0,5 мл	Пробирки .....	2
1 %-ный спиртовой раствор КОН.....	1-2 мл	Спиртовка .....	1
Лед.....		Пробиркодержатель	1
		Стакан для льда.....	1

В пробирку наливают 1-2 мл спиртового раствора гидроксида калия и добавляют 5-6 капель бензальдегида, закрывают пробкой и встряхивают. После охлаждения выпадает осадок бензоата калия:



***Спиртовой раствор гидроксида калия должен быть свежеприготовленным!***

#### ***Вопросы и задания***

1. Какой функциональной группой характеризуются альдегиды? На основании, каких физических методов можно подтвердить наличие карбонильной группы в карбонилсодержащих соединениях?

2. Напишите структурные формулы изомерных альдегидов  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и назовите по международной и рациональной номенклатуре (взяв за основу уксусный альдегид) только альдегиды с разветвленной цепью.

3. Полимеризация - частный случай реакций присоединения - характерна в основном для альдегидов. Например, при стоянии 40 %-ного водного раствора формальдегида (формалина), в виде белого осадка образуется полимер формальдегида с невысокой молеку-

лярной массой – парафор. Покажите в схематичном виде механизм этой реакции.

4. При взаимодействии молекул альдегидов возможно образование циклических соединений. Запишите тримеризацию формальдегида и назовите продукт.

5. Какие реакции называются реакциями конденсации?

6. Запишите уравнение реакции формальдегида (1 моль) с фенолом (1 моль). Каковы механизмы превращений для альдегида и фенола. Назовите продукты поликонденсации.

7. Приведите реакцию конденсации формальдегида с карбамидом (мочевинной). Назовите продукт поликонденсации.

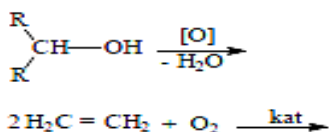
8. Получите пропионовый альдегид из соответствующего спирта действием на него марганцевокислым калием.

9. Получите уксусный альдегид по реакции М.Г. Кучерова, назовите промежуточные и конечные продукты.

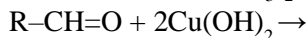
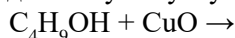
10. Запишите реакцию кумольного способа получения ацетона?

11. Укажите, у какого альдегида:  $\alpha$ -хлорпропионовый, пропионовый электрофильная активность карбонильной группы проявляется больше и почему?

12. Закончите реакции:



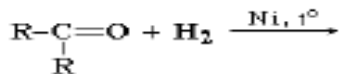
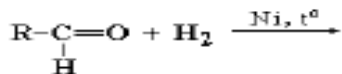
13. Закончите превращения и назовите продукты реакций по систематической и рациональной номенклатуре (взяв за основу в последнем случае уксусный альдегид):



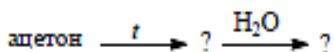
14. Какие продукты образуются при жестком окислении ацетона, пентанона-2? Приведите реакции.

15. В лабораторных условиях для восстановления альдегидов и кетонов используется алюмогидрид лития  $\text{LiAlH}_4$ , в промышлен-

ности используют метод каталитического гидрирования. Перечислите эти катализаторы. Допишите уравнения:



16. Осуществите превращение:



17. Составьте формулы уксусного и пропионового альдегида, бутилового спирта, бутилата натрия.

18. Составьте уравнения реакций:



19. Почему низкомолекулярные альдегиды и кетоны хорошо растворяются в воде?

20. Охарактеризуйте способность альдегидов к окислению и объясните ее, исходя из структурных особенностей альдегидной группы. Почему окисление бензальдегида протекает даже на воздухе?

21. Почему кетоны подвергаются окислению в более жестких условиях, чем альдегиды?

22. Какую (какие) реакцию (реакции) можно считать качественными на альдегиды? на кетоны?

## 7.4. Лабораторная работа № 9.

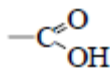
### Физико-химические свойства карбоновых кислот и их производных

#### 7.4.1. Теоретическая часть.

##### Получение и свойства карбоновых кислот

*Карбоновые кислоты - органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп –COOH, которые связаны с углеводородным радикалом.*

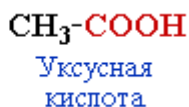
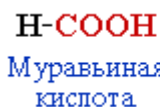
Карбоксильная группа содержит две функциональные группы - карбонил  $>C=O$  и гидроксил  $-OH$ , непосредственно связанные друг с другом:



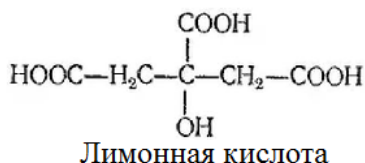
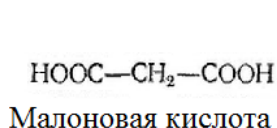
Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам:

1. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

а) одноосновные (монокарбоновые):



б) многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые):



2. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

а) предельные (например,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ );

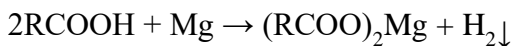
б) непредельные ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ );

в) и ароматические ( $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ).

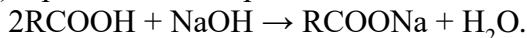
Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют **функциональные производные**, соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе.

1. Карбоновые кислоты образуют соли:

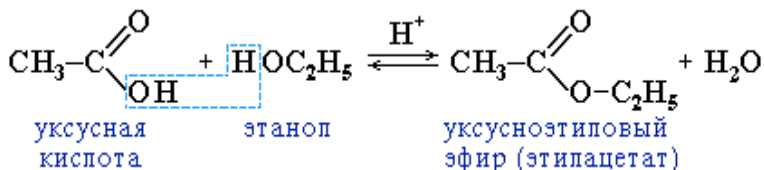
а) при взаимодействии с металлами:



б) в реакциях с гидроксидами металлов:

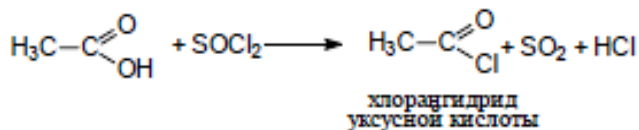


2. Карбоновые кислоты образуют сложные эфиры R'-COOR'':

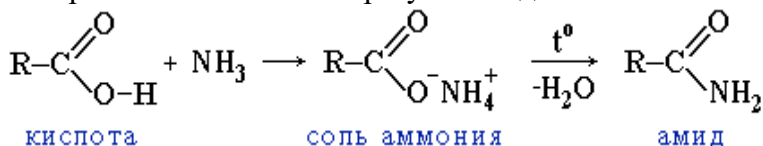


Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией этерификации (от латинского ether - эфир).

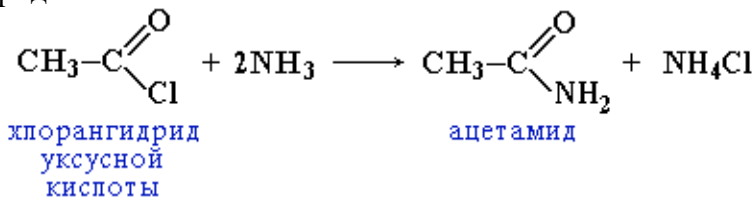
3. Карбоновые кислоты образуют галогенангидриды:



4. Карбоновые кислоты образуют амиды:



Вместо карбоновых кислот чаще используют их галогенангидриды:



Амиды образуются также при взаимодействии карбоновых кислот (их галогенангидридов или ангидридов) с органическими производными аммиака (аминами).

## 7.4.2. Практическая часть. Получение и свойства карбоновых кислот

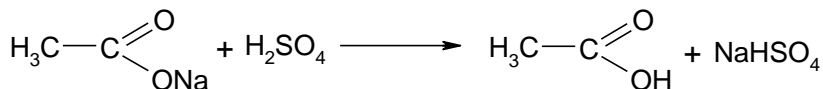
### Опыт № 1. Получение предельных одноосновных карбоновых кислот

#### А. Получение уксусной кислоты из ацетата натрия

##### Реактивы и оборудование:

Ацетат натрия...	2 -3 г	Пробирки .....	2
Серная кислота		Спиртовка .....	1
концентрированная	5 капель	Пробиркодержатель	1

В пробирку помещают 2-3 г ацетата натрия, прибавляют концентрированную серную кислоту до появления запаха уксуса:



#### Б. Получение жирных кислот из мыла

##### Реактивы и оборудование:

1 %-ный водный	2-3 мл	Пробирки .....	2
раствор мыла		Пробиркодержатель	1
(натриевая соль			
высших жирных			
кислот).....			
10 %-ная серная	5-6 капель		
кислота.....			

В пробирку наливают 2-3 мл 1 %-ного водного раствора мыла (натриевых солей высших жирных кислот) и по каплям прибавляют 10 %-ную серную кислоту. При этом происходит выделение жирных кислот, которые при стоянии затвердевают в верхней части пробирки:



## **Опыт № 2. Определение температуры кристаллизации уксусной кислоты**

### **Реактивы и оборудование:**

Уксусная кислота	2 мл	Пробирки .....	2
(конц.).....		Охлаждающая баня	1
		Термометр .....	1

Вымораживанием кислоты из водного раствора легко получить чистую ледяную уксусную кислоту, которую можно использовать в следующем опыте. В небольшую пробирку наливают 2 мл концентрированной уксусной кислоты, опускают термометр и охлаждают в смеси снега с солью. Когда значительная часть жидкости закристаллизуется, выливают из пробирки остаток жидкости - воду с некоторым количеством уксусной кислоты. Дают растаять замерзшей кислоте и снова помещают колбочку в охлаждающую смесь. Когда часть жидкости снова закристаллизуется, опять сливают с кристаллов и повторяют всю операцию еще раз.

## **Опыт № 3. Горение уксусной кислоты**

### **Реактивы и оборудование:**

Уксусная кислота	2 мл	Пробирки .....	2
(конц.).....		Спиртовка .....	1
		Пробиркодержатель	1

Полученную в предыдущем опыте кислоту нагревают в пламени спиртовки. Продолжая нагревание, поджигают пары лучинкой. Каким пламенем горит уксусная кислота? Дайте объяснение слабой светимости пламени. Составьте уравнение реакции горения уксусной кислоты.

## **Опыт № 4. Отношение карбоновых кислот к окислителям**

### **Реактивы и оборудование:**

Уксусная кислота		Пробирки .....	3
(10 %-ный раствор)	1 мл	Спиртовка .....	1
Щавелевая кислота		Пробиркодержатель	1
(10 %-ный раствор)	1 мл		
Серная кислота (10	1мл		
%-ный раствор) ...			

Перманганат калия      2 мл  
 (1 %-ный раствор)  
 Баритовая вода ..... 3-4 мл

К 1 мл разбавленного раствора чистой уксусной кислоты в первой пробирке и 1 мл раствора щавелевой кислоты во второй прибавляют раствор серной кислоты по 1 мл. В каждую постепенно по каплям добавляют раствор марганцовокислого калия. Нагревают обе пробирки. Выделяющийся газ из второй пробирки пропускают через баритовую воду. Будет ли наблюдаться окисление (исчезновение фиолетовой окраски)? Можно ли сделать заключение об исключительной неокисляемости уксусной кислоты? Напишите уравнения реакций.

**Опыт № 5. Действие уксусной кислоты на индикаторы**

**Реактивы и оборудование:**

Уксусная кислота (10 %-ный раствор)      2 мл	Пробирки .....	2
Лакмус (1 %-ный раствор) .....	0,1 мл	
Метилоранж (1 %- ный раствор).....	0,1 мл	

К растворам лакмуса и метилоранжа (по 0,1 мл) в пробирках приливают по 1 мл раствора уксусной кислоты. Определите рН растворов (кислая или щелочная реакция среды), отметьте изменение окраски индикатора.

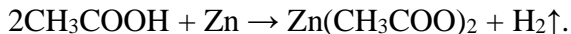
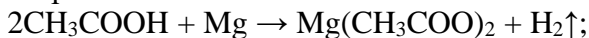
**Опыт № 6. Образование солей карбоновых кислот**

**А. Взаимодействие карбоновых кислот с металлами  
 (качественная реакция)**

**Реактивы и оборудование:**

Уксусная кислота (конц.)                      3 мл	Пробирки .....	3
Магний стружки ...	0,1 г	
Цинк металлический .....	0,1 г	
Железо металлическое            0,1 г		
(или медь) .....		

В три пробирки приливают по 2-3 мл ~50 %-ной уксусной кислоты. В одну пробирку помещают стружки магния, в другую – мелкие кусочки цинка, в третью – кусочки железной или медной проволоки:



Если реакция с цинком протекает медленно, то реакционную смесь нагревают. Что наблюдается в каждой из пробирок? Какой газ выделяется?

***Б. Взаимодействие карбоновых кислот с содой (качественная реакция на кислоты)***

**Реактивы и оборудование:**

Уксусная кислота		Пробирки .....	2
(конц.).....	1-2 мл	Пробиркодержатель	1
10 %-ный раствор соды.....	3-5 мл		

В пробирку наливают 3-5 мл раствора соды и понемногу добавляют ~50 %-ной уксусной кислоты. Наблюдается выделение углекислого газа (качественная реакция на кислоты):



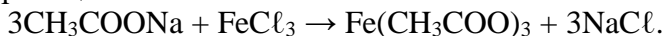
ацетат натрия

***В. Взаимодействие солей карбоновых кислот с солями тяжелых металлов (качественная реакция на кислоты)***

**Реактивы и оборудование:**

10 %-ный раствор ацетата натрия.....	2-3 мл	Пробирки .....	2
2 %-ный раствор хлорида железа (III).	0,5 мл	Пробиркодержатель	1

В пробирку помещают 2-3 мл раствора ацетата натрия, прибавляют ~0,5 мл 2 %-ного раствора хлорида железа (III). Образуется соль ацетата железа (III), окрашивающая раствор в красно-бурый цвет:

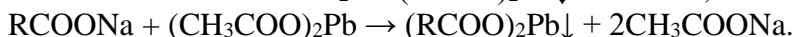
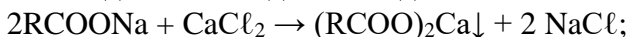


***Г. Образование нерастворимых кальциевых и свинцовых солей жирных кислот.***

**Реактивы и оборудование:**

1 %-ный водный	0,5-1	Пробирки .....	2
раствор мыла	мл	Пробиркодержатель	1
(натриевая соль			
высших жирных			
кислот).....	5 мл		
10 %-ный раствор			
ацетата свинца.....	5 мл		
10 %-ный раствор			
хлорида кальция ...	5 мл		

В две пробирки помещают по ~0,5 мл раствора мыла, в одну добавляют раствор соли свинца, в другую - раствор соли кальция. Наблюдается выпадение осадков:



**Опыт № 7. Взаимодействие карбоновых кислот с основаниями (качественная реакция на кислоты)**

**Реактивы и оборудование:**

Уксусная кислота	0,5 мл	Пробирки .....	3
(конц.)			

Щавелевая кислота	0,5 мл		
(насыщенный			
раствор)			
Фенолфталеин .....	3-5		
Дистиллированная	капель		
вода .....	3-5		
Гидроксид калия ...	капель		

В две пробирки помещают по 0,5 мл концентрированной уксусной и насыщенного раствора щавелевой кислот, доводят дистиллированной водой до 1 мл. В каждую пробирку добавляют по три капли фенолфталеина и по каплям концентрированный раствор едкого калия. Что наблюдается при добавлении избытка щелочи к щавелевой кислоте? Дайте объяснение наблюдаемым явлениям. Составьте уравнения реакций.

**Опыт № 8. Взаимодействие карбоновых кислот с солями  
(качественная реакция)**

**Реактивы и оборудование:**

Уксусная кислота (конц.)	1 мл
Сода или мел .....	0,1 г
Вода известковая .....	0,5 мл
Пробирки .....	1
Газоотводная трубка .....	1
Пробиркодержатель .....	1

В пробирку с газоотводной трубкой (прил. 4) помещают 0,1 г соды или мела и приливают 1 мл раствора уксусной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с отводной трубкой и трубку погружают в стакан с известковой водой. Почему известковая вода мутнеет? Немного получившегося раствора выпаривают на часовом стекле. Что наблюдается? Запишите уравнения реакций.

**Опыт № 9. Взаимодействие карбоновых кислот со спиртами**

**Реактивы и оборудование:**

	1 г
Бензойная кислота .....	3-4 мл
Этанол .....	7-8 капель
Серная кислота (конц.) ....	
Пробирки .....	1
Спиртовка .....	1
Пробиркодержатель .....	1
Стакан химический .....	1

В пробирке растворяют 1 г бензойной кислоты в 3-4 мл спирта и добавляют 7-8 капель концентрированной серной кислоты. Слегка нагревают. Наблюдаются ли признаки реакции до и после нагрева? После появления мятного запаха образующегося эфира выливают содержимое пробирки в воду. В какой части верхней или нижней окажется эфир?

## **Опыт № 10. Гидролиз сложных эфиров**

### **Реактивы и оборудование:**

Бензойноэтиловый эфир	4 мл
Серная кислота (конц.)	2-3 мл
Дистиллированная вода	2-3 мл
Гидроксид натрия .....	3-4 кристалла
Пробирки .....	2
Спиртовка .....	1
Пробиркодержатель .....	1

Полученный в опыте 8 бензойноэтиловый эфир разливают поровну в две пробирки. В одну приливают 2-3 мл раствора серной кислоты (1:1), в другую - такой же объем воды. Нагревают пробирки в течение нескольких минут в пламени спиртовки. Затем содержимое пробирок охлаждают. В какой из них прошел гидролиз? Во вторую пробирку добавляют несколько кристалликов гидроксида натрия и кипятят до исчезновения эфирного слоя. В чем этому причина? Запишите соответствующие уравнения реакций.

## **Опыт № 11. Определение доброкачественности диэтилового эфира**

### **Реактивы и оборудование:**

Диэтиловый эфир .....	1 мл
Калий йодистый (0,5 М) ..	1 капля
Клейстер крахмальный (0,5 % - ный водный раствор).....	2 капли
Сульфата железа (II) (конц.)..	5 мл
Фукусинсернистая кислота....	3 капли
Пробирки .....	2

Диэтиловый эфир применяют в медицинской практике для ингаляционного наркоза. Такой наркоз относительно безопасен и легко управляем. Однако под действием света, воздуха и влаги в эфире образуются вредные продукты окисления (пероксиды и альдегиды), которые вызывают сильное

раздражение дыхательных путей. Для обнаружения в эфире пероксидов и альдегидов используют некоторые качественные реакции.

**А. Открытие пероксидов.** В пробирку вносят 3-4 капли диэтилового эфира, добавляют 1 каплю 0,5 М раствора йодида калия и перемешивают содержимое пробирки. При наличии в эфире пероксидных соединений йодид калия окисляется с выделением свободного йода, который лучше растворяется в эфире, чем в воде, и поэтому окрашивает эфирный слой в желтый цвет. При слабой желтой окраске в смесь добавляют 2 капли 0,5 %-ного крахмального клейстера. Появляется синяя окраска комплекса йода с крахмалом. При обнаружении в эфире пероксидов их удаляют путем взбалтывания с концентрированным водным раствором сульфата железа (II) до исчезновения положительной реакции с йодидом калия.

**Б. Обнаружение в эфире альдегидов.** В пробирку наливают 3-4 капли исследуемого диэтилового эфира и добавляют 3 капли раствора фуксинсернистой кислоты. При наличии в эфире альдегидов постепенно появляется розовое окрашивание.

## **8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

### **8.1. Лабораторная работа № 10.**

#### **Определение кислотного числа масла**

##### **8.1.1. Теоретическая часть**

**Природные жиры** - это смеси сложных эфиров трехатомного спирта - глицерина и различных жирных кислот. Жиры часто содержат примеси свободных жирных кислот, пахучих и красящих веществ, смол. Различают твердые жиры и жидкие жиры - масла. В состав твердых жиров входят преимущественно эфиры пальмитиновой кислоты  $C_{15}H_{31}COOH$  и стеариновой кислоты  $C_{17}H_{35}COOH$ .

**Масла** - это жидкие жиры, главным образом растительного происхождения. Они подразделяются на невысыхающие, полувывсыхающие и высыхающие масла. В основе процесса высухания масел лежат реакции окисления и полимеризации. Быстрее всего высушают масла с неопределенными связями, содержащие по несколько двойных связей. Так, если в невысыхающих маслах (оливковое, миндальное и другие) преобладают эфиры ненасыщенной олеиновой кислоты  $C_{17}H_{33}COOH$ , содержащей одну двойную связь, то в полувывсыхающих маслах (хлопковое, кукурузное масло) с остатком глицерина связаны главным образом остатки линолевой кислоты  $C_{15}H_{31}COOH$ , содержащей две двойных связи; в высушающих же маслах (льняное, подсолнечное, конопляное), быстро образующих пленку, остатки глицерина связаны с остатками сильно ненасыщенных кислот, как линолевой  $C_{15}H_{31}COOH$ , так и линоленовой  $C_{17}H_{29}COOH$ , содержащей три двойных связи. Кроме физических методов, для исследования жиров применяют и химические методы анализа. Определяют содержание свободных жирных кислот, кислотное число связанных кислот, число омыления, содержание остатков неопределенных кислот, йодное число. Во всяком растительном масле находится некоторое количество свободных жирных кислот. Большое содержание свободных жирных кислот снижает качество масла (замедляется процесс высухания и понижается его защитное действие). Содержание свободных жирных кислот выражается кислотным числом.

**Кислотное число** - это количество миллиграммов едкого калия, пошедшего на нейтрализацию свободных кислот, находящихся в 1 г масла. Кислотное число определяют у различных масел, например хлопкового, льняного, касторового, подсолнечного и другом масле.

### 8.1.2. Экспериментальное определение кислотного числа подсолнечного масла

**Цель работы:** Определение кислотного числа подсолнечного масла.

**Реактивы и оборудование:** подсолнечное масло; 0,1 Н спиртовой раствор гидроксида калия; спиртобензольная смесь (1:1); 1 % процентный спиртовой раствор фенолфталеина; 0,1 Н раствор щавелевой кислоты; весы с разновесом; 3 конические колбы объемом 150 мл; 2 бюретки на 25 мл для титрования; мерная колба емкостью 1 литр.

**Проведение работы.** В конической колбе взвешивают 5 г масла с точностью до 0,0001 г, растворяют в 50 мл предварительно нейтрализованной спиртобензольной смеси (1:1) и оттитровывают, добавляя по одной капле, 0,1 Н раствором гидроксида калия после прибавления 5 капель 1 % процентного раствора фенолфталеина. Вычисление кислотного числа ( $G$ , мг) ведут по формуле:

$$G = \frac{V \cdot K \cdot 5.6}{g},$$

где  $V$ - количество миллилитров гидроксида калия израсходованное, на титрование, мл;  $K$  – коэффициент пересчета к титру 0,1 Н раствора КОН;  $g$  - навеска масла, г.

**Примечание.** Для приготовления 0,1 Н спиртового раствора гидроксида калия растворяют 5,7 г гидроксида калия в 1 л 96 % процентном растворе этилового спирта.

Титр 0,1 Н раствора спиртовой щелочи устанавливают по щавелевой кислоте. Для этого берут 20 мл 0,1 Н раствора щавелевой кислоты, прибавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором спиртовой щелочи до появления розового окрашивания. 1 мл 0,1 Н раствора щавелевой кислоты соответствует 0,00561 г гидроксида калия. 0,1 Н раствор щавелевой кислоты готовят растворением 6,3 г щавелевой кислоты в 1 л воды при 15 °С.

**Оформление результатов работы.** Записать количество гидроксида калия, пошедшее на титрование навески подсолнечного масла. Вычислить по формуле кислотное число подсолнечного масла. Пользуясь данными справочника, дать заключение о качестве масла.

## **8.2. Лабораторная работа № 11.**

### **Определение числа омыления**

#### **8.2.1. Теоретическая часть**

**Число омыления** показывает количество миллиграммов едкого кали, необходимого для омыления всех глицеридов и нейтрализации жирных кислот, содержащихся в 1 г вещества (жира, смолы). Число омыления можно определить в касторовом, льняном, хлопковом, подсолнечном маслах.

#### **8.2.2. Экспериментальное определение числа омыления подсолнечного масла**

**Цель работы.** Определение числа омыления в подсолнечном масле.

**Реактивы и оборудование:** подсолнечное масло; 0,1 Н спиртовой раствор гидроксида калия; 1 % процентный спиртовой раствор фенолфталеина; 0,5 Н раствор соляной кислоты; коническая колба емкостью 250 мл; цилиндр объемом 50 мл; обратный холодильник; весы с разновесом; водяная баня; 2 бюретки на 25 мл для титрования; мерная колба емкостью 1 литр.

**Проведение работы.** В коническую колбу емкостью 250 мл взвешивают 2 г испытуемого масла с точностью до 0,001 г, отмеряют цилиндром и приливают 30 мл 0,5 Н спиртового раствора гидроксида калия. Колбу соединяют с обратным холодильником, помещают в кипящую водяную баню и кипятят в течение 1 часа, взбалтывая жидкость, время от времени. К полученному прозрачному (еще не остывшему) раствору приливают 0,5 мл 1 % процентного раствора фенолфталеина и

немедленно титруют 0,5 Н раствором соляной кислоты до исчезновения окраски. Точно так же проводят опыт с контрольной пробой (без добавления масла). После кипячения обратный холодильник промывают 5 мл спирта. Вычисление числа омыления (X) ведут по формуле:

$$x = \frac{28,055 \cdot K(V_1 - V_2)}{g},$$

где X - число омыления исследуемого масла, в мг; g - навеска масла, в г; 28,055 - количество миллиграмм гидроксида калия, соответствующее 1 мл 0,5 Н раствора соляной кислоты; K - коэффициент пересчета к нормальности раствора соляной кислоты; V<sub>1</sub> - количество 0,5 Н раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольного опыта, в мл; V<sub>2</sub> - количество 0,5 Н раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование навески, в мл.

**Оформление результатов работы.** Описать ход работы. Записать результаты, полученные при определении числа омыления и рассчитать по формуле число омыления масла.

### 8.3. Лабораторная работа № 12.

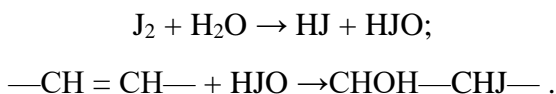
#### Определение йодного числа

##### 8.3.1. Теоретическая часть

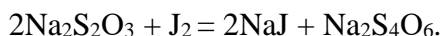
**Йодное число** показывает количество иода в граммах, которое может присоединиться к 100 г данного вещества (жира, смолы). Оно характеризует содержание остатков непредельных кислот и степень их непредельности в масле, что дает возможность судить о склонности данного вещества к реакции полимеризации. Чем выше йодное число, тем лучше качество масла, так как чем больше в нем содержится остаток непредельных кислот и больше их непредельность, тем лучше оно высыхает. Йодное число можно определить в касторовом, подсолнечном, хлопковом, льняном, тунговом маслах.

Метод определения йодного числа основан на том, что ненасыщенные соединения легко присоединяют галогены по

месту двойной связи. Хлор, как более активный галоген, действует энергично, но также вступает и в реакцию замещения; бром присоединяется быстро, но тоже вступает в реакцию замещения; иод реагирует недостаточно энергично. Поэтому применяют не свободные галогены, а их соединения друг с другом; хлорйод  $\text{JCl}$ , бромид  $\text{JBr}$ , а также йодноватистую кислоту  $\text{HJO}$ . Существует несколько методов определения йодного числа. Данный метод заключается в том, что спиртовой раствор йода в воде образует йодноватистую кислоту, которая быстрее вступает в реакцию с непредельными соединениями, чем йод:



Избыток йода оттитровывают гипосульфитом натрия:



### 8.3.2. Экспериментальное определение йодного числа подсолнечного масла

**Цель работы.** Определение йодного числа в подсолнечном масле.

**Реактивы и оборудование:** масло подсолнечное; этиловый спирт; вода дистиллированная; 0,2 Н спиртовой раствор йода; 0,1 Н раствор гипосульфита натрия; 1 %-ный водный раствор крахмала; конические колбы емкостью 500 мл с притертой пробкой (2 шт.); мерные цилиндры емкостью 10 мл и 200 мл; бюретка емкостью 25 мл; весы с разновесом; водяная баня.

**Проведение работы.** В коническую колбу отвешивают около 0,1-0,15 г масла с точностью до 0,0002 г, растворяют в 10 мл спирта при встряхивании и нагревании на водяной бане, прибавляют 25 мл 0,2 Н спиртового раствора йода, 200 мл воды. Взбалтывают полученную эмульсию 4 минуты и отитровывают избыток йода 0,1 Н раствором гипосульфита натрия

с индикатором (крахмальный клейстер) до прекращения появления повторного посинения (так как в конце вновь появляется посинение раствора при переходе йода из жира в воду).

Вычисления йодного числа в подсолнечном масле (J) производят по формуле:

$$J = \frac{2V_1 K_1 - V_2 K_2 \cdot 0,01269 \cdot 100}{g} = \frac{2V_1 K_1 - V_2 K_2 \cdot 1,269}{g}$$

где  $K_1$  – коэффициент пересчета по нормальности раствора йода;  $V_2$  – объем раствора йода, взятого для реакции, в мл;  $K_2$  – коэффициент пересчета по нормальности раствора гипосульфита натрия;  $V_2$  – объем раствора гипосульфита натрия, израсходованного на титрование избытка йода, в мл;  $g$  – навеска масла, в г; 0,01269 – содержание йода в 1 мл, раствор гипосульфита 0,1 Н.

**Оформление результатов работы.** Описать ход работы. Определить по формуле йодное число подсолнечного масла и дать заключение о качестве масла.

## 9. ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. ЖИРЫ. МЫЛА

### 9.1. Лабораторная работа № 13.

#### Получение и свойства производных карбоновых кислот. Жиры. Мыла

##### *Опыт № 1. Образование и гидролиз сложных эфиров*

**Реактивы и оборудование:** изоамиловый спирт; его гомологи; хлорид натрия (насыщенный водный раствор); концентрированная серная кислота; разбавленная серная кислота (1:1); концентрированный раствор гидроксида натрия; пробирки (10 штук); водяная баня; стакан со льдом; спиртовка.

##### **Проведение работы.**

**А.** В двух пробирках смешивают по 2 мл спирта и ледяной уксусной кислоты. Во вторую пробирку добавляют 0,5 мл

концентрированной серной кислоты. Встряхнув пробирки, помещают их на 10 мин в горячую ( $60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , но не кипящую) водяную баню, следя за тем, чтобы жидкость в пробирках не кипела. Затем охлаждают обе пробирки в стакане с холодной водой и льдом и добавляют в каждую по 2 мл дистиллированной воды. Отмечают запах образовавшегося сложного эфира и разницу в объемах отслаивающегося и всплывающего сложного слоя эфира в первой и второй пробирках. Поверхность раздела слоев эфира и воды лучше заметна при осторожном покачивании пробирки. Затем добавляют по 3 мл насыщенного раствора хлорида натрия и наблюдают изменение объема эфирного слоя.

**Б.** Сняв пипеткой, часть отслоившегося алкилацетата, помещают его в примерно равные его количества (*по 6-8 капель*) в три чистые пробирки. Приливают во все пробирки по 1 мл воды и добавляют во вторую пробирку 1-2 капли разбавленной серной кислоты, а в третью пробирку 1-2 капли концентрированного раствора щелочи. Нагревая при встряхивании одновременно все пробирки в горячей ( $60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) воде, отмечают различие в скорости исчезновения капель, а также запаха сложного эфира во всех трех пробирках.

### ***Опыт № 2. Омыление жиров щелочью в водном растворе***

**Реактивы и оборудование:** подсолнечное или другое жидкое растительное масло; хлорид натрия (насыщенный водный раствор); индикаторная бумага Конго; этиловый спирт; концентрированный раствор гидроксида натрия; концентрированная соляная кислота; этанол; 0,1 Н раствор гидроксида натрия; 0,1 Н раствор сульфата меди (II); фарфоровая чашка; песчаная и водяная баня; стеклянная палочка; фильтр складчатый; пробирки (5 штук); спиртовка; сетка; штатив с держателем.

*Опыт желательно проводить одновременно с различными жирами.*

**Проведение работы.** В небольшую фарфоровую чашку помещают 3 г жира и 6-7 мл концентрированного раствора щелочи. Нагревают смесь на сетке или на песочной бане 20-30 мин до слабого кипения, часто перемешивая палочкой во избежание толчков при кипячении. Время от времени в смесь подливают дистиллированную воду взамен выкипающей, сохраняя первоначальный общий объем смеси. Через 15-20 мин проверяют полноту омыления, для чего отливают несколько капель смеси в пробирку, добавляют 5-6 мл дистиллированной воды (*лучше горячей*) и нагревают раствор при встряхивании на водяной бане или пламенем горелки. Если проба растворяется в воде нацело, не выделяя капель жира, омыление можно считать законченным; в противном случае продолжают нагревать смесь жира и щелочи еще несколько минут, после чего снова проверяют полноту омыления.

Когда полное омыление достигнуто, в чашку добавляют при перемешивании палочкой 10-15 мл горячего насыщенного раствора хлорида натрия, после дают смеси отстояться и остыть. На поверхности водного раствора всплывает слой мыла, затвердевающий при охлаждении; его отделяют и используют для опытов 4 и 5.

К оставшемуся водному раствору добавляют концентрированную соляную кислоту по каплям точно до нейтрализации по бумаге Конго, и жидкость фильтруют через маленький складчатый фильтр, предварительно смоченный водой. Фильтрат упаривают в чашечке до начала кристаллизации солей. Затем охлаждают, добавляют 5-10 мл спирта и хорошо перемешивают, жидкость сливают, снова упаривают ее до консистенции сиропа и испытывают его на присутствие глицерина.

**Анализ пробы на присутствие глицерина.** В пробирке получают гидроксид меди (II), для этого в 0,1 Н раствор сульфата меди (II) вводят раствор 0,1 Н раствор гидроксида

натрия в небольшом избытке. Отфильтровав большую часть жидкости через маленький фильтр, вносят стеклянной палочкой небольшое количество осадка с фильтра в пробирку с 0,5-1 мл воды и несколькими миллилитрами сиропа, полученного в опыте 2. Встряхнув пробирку, дают ее содержимому отстояться и отмечают появление сине-фиолетовой окраски жидкости.

### ***Опыт № 3. Омыление жиров щелочью в водноспиртовом растворе***

**Реактивы и оборудование:** подсолнечное или другое жидкое растительное масло; хлорид натрия (насыщенный водный раствор); индикаторная бумага Конго; этиловый спирт; концентрированный раствор гидроксида натрия; водяная баня; стеклянная палочка; пробирки (3 штуки); стакан со льдом; спиртовка; сетка; штатив с держателем.

*Опыт проводят одновременно с различными жирами.*

**Проведение работы.** В широкую пробирку помещают 3 г жира, 3 мл спирта и 3 мл концентрированного раствора щелочи, перемешивают смесь встряхиванием или при помощи палочки и нагревают пробирку на водяной бане до начала кипения. Смесь быстро становится однородной, и через 3-5 мин. омыление уже полностью заканчивается. (*Проверку на полноту омыления*).

К полученной густой жидкости добавляют при перемешивании горячий насыщенный раствор хлорида натрия. Жидкость мутнеет и выделяется слой мыла, всплывающий на поверхность. Раствором соли заполняют почти всю пробирку, чтобы высоленный слой мыла поднялся до ее отверстия. Дают смеси отстояться в течение нескольких минут на водяной бане, затем погружают пробирку почти до краев в стакан с холодной водой на 5-10 мин., при этом слой мыла затвердевает.

Полученное мыло извлекают из пробирки палочкой или шпателем и используют для опытов 4, 5. В оставшемся растворе обнаруживают присутствие глицерина по методике, приведенной в опыте 2.

#### ***Опыт № 4. Растворимость и обменные реакции мыла***

**Реактивы и оборудование:** мыло (полученное в опытах 2 или 3); сульфат кальция (насыщенный 0,2 %-ный водный раствор); ацетат свинца (2-3 %-ный водный раствор); 0,1 Н раствор хлорида кальция; 0,1 Н раствор ацетата свинца; дистиллированная вода; спиртовка; пробирки (6 штук); держатель.

##### **Проведение работы.**

**А.** В две пробирки помещают по 0,1-0,2 г одного и того же мыла и добавляют в обе пробирки дистиллированную воду: в одну пробирку 1 мл, а в другую 6-8 мл. Нагревая и встряхивая, переводят мыло в обеих пробирках в раствор, после чего охлаждают обе пробирки в стакане с холодной водой. Более концентрированный раствор мыла образует при этом плотный студень; разбавленный же раствор остается жидким и при встряхивании сильно пенится. Мыло, приготовленное из растительного масла, растворяется в воде значительно легче, чем мыло, приготовленное из сала.

**Б.** Полученный разбавленный, слегка опалесцирующий раствор мыла делят на три части и добавляют в таком же объеме в одну часть водопроводную воду, в другую - 0,1 Н раствор хлорида кальция и в третью - 0,1 Н раствор ацетата свинца. При введении двух последних растворов образуются белые осадки кальциевого и свинцового мыла; водопроводная вода, в зависимости от ее жесткости, дает муть или хлопья кальциевого и магниевого мыла. Во всех опытах жидкость над полученным осадком почти не образует пены в отличие от исходного раствора мыла при встряхивании.

#### ***Опыт № 5. Гидролиз мыла***

**Реактивы и оборудование:** мыло (полученное в опытах 2 и 3); хлорид натрия (насыщенный водный раствор); этиловый спирт; дистиллированная вода; спиртовка; пробирки (5 штук); держатель; фильтровальная бумага.

**Проведение работы.** Около 0,5 г полученного высаливанием мыла растворяют при нагревании в 4-5 мл дистилли-

рованной воды и повторно высаливают горячим насыщенным раствором хлорида натрия (см. опыт 3). Дав всплывшему мылу застыть, перекадывают его на фильтровальную бумагу и отжимают досуха. Кусочек очищенного этим путем мыла помещают в сухую пробирку, приливают 1-2 мл спирта, взбалтывают и добавляют 1-2 капли фенолфталеина. Затем осторожно, по стенке, вливают эту жидкость в другую пробирку с 3-5 мл воды и наблюдают изменение окраски на границе двух слоев.

### Вопросы и задания

1. Напишите и назовите функциональные группы, характерные для различных классов органических соединений.

2. Напишите формулы фенола и крезола. Какое практическое применение находят эти вещества?

3. Составьте формулы уксусного и пропионового альдегида, бутилового спирта, бутилата натрия.

4. Напишите уравнение реакции между муравьиной кислотой и пропиловым спиртом.

5. Составьте уравнения реакций:



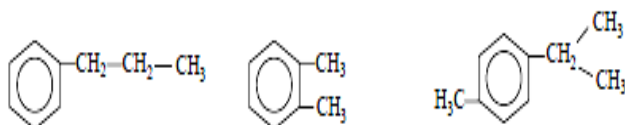
6. Напишите схему получения малоновой кислоты из натриевой соли хлоруксусной кислоты через нитрил. Назовите ее по международной номенклатуре.

7. Как получить масляную кислоту с помощью магниорганического синтеза.

8. Напишите схему получения изовалериановой кислоты: из соответствующего спирта через альдегид; из галогенпроизводного через нитрил.

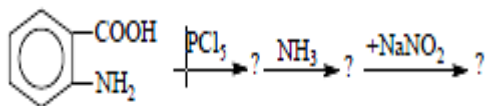
9. Приведите реакции промышленных способов получения уксусной, щавелевой кислот из алканов и оксосинтезом.

10. Какие кислоты можно получить при окислении соединений:

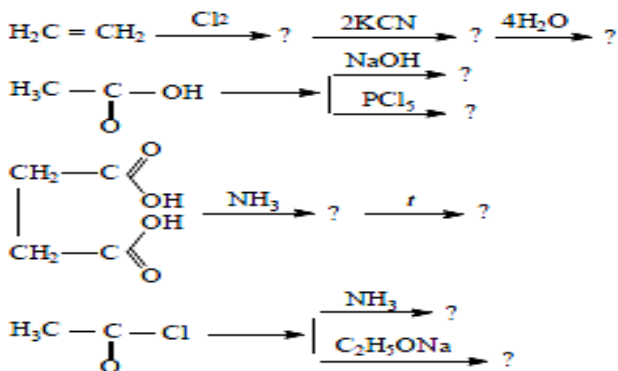


Назовите их.

11. Напишите схему следующих превращений:



12. Напишите схемы следующих превращений и назовите продукты реакций:



13. Какие физико-химические методы идентификации карбоновых кислот Вам известны? Укажите их характеристические частоты.

14. Напишите схему взаимодействия фумаровой кислоты с разбавленным раствором перманганата калия.

15. Объясните, почему двухосновные кислоты (особенно со сближенными карбоксильными группами) более сильные, чем одноосновные. Какие продукты получаются при нагревании щавелевой и янтарной кислот?

16. Чем объясняются более кислые (по сравнению со спиртами) свойства карбоновых кислот? Изобразите схемой сдвиги электронной плотности в карбоксильной группе.

## 10. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ, АМИНОКИСЛОТ И АМИДОВ КИСЛОТ

### Лабораторная работа № 14. Основные химические свойства аминов, аминов кислот и амидов кислот

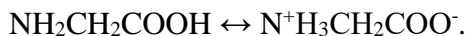
**Цель:** познакомиться с основными химическими свойствами азотсодержащих органических соединений на примере аминокислот.

**Реактивы:** 2 и 10 %-ный раствор аминокислотной кислоты (глицина)  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ; 20 %-ные водные растворы индикаторов (метиловый оранжевый, лакмуса); 20 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; кристаллическая соль основного карбоната меди (II)  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ; 10 %-ный раствор гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ ; 10 %-ный раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ ; уксусная кислота (ледяная)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; концентрированная соляная кислота  $\text{HCl}$ ; кристаллический оксид меди (II); насыщенный раствор гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (баритовая вода); 10 %-ный раствор формалина.

**Оборудование:** пробирки (6 штук); штатив; спиртовая горелка; держатель для пробирок; стакан химический на 100 мл; палочка стеклянная; бумага лакмусовая; пробка с газоотводной трубкой; стакан со льдом колотый; шпатель.

#### *Опыт № 1. Отношение аминокислот к индикаторам*

**Проведение работы.** В три пробирки налить по 10 капель 2 %-ного раствора аминокислотной кислоты (глицина) и добавить по 2 капли растворов индикаторов: в первую – метиловый оранжевый, во вторую – лакмус, в третью – фенолфталеин. Как изменяется цвет индикаторов? Отмечают реакцию среды:



Объяснить наблюдения, опираясь на уравнение диссоциации аминокислоты с образованием биполярных ионов:



### Опыт № 2. Образование комплексной медной соли аминокислоты

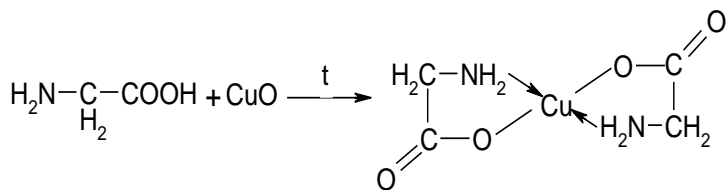
#### Проведение работы.

**А.** В сухую пробирку внести шпателем карбонат меди (II) и 1,5 мл 2 %-ного раствора аминокислоты. Реакционную смесь нагреть на спиртовке. После нагревания хорошо видна синяя окраска раствора. Раствор разделить на две пробирки. В одну пробирку с раствором добавить 2 капли раствора гидроксида натрия. Выпадает ли осадок гидроксида меди? Почему?

Вторую пробирку с раствором охладить в стакане с ледяной водой. Постепенно выпадают кристаллы труднорастворимой медной соли аминокислоты. Для ускорения процесса кристаллизации стенку пробирки потереть стеклянной палочкой. Образование комплексных окрашенных в синий цвет медных солей характерно для α-аминокислот:



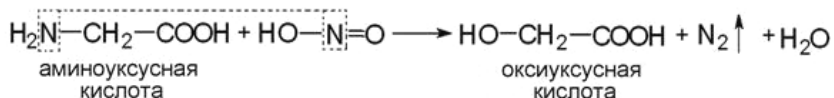
**Б.** К 1-2 мл 10 %-ного раствора аминокислоты добавляют 0,5 г оксида меди (II). Смесь кипятят. Появляется характерное окрашивание:



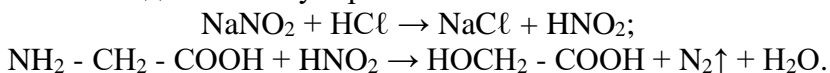
### **Опыт № 3. Взаимодействие аминокислот с азотистой кислотой**

#### **Проведение работы.**

**А.** Аминокислоты взаимодействуют с азотистой кислотой с выделением азота. Эту реакцию используют для количественного определения аминокислот. К 1 мл 10 %-ного раствора глицина прилить 1 мл 10 %-ного раствора нитрита натрия и 1-2 капли ледяной уксусной кислоты. При встряхивании пробирки наблюдается выделение азота в виде мелких пузырьков:



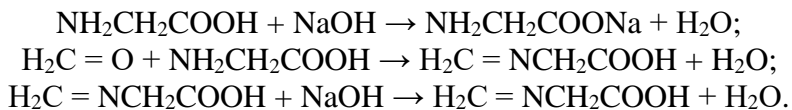
**Б.** В пробирку наливают 0,5-1 мл 10 %-ного раствора аминоуксусной кислоты и добавляют 3-5 капель 10 %-ного нитрита натрия и столько же соляной кислоты. При встряхивании выделяются пузырьки газа:



### **Опыт № 4. Свойства аминокислот. Действие формальдегида на аминокислоты**

**Проведение работы.** В пробирку наливают 2 мл 10 %-ного раствора аминоуксусной кислоты и добавляют по каплям подкрашенный фенолфталеином разбавленный раствор щелочи до появления слабой не исчезающей окраски.

В другую пробирку помещают 2 мл 10 %-ного раствора формалина и также добавляют по каплям раствор щелочи до появления слабой окраски. Затем смешивают обе окрашенные жидкости из первой и второй пробирок. При этом происходит обесцвечивание смеси, то есть появление кислой реакции в результате смешения щелочных растворов. При дальнейшем постепенном добавлении к этой смеси окрашенного раствора щелочи окраска фенолфталеина продолжает исчезать.



**Опыт № 5. Реакция с азотистой кислотой (на первичные жирные амины и аминокислоты)**

**Реактивы и оборудование:** соли первичных алифатических аминов; аминокислоты (гликокол); 2 Н раствор соляной кислоты; 5 %-ный раствор нитрита натрия; кристаллическая мочевины; стакан емкостью 50 мл (2 штуки); стакан емкостью 100 мл со льдом (1 штука).

**Проведение работы.** Растворите около 0,1 г вещества в 6 каплях соляной кислоты при комнатной температуре, охладите до 5 °С во льду и добавьте 5 капель раствора нитрита натрия. Происходит выделение пузырьков азота.

Напишите уравнение реакции.

**Опыт № 6. Обнаружение третичных аминов по реакции с лимонной кислотой и искусным ангидридом**

**Реактивы и оборудование:** триэтиламин; 2 %-ный раствор лимонной кислоты в искусном ангидриде; термостойкий стакан емкостью 50 мл (1 штука); водяная баня; держатель; спиртовая горелка.

**Проведение работы.** 0,5 мл раствора лимонной кислоты смешайте с 0,5 мл триэтиламина и нагрейте смесь на кипящей водяной бане. Возникает пурпурно-красная окраска. Химизм процесса не установлен.

**Опыт № 7. Цветные реакции аминокислот**

**Реактивы и оборудование:** 0,1 %-ный раствор глицина; кристаллический ацетат натрия; кристаллический сульфат меди; 3 %-ный раствор хлорида железа (III); 0,1 %-ный раствор нингидрина; пробирка (6 штук); капельная пипетка.

**Проведение работы.**

**А.** К 1 мл 0,1 %-ного раствора глицина добавьте по 0,5 г  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Раствор становится ярко-синим.

**Б.** К 2 мл 0,1 %-ного раствора глицина прилейте 1 мл 3 %-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Возникает красная окраска.

В слабокислых средах аминокислоты с солями меди и железа дают ярко окрашенные хелаты.

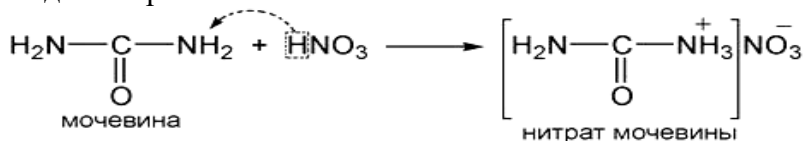
**В.** К 3 мл 0,1 %-ного раствора глицина прибавьте 2 мл 0,1 %-ного раствора нингидрина и взболтайте. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет. При необходимости нагреть до кипения.

*Аминокислоты могут давать желтую, красную или синюю окраску.*

### **Опыт № 8. Исследование основных свойств мочевины**

**Реактивы и оборудование:** кристаллическая мочевины; дистиллированная вода; концентрированная азотная кислота; стакан емкостью 100 мл; шпатель; индикаторная бумага.

**Проведение работы.** В пробирку внести мочевины шпателем и добавить несколько капель воды до ее полного растворения. Как растворяется мочевины? Каплю раствора нанести на индикаторную бумажку. По цветной шкале определить рН раствора мочевины. Основные свойства мочевины можно обнаружить при взаимодействии ее с кислотами. К полученному раствору добавить 2-3 капли концентрированной азотной кислоты. Через несколько секунд наблюдают выпадение кристаллов солей мочевины:



Способность мочевины образовывать труднорастворимую соль с азотной кислотой используется для обнаружения мочевины.

### **Опыт № 9. Разложение мочевины при гидролизе**

**Реактивы и оборудование:** кристаллическая мочевины; дистиллированная вода; баритовая вода (насыщенный раствор гидроксида бария); лакмусовая бумага; шпатель; пробирки (2 штуки).

**Проведение работы.** В пробирку шпателем внести 0,5 г мочевины и добавить 1-2 мл баритовой воды (насыщенный

раствор гидроксида бария). Раствор нагреть до выпадения в осадок карбонатов бария. Влажная лакмусовая бумага (рис. 10.1), поднесенная к отверстию пробирки во время кипячения раствора, синее в связи с выделением аммиака. Наблюдается образование газа (*обнаружить по запаху и по посинению лакмусовой бумажки*) и карбоната бария, выпавшего в осадок.

В живых организмах гидролиз мочевины происходит под действием фермента уреазы:

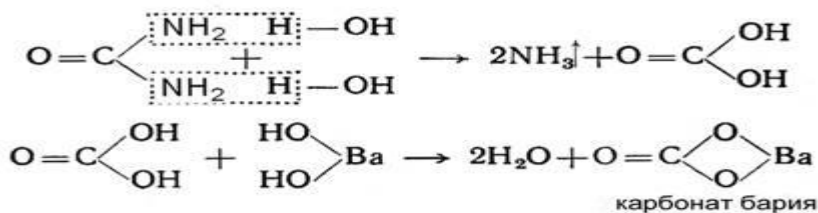


Рис. 10.1. Гидролиз мочевины: 1- красная лакмусовая бумага

### **Опыт № 10. Разложение мочевины при нагревании**

**Реактивы и оборудование:** 20 %-ный раствор и кристаллическая мочевины; баритовая вода (насыщенный раствор гидроксида бария); 2 Н раствор сульфата меди (II); 2 Н раствор гидроксида натрия; 1 %-ный раствор белка; пробирки (5 штук); держатель; шпатель; спиртовая горелка.

#### **Проведение работы.**

**А.** Поместите в пробирку 0,5-1 г мочевины и нагревайте до тех пор, пока полученный сплав не затвердеет. Охладив пробирку, добавьте в нее 1 мл воды и прокипятите. Слейте жидкость в другую пробирку и добавьте 1 мл 2 Н раствора NaOH и 0,5 мл 2 Н раствора CuSO<sub>4</sub>. Появляется розово-фиолетовое окрашивание комплексной медной соли биурета.

Напишите схему образования биурета.

**Б.** К 1 мл 1 %-ный раствора белка добавьте равный объем 2 Н раствора NaOH и 0,5 мл 2 Н раствора  $\text{CuSO}_4$ . Появляется розово-фиолетовое окрашивание комплексной соли биурета. Биуретовая реакция - одна из цветных реакций на белок и полипептиды.

### **Опыт № 11. Реакция мочевины с азотистой кислотой**

**Реактивы и оборудование:** мочевины кристаллическая, 20 %-ный раствор мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ; 20 %-ный раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ ; уксусная кислота (ледяная)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; баритовая вода (насыщенный раствор гидроксида бария); пробирки (5 штук); изогнутая газоотводная трубка; держатель; штатив; спиртовая горелка.

**Проведение работы.** В пробирку налить 1 мл 20 %-ного раствора мочевины, 1,5 мл 20 %-ного раствора нитрита натрия и 2-3 капли ледяной уксусной кислоты. Пробирку закрыть пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустить в пробирку с баритовой водой, как это показано на рис. 10.2.

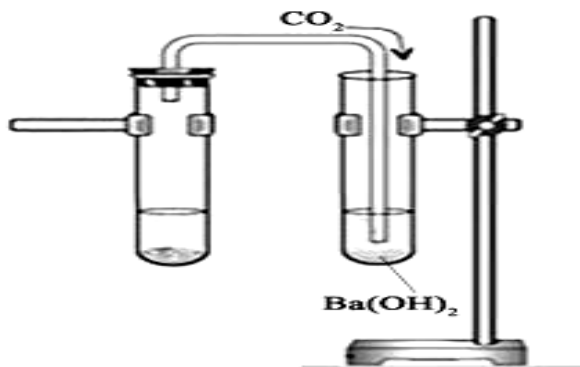
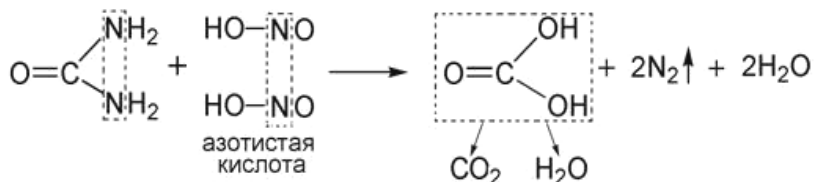


Рис. 10.2. Взаимодействие мочевины с азотистой кислотой

Пробирку с реакционной смесью встряхнуть и наблюдать интенсивное выделение пузырьков газов – азота и оксида углерода (IV). Последний обнаруживают по помутнению баритовой воды. Записать приведенное уравнение реакции. Под-

писать в уравнении названия всех исходных веществ и продуктов реакции:



Эту реакцию, также как и реакцию аминокислот с азотистой кислотой, используют для качественного определения мочевины по методу Ван-Слайпа (масса мочевины рассчитывается по объему выделившегося азота).

### **Опыт № 12. Конденсация мочевины с формальдегидом**

**Реактивы и оборудование:** кристаллическая мочевина, 40 %-ный раствор формалина; пробирки (2 штуки); держатель; спиртовая горелка.

**Проведение работы.** В сухую пробирку поместите 2-3 лопаточки мочевины так, чтобы высота слоя была 2-3 мм. Добавьте 3-4 капли 40 %-ного раствора формалина, чтобы получился прозрачный раствор мочевины. Осторожно нагрейте над пламенем горелки. Реакция конденсации далее протекает экзотермически. Через несколько секунд содержимое пробирки мутнеет вследствие образования мочевиноформальдегидной смолы.

### **Опыт № 13. Свойства аминов. Гидролиз ацетамида**

**Реактивы и оборудование:** кристаллический ацетамид, 2 Н раствор гидроксида натрия; лакмусовая бумага; пробирки (2 штуки); держатель; спиртовая горелка.

**Проведение работы.** Поместите в пробирку 0,5 г ацетамида поместите в пробирку, добавьте 0,5 мл 2 Н NaOH и нагрейте. Резкий запах аммиака, и посинение лакмусовой бумаги свидетельствуют о гидролизе ацетамида.

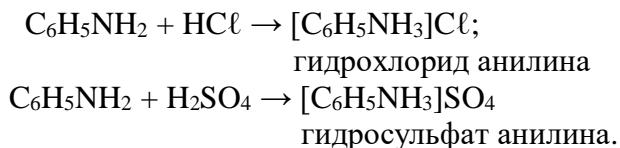
Напишите схему реакции гидролиза ацетамида и взаимодействия продукта гидролиза со щелочью.

### **Опыт № 14. Ароматические амины.**

#### **Взаимодействие анилина с минеральными кислотами**

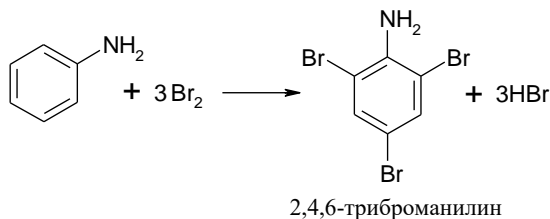
**Реактивы и оборудование:** 10 %-ный раствор соляной кислоты  $\text{HCl}$ ; 10 %-ный раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 10 %-ный раствор анилина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; бромная вода (насыщенный водный раствор брома) пробирки (4 штуки); держатель.

**Проведение работы.** В две пробирки наливают по 1 мл 10 %-ного раствора анилина. В одну добавляют несколько капель 10 %-ного раствора  $\text{HCl}$ , в другую 10 %-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В первой раствор становится прозрачным вследствие растворения образующегося гидрохлорида анилина, во второй выпадает белый осадок труднорастворимой соли - гидросульфата анилина:



### **Опыт № 15. Бромирование анилина**

**Проведение работы.** В пробирку помещают 1 мл 10 %-ного раствора анилина и 1 мл дистиллированной воды, энергично встряхивают пробирку для получения эмульсии и добавляют 1 мл бромной воды. При этом происходит обесцвечивание бромной воды и появляется осадок.

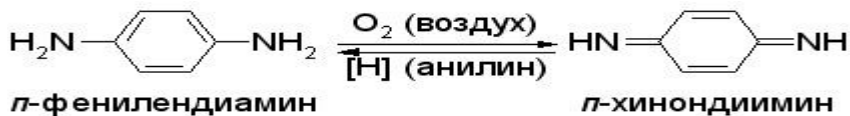


### **Опыт № 16. Окисление анилина**

**Реактивы и оборудование:** 10 %-ный раствор анилина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; 10 %-ный раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; кристаллический бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 10 %-ный раствор гидрохлорида анилина; кристаллический п-фенилендиамин; кристаллический сульфат меди  $\text{CuSO}_4$ .

## Проведение работы.

**А.** В пробирку наливают 1 мл дистиллированной воды и 2-3 капли анилина, тщательно перемешивают, добавляют 0,5 г бихромата калия и 0,5 мл 10 %-ного раствора серной кислоты. Жидкость окрашивается в черный цвет. Конечным продуктом окисления является краситель «Анилиновый чёрный». Окисление облегчается добавкой п-фенилендиамина, который легко окисляется в соответствующий хинондиимин, восстанавливающийся обратно в диамин за счёт энергичного окисления анилина:



**Б.** Для получения пигмента глубоко-чёрного 1мл 10 %-ного раствора гидрохлорида анилина добавляют 0,5 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 0,5 мл 10 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и катализатора  $\text{CuSO}_4$  в количестве не более 0,5 г при температуре раствора 25-30 °С. Роль окислителя может играть воздух, если вести окисление в присутствии п-фенилендиамина (добавить его в количестве до 15 % от массы анилина) и 0,5 г  $\text{CuSO}_4$  при 70 °С и рН около 2. Образование Анилинового чёрного (пигмента глубоко-чёрного) проходит через ряд стадий: образование индамина из двух молекул анилина, дальнейшее «удвоение» в четырёхъядерный индамин и соединение двух молекул последнего в восьмиъядерный индамин с одним хиноидным ядром (фиолетовый Протоэмеральдин). Окислением ещё одного ядра в хиноидное получается синий Эмеральдин, окислением третьего ядра - тёмно-синий Нигранилин, четвёртого - зеленеющий чёрный Пернигранилин. Последний этап - присоединение трёх молекул анилина с образованием незеленеющего красителя, в молекуле которого имеется три остатка N-фенил феназония. Все стадии изменения окраски хорошо прослеживаются в ходе окисления (рис. 10.3).

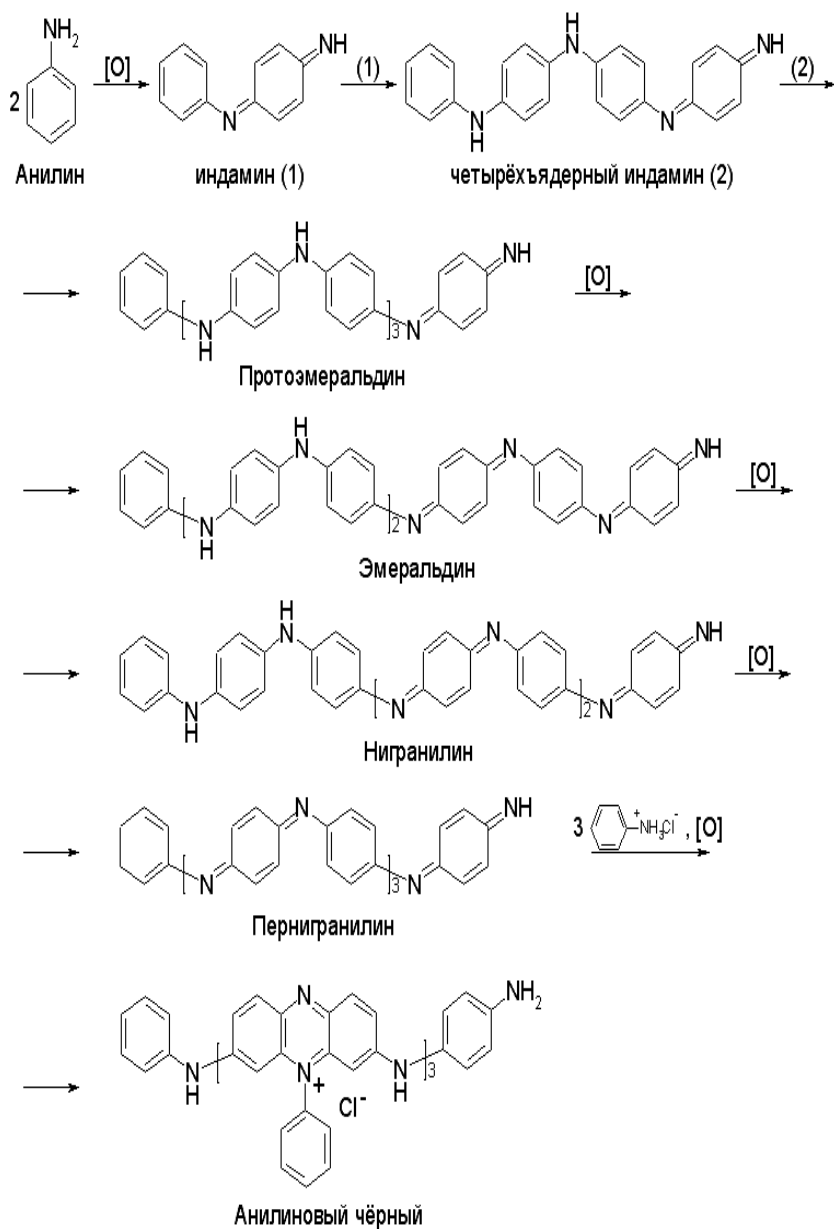


Рис. 10.3. Схема превращений анилина в краситель «Анилиновый чёрный»

# 11. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

## 11.1. Теоретическая часть

### 11.1.1. Основные понятия химии полимеров

**Макромолекула** – от греческого слова «макрос» – большой, длинный.

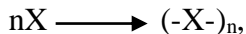
**Мономер** – исходное вещество для получения полимеров.

**Полимер** – много мер (структурное звено).

**Структурное звено** – многократно повторяющиеся в макромолекуле группы атомов.

**Степень полимеризации  $n$**  – число структурных звеньев в макромолекуле.

Схему образования полимера можно представить следующим образом:



где  $X$  – мономер;  $(-X-)$  – структурное звено;  $n$  – степень полимеризации;  $(-X-)_n$  – макромолекулы полимеров.

**Высокомолекулярными называют соединения** с молекулярным весом от десяти тысяч до миллиона и более углеродных единиц. Молекулы таких веществ, содержащие от нескольких сотен до сотен тысяч атомов, обладают по сравнению с обычными молекулами большими размерами. Поэтому их называют **макромолекулами**. Химическое звено молекулы полимера почти полностью, а иногда и полностью соответствует химическому составу исходного низкомолекулярного соединения, из которого получают полимер. Эти низкомолекулярные соединения называют **мономерами**.

**Различают природные высокомолекулярные соединения** (белки, крахмал, целлюлоза, натуральный каучук), **модифицированные и синтетические**, полученные химическим путем за счет объединения многих молекул обычного размера в одну макромолекулу. Макромолекулы построены путем

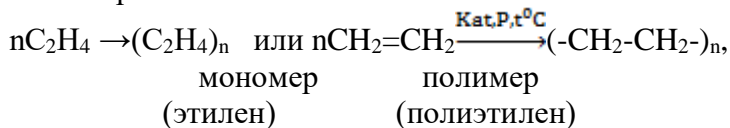
многократного повторения структурных одинаковых единиц, называемых химическими звеньями, связанных между собой ковалентной связью. Поэтому их называют высокополимерами (или полимерами) от греческих слов *поли* - множество и *мерос*- часть. Эта особенность позволяет записывать эмпирические формулы высокомолекулярных соединений в кратком виде. Например, формула поливинилхлорида записывается как  $(C_2H_3Cl)_n$ . В промышленности часто применяются полихлорвинил, бакелит, капрон, нейлон которые могут служить примером синтетических высокомолекулярных соединений.

Высокополимеры или полимеры являются основой для получения таких важных в народном хозяйстве страны материалов, как пластические массы, синтетические волокна, синтетические каучуки, электроизоляционные смолы другие соединения. Исходным сырьем для производства многих полимеров служат нефтяные газы и продукты нефтяной и коксобензольной промышленности.

### 11.1.2. Получение и свойства полимеров

***Высокополимерные соединения получают путем полимеризации или поликонденсации.***

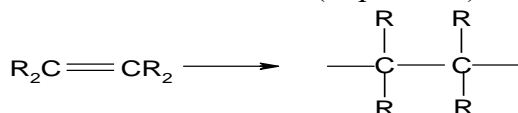
***Реакция полимеризации*** - это процесс соединения одинаковых молекул (мономеров), протекающих за счет разрыва кратных связей, с образованием высокомолекулярного соединения (полимера). Реакция полимеризации заключается в соединении многих молекул исходного вещества в одну макромолекулу. Например, реакция полимеризации этилена схематически изображается:



где  $n$  - степень полимеризации (число молекул мономера)

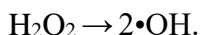
Побочных продуктов при этом не возникает, и молекулярный вес полимера равен сумме молекулярных весов тех молекул, которые его образовали. ***Число  $n$  названо степенью***

**полимеризации. Необходимыми условием для реакции полимеризации является наличие двойной или тройной связи в молекулах мономеров.** Под действием тех или иных агентов (света, тепла, энергии радиоактивных частиц, энергии веществ, специально введенных для этой цели) одна связь разрывается, и молекула превращается в радикал, обладающий двумя свободными валентностями (бирадикал):

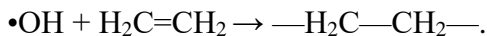


Своими свободными валентностями эти радикалы связываются между собой, образуя макромолекулы.

Известным советским ученым академиком Н.Н. Семеновым было установлено, что реакции полимеризации протекают по цепному механизму. Рассмотрим реакцию полимеризации этилена с участием, так называемого иницирующего вещества, роль которого состоит в образовании свободных радикалов, нужных чтобы реакция началась. Обычно для этой цели выбирают пероксиды, которые вследствие небольшой прочности связи между атомами кислорода легче образуют свободные радикалы, чем молекулы многих других веществ. Так, например, молекула пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  распадается на два радикала  $\bullet\text{OH}$ :



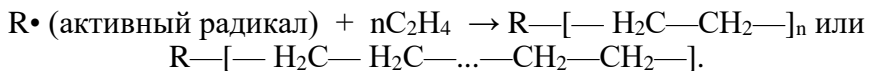
Каждый радикал  $\bullet\text{OH}$  действует на молекулу этилена таким образом, что двойная связь в ней превращается в ординарную связь и молекула превращается в бирадикал  $\text{---H}_2\text{C---CH}_2\text{---}$ :



Один конец бирадикала связывается с радикалом  $\bullet\text{OH}$ , а другой остается свободным:  $\text{---H}_2\text{C---CH}_2\text{---OH}$ .

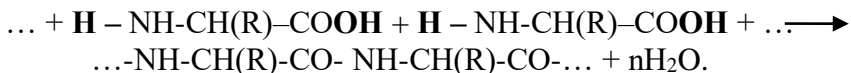
Следовательно, вместо первоначального радикала  $\bullet\text{OH}$  появляется более сложный, который действует подобно предыдущему радикалу, и весь рост молекулы является ростом радикала.

Схематично реакцию в общем виде можно записать так:

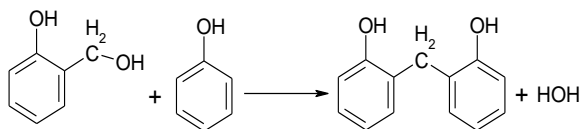
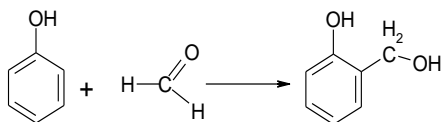


Рост цепи продолжается до тех пор, пока ее свободная валентность не будет насыщена другим радикалом. **В цепном механизме можно различить три этапа: образование радикалов, начинающих реакцию, рост цепи, обрыв цепи.** Поскольку обрывы цепей могут происходить для различных молекул в моменты, когда они достигли различной длины, то, очевидно, что степень полимеризации  $n$  является только средней величиной. Один и тот же полимер состоит из молекул разной величины и различной массы.

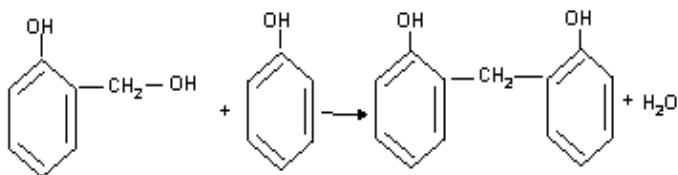
**Поликонденсация** – процесс получения полимеров из мономеров, структура которых изменяется в получаемом полимере и при этом происходит выделение каких-либо низкомолекулярных веществ, таких как: вода, аммиак и других. В процессах поликонденсации также имеет место объединение многих молекул в одну макромолекулу в результате химического взаимодействия между функциональными группами, которое сопровождается образованием низкомолекулярных веществ (воды, хлористого водорода, аммиака и так далее). Для реакции поликонденсации нужны особые молекулы. В их состав должны входить две или более функциональные группы (-ОН, -СООН, -NH<sub>2</sub>). Например, соединение молекул аминокислот:



Еще пример, образование поликонденсационной новолачной смолы из фенола и формальдегида протекает по схеме:



Взаимодействие фенола и формальдегида приводит к образованию фенолоспирта. Далее молекула фенолоспирта  $C_6H_4-OH(-CH_2-OH)$  вступает во взаимодействие с другой молекулой фенола  $C_6H_5-OH$  с образованием продукта конденсации:

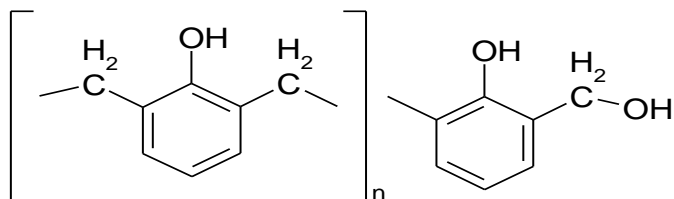


фенолоспирт

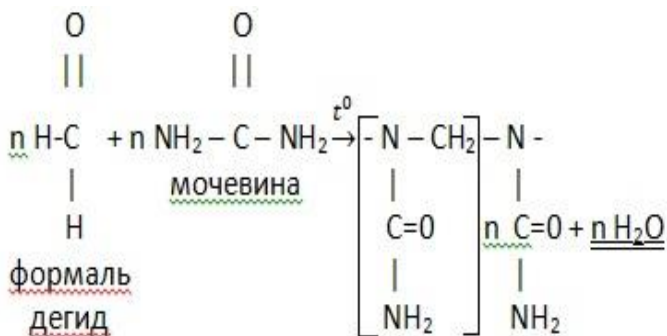
фенол

продукт конденсации

Продукт конденсации опять соединяется с формальдегидом, образуя фенолоспирт, но уже более сложного строения, который снова реагирует с фенолом, и так далее. В результате образуется полимер следующего строения:



Для алкенов характерны реакции полимеризации, идущие по месту разрыва двойной связи. Еще один пример, образование мочевиноформальдегидной карбамидной смолы:



мочевиноформальдегидная смола

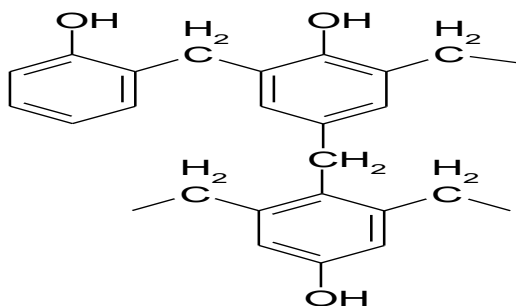
**Высокомолекулярные вещества** обладают некоторыми общими свойствам, определенной механической прочностью и другими, разлагаются они при высоких температурах без предварительного плавления. Свойства высокополимеров зависят не только от химического состава структурной единицы полимера (мономера), но в очень большой степени от величины молекулярного веса, геометрической формы макромолекул, строения цепей, характера и интенсивности взаимодействия между ними. В табл. 11.1 показаны основные отличия между двумя методами получения полимеров.

Таблица 11.1

Различия между методами получения полимеров

Реакция полимеризации	Реакция поликонденсации
1. Молекула мономера содержит кратные связи или неустойчивый цикл.	1. Молекула мономера содержит не менее 2 <sup>x</sup> функциональных групп, способных реагировать с функциональными группами других мономеров.
2. Процесс протекает без образования побочных продуктов.	2. Процесс сопровождается образованием низкомолекулярных побочных продуктов (H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , HCl, и так далее)
3. Полимер и мономер имеют один и тот же элементный состав.	3. Протекает процесс с изменением химического состава мономера и полимера.





**Линейные полимеры** при повышении температуры становятся пластичными и даже могут перейти в вязко-текучее состояние. Понижением температуры эти полимеры можно снова перевести в твердое (стекловидное) состояние. Такая термообработка может многократно повторяться. В связи с этим такие полимеры названы **термопластичными**.

Пространственные полимеры при нагревании не могут быть переведены в пластичное состояние без разрыва химических связей между цепями макромолекулы, так как они при сильном нагревании подвергаются разрушению. Названы они **термореактивными**.

### 11.1.3. Природные высокомолекулярные органические соединения. Углеводы. Белки

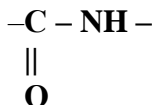
К природным высокомолекулярным соединениям относятся углеводы, белки, нуклеиновые кислоты. **Углеводы** – обширный класс органических соединений. Главным образом – это оксиальдегиды, окси-кетоны и их производные. Углеводы – природные соединения. Они являются основой жизни растений, входят в состав пищи 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.

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

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

**Аминокислоты** - соединения, содержащие одну или несколько амино- и карбоксильных групп. Наиболее распространенными являются  $\alpha$ -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  $\alpha$ -аминокислот, связанных пептидной связью:

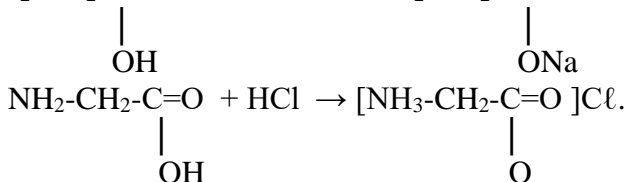


В состав белка могут входить более 20 аминокислот, по числу аминокислотных остатков белки классифицируют на ди-, три-, тетра- и полипептиды. Белки - высомолекулярные полипептиды, представляют собой сложные биополимеры. Их различают по составу и форме молекул, растворимости. По форме белки бывают фибриллярные, глобулярные и другие. 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 полипептидной 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.

#### 11.1.4. Химические свойства белков

**Белки** - азотсодержащие высокомолекулярные органические вещества со сложным составом и строением молекул. Белки - полимеры, состоящие из аминокислот. Аминокислоты - органические вещества, в составе которых имеются две функциональные группы: карбоксильная и аминогруппа. Аминокислоты проявляют амфотерные свойства:



**Структуры белка:**

**Первичная** - линейная, образована пептидными связями



**Вторичная** - спираль, образована водородными связями



**Третичная** - глобула, образована дисульфидными мостиками - S-S-

**Четвертичная** структура - образована катионами металла.

### 11.2. Лабораторная работа № 15.

#### Осаждение и растворение белков

**Цель работы:** исследовать свойства белков. Изучить качественные реакции на белки. Развивать умения составлять

химические уравнения реакций с органическими веществами. Изучить качественные реакции на белок.

**Реактивы и материалы:** образцы белка (яйца, бульон, молоко), лучше белок свежего куриного яйца, разбавленный дистиллированной водой вдвое; белые шерстяные и хлопчатобумажные нити (или ткань); натуральный и искусственный шелк; пшеничная мука. Растворы: 10 %-ный раствор ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ ; 96,6 %-ный и 40 %-ный водные растворы этилового спирта ( $C_2H_5OH$ ); 10 и 40 %-ный раствор гидроксида натрия ( $NaOH$ ); 10 %-ный раствор сульфата меди (II) ( $CuSO_4$ ); 10 %-ный раствор сульфата аммония  $(NH_4)_2SO_4$ ; 10 %-ный раствор формальдегида (формалина); концентрированная азотная кислота ( $HNO_3$ ); концентрированной соляной кислоты ( $HCl$ ); концентрированная уксусная кислота (ледяная) и 1 %-ного раствора  $CH_3COOH$ ; 25 %-ный раствор гидроксида аммония ( $NH_4OH$ ); натронная известь ( $NaOH$  и  $Ca(OH)_2$  в соотношении 1:1); лакмусовая бумага; металлический натрий.

**Оборудование:** штатив для пробирок; держатель для пробирок; 5 больших пробирок; мерный цилиндр на 10 мл; стеклянные палочки; пять резиновых или корковых пробок для больших пробирок; фильтровальная бумага или бумажные фильтры; сухое горючее или спировая горелка; капельная пипетка; стакан емкостью 50 мл (3 штуки); фарфоровая чашка; стакан емкостью 100 мл; держатель; сетка.

### ***Опыт № 1. Обратимые реакции осаждения. Отношение белков к кислотам и щелочам***

**Проведение работы.** К 2-3 мл раствора белка добавляют по каплям при встряхивании концентрированную уксусную кислоту. Наблюдается выпадение белка в осадок в виде мути или хлопьев. При дальнейшем добавлении кислоты осадок белка снова растворяется. Полученный кислый раствор делят на две части. Одну из них нагревают до кипения. При введении в горячую кислую жидкость 1-2 капель 10 %-ного

раствора сульфата аммония, белок свертывается. К другой части кислого раствора белка осторожно добавляют по каплям при встряхивании 10 %-ный раствор щелочи. При постепенной нейтрализации кислоты образуется осадок белка, снова растворяющийся в избытке щелочи.

### ***Опыт № 2. Необратимые реакции осаждения***

#### **Проведение работы.**

**А. Осаждение белков концентрированными минеральными кислотами.** Наливают в одну пробирку 1 мл концентрированной азотной кислоты, а в другую - 1-2 мл концентрированной соляной кислоты. Наклоняя каждую пробирку, осторожно вливают в нее по стенке 1-1,5 мл раствора белка так, чтобы он не смешивался с более тяжелым слоем кислоты, затем ставят пробирку в штатив. На границе раздела двух жидкостей сразу или постепенно появляется белое кольцо осадка белка. При встряхивании количества осадка, выпавшего при действии азотной кислоты, заметно увеличивается, а осадок, выпавший при действии соляной кислоты, растворяется в ее избытке.

**Б. Осаждение белков солями тяжелых металлов.** Помещают в две пробирки по 1-1,5 мл исследуемого раствора белка и добавляют в одну из них 10 %-ный раствор сульфата меди, а в другую - 10 %-ный раствор ацетата свинца. Реактив в обоих случаях вводят медленно, по каплям, при встряхивании. Первоначально образуется хлопьевидный осадок или раствор мутнеет вследствие выделения малорастворимого соединения белка с солью меди (голубого цвета) или солью свинца (белого цвета). При дальнейшем добавлении реактива осадок снова растворяется.

#### **В. Влияние рН среды на полноту осаждения белков.**

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

а) в первую пробирку добавьте 3 капли 10 %-ного раствора гидроксида натрия;

б) во вторую добавьте 1-2 капли 1 %-ного раствора СН<sub>3</sub>СООН. Содержимое двух пробирок нагрейте до кипения и

сделайте вывод о влиянии рН среды на полноту осаждения белков. Укажите аналитический эффект.

### ***Опыт № 3. Денатурация белков при нагревании.***

#### ***Свертывание белков***

#### **Проведение работы.**

**А.** Налейте в пробирку 1 мл раствора белка куриного яйца. Водный коллоидный раствор белка нагревают в химическом стакане. Образуется белый осадок (хлопья) свернувшегося белка. Белок - отфильтровывают и пытаются растворить в чистой воде. Растворение не происходит ни в обычных условиях, ни при нагревании. Объясните значение этих процессов в жизни организмов.

**Б.** Нагревают немного молока в химическом стакане. Сверху образуется пленка свернувшегося белка. Ее поднимают стеклянной палочкой и демонстрируют. Затем пленку переносят в пробирку и оставляют для следующих опытов (для цветной реакции).

### ***Опыт № 4. Денатурация белков при действии различных веществ***

#### **Проведение работы.**

**А.** К яичному белку прибавляют 10 %-ный раствор формальдегида (формалина). Происходит свертывание белка. Пытаясь растворить свернувшийся белок в воде, убеждаются, что это свертывание необратимо.

Опыт иллюстрирует дезинфицирующее действие формалина (действие на живые клетки) и применение его для сохранения биологических препаратов. Подобное свертывание белка наблюдают при действии на него спирта.

**Б.** В химический стакан наливают 50 мл молока, разбавляют его вдвое водой и прибавляют 1 мл 1 %-ного раствора уксусной кислоты. Белок (казеин), находившийся в коллоидном растворе, свертывается и выделяется в виде хлопьев. Подобный процесс происходит при скисании молока: образующаяся из молочного сахара молочная кислота вызывает свертывание белка. Свертывание прокисшего молока в творо-

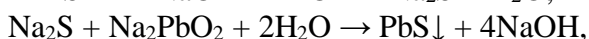
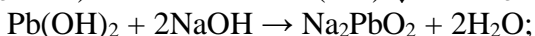
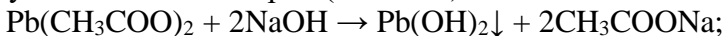
жистую массу наступает быстрее при кипячении молока.

**В.** В большую пробирку наливают раствор белка и добавляют к нему по каплям 10 %-ный раствор сульфата меди. Белок свертывается и образует осадок. На основании опыта можно судить о вредном действии солей тяжелых металлов на организм и о том, почему яичный белок принимается в качестве противоядия при подобных отравлениях.

#### ***Опыт № 5. Реакция Фоля***

##### **Проведение работы.**

Налейте в пробирку 1 мл раствора белка куриного яйца. Добавьте по каплям 10 %-ный раствор ацетата свинца (ЯД!) Запишите наблюдения и дайте им объяснение. 3 см<sup>3</sup> раствора белка прокипятите с 6 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора *NaOH* (обратите внимание на выделение аммиака). К 1 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора ацетата свинца прилейте 10 %-ного раствора *NaOH* по каплям до полного растворения выпавшего осадка. При этом образуется плюмбит натрия ( $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ ):



где RSH S-содержащая аминокислота.

Аминокислоты, содержащие сульфгидрильные группы -SH, подвергаются щелочному гидролизу с образованием сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ . Последний, взаимодействуя с плюмбитом натрия (образуется в ходе реакции между ацетатом свинца и *NaOH*), образует осадок сульфида свинца  $\text{PbS}$  черного или бурого цвета.

#### ***Опыт № 6. Осаждение и растворение белков***

##### **Проведение работы.**

**А. Растворение.** Налить в пробирку 2-3 мл раствора белка. Затем добавить к нему 0,5 мл 40 %-ного раствора этилового спирта. К взвеси белка прилить 10-15 мл дистиллированной воды. Перемешать содержимое пробирки стеклян-

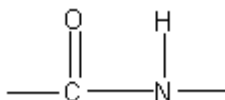
ной палочкой, а затем закрыть пробирку пробкой и хорошо ее встряхнуть. Обратит внимание на полученный результат.

### **Б. Денатурация (полное осаждение) белков при действии этилового спирта.**

Налить в пробирку 1-2 мл раствора белка и добавить к нему 1-2 мл 96,6 %-ного раствора этилового спирта. В пробирку с осадком белка прилить 10-15 мл дистиллированной воды. Перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой, а затем закрыть пробирку пробкой и хорошо ее встряхнуть. Обратит внимание на полученный результат.

### ***Опыт № 7. Цветные реакции белков или качественные реакции на белки***

Наиболее значимыми являются две цветные реакции белков: ксантопротеиновая и биуретовая. Ксантопротеиновая реакция заключается в действии на белок концентрированной азотной кислоты, в результате чего образуется желтое окрашивание. Биуретовая реакция заключается в действии на белок сульфата меди (II) в присутствии избытка щелочи, при этом образуется фиолетовое окрашивание. Химизм этих реакций чаще всего не рассматривается, однако может быть указано, что при ксантопротеиновой реакции происходит нитрование бензольных ядер белковой молекулы, а биуретовая реакция характерна для группы атомов, образующих пептидную связь:



### **Проведение работы.**

#### ***А. Ксантопротеиновая реакция***

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора белка и добавить к нему 0,5 мл концентрированной  $HNO_3$  (или к 1 мл раствора белка куриного яйца прилейте 5-6 капель концентрированной азотной кислоты). Стеклянной палочкой осторожно перемешайте реакцию смесь. Появляется белый осадок или раствор мутнеет, или белок свертывается и медленно окра-

шивается в желтый цвет (если добавили сразу избыток кислоты). Обратить внимание на цвет выпавшего осадка.

Через 1-1,5 минуты слегка нагрейте смесь веществ. При нагревании окрашивание наступает быстрее. При прибавлении избытка 25 %-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , добавляя его по каплям, окраска переходит в оранжевую окраску. Запишите наблюдения и дайте им объяснения.

Затем нагревают смесь на горелке до кипения и кипятят ее 1-2 минуты; при этом раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет. При кипячении осадок может частично или полностью раствориться в результате гидролиза, но характерная желтая окраска раствора сохраняется. Охладив смесь, осторожно, по каплям добавляют к кислой жидкости избыток (1-2 мл) 10 %-ного раствора  $\text{NaOH}$ . Выпадает осадок кислотного альбумината, образующий с избытком щелочи ярко-оранжевый раствор.

При добавлении к раствору белка концентрированной  $\text{HNO}_3$  и нагревании появляется желтое окрашивание, переходящее в присутствии щелочи  $\text{NaOH}$  в оранжевое окрашивание. Сущность реакции состоит в нитровании бензольного кольца циклических аминокислот азотной кислотой с образованием нитросоединений, выпадающих в осадок. Реакция выявляет наличие в белке циклических аминокислот.

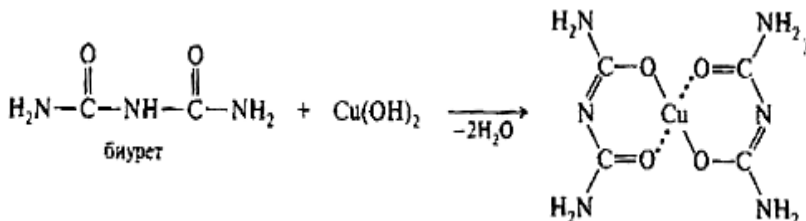
б) В демонстрационный стакан с концентрированной азотной кислотой погружают белые шерстяные и хлопчатобумажные нити (или ткань). Шерсть окрашивается в желтый цвет, хлопок не окрашивается. Окраска шерсти остается и при промывании ее водой. Такой же опыт ставят с натуральным и искусственным шелком: искусственный шелк не является белковым веществом и ксантопротеиновой реакции не наблюдается. Опыт может быть использован для распознавания белковых и растительных волокон.

в) В пробирку с пеночкой, снятой с кипяченого молока, прилейте 5-6 капель концентрированной  $\text{HNO}_3$  и наблюдают

ксантопротеиновую реакцию.

### **Б. Биуретовая реакция**

а) Налейте в пробирку 1 мл раствора белка куриного яйца. Добавьте 5-6 капель 10 %-ного раствора  $NaOH$ . Перемешайте стеклянной палочкой реакционную смесь. Прилейте 5-6 капель 10 %-ного раствора  $CuSO_4$  и перемешайте. Жидкость окрашивается в фиолетовый или красно-фиолетовый цвет:



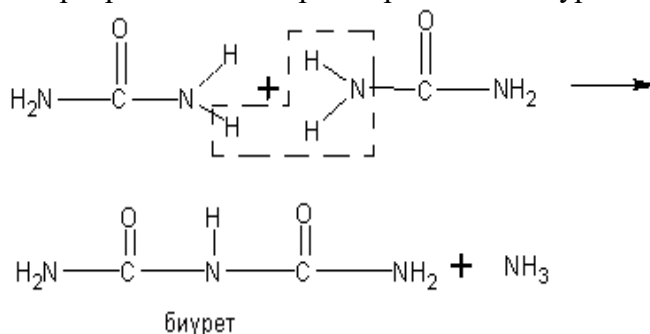
*Другой вариант опыта.* Налить в пробирку 2-3 мл раствора белка и добавить к нему 1-2 мл 10 %-ного раствора  $NaOH$ , а затем 1-2 мл 10 %-ного раствора  $CuSO_4$ . Обратить внимание на цвет выпавшего осадка. Затем необходимо перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и еще раз обратить внимание на цвет осадка. К 1-2 мл раствора белка добавляют равный объем 10 %-ного раствора  $NaOH$  и затем каплю (не больше) 10 %-ного раствора  $CuSO_4$ . Жидкость окрашивается в ярко-фиолетовый цвет, даже в окрашенной водной вытяжке из мяса. Запишите наблюдения и дайте им объяснения.

В основе ее лежит способность пептидных связей ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ ) образовывать с сульфатом меди в щелочной среде окрашенные комплексные соединения, интенсивность окраски которых зависит от длины полипептидной цепи. Раствор белка дает сине-фиолетовое окрашивание.

б) Немного пшеничной муки (чайную ложку) замешивают в фарфоровой чашке с водой. Образующееся тесто помещают в марлю и, разминая пальцами, промывают в стакане с водой до тех пор, пока из теста не будет стекать прозрачная

жидкость. Таким способом отмывается из муки крахмал, в остатке содержится белок. Белок кипятят в пробирке с водой и затем проводят биуретовую реакцию. С одними и теми же белками можно выполнить обе цветные реакции. Кипятят белую шерстяную ткань или волосы с раствором щелочи  $NaOH$ . Разливают раствор в две пробирки. В одной пробирке проводят биуретовую реакцию, в другой - ксантопротеиновую. Этот опыт, кстати, поясняет, почему капли щелочи губительно действуют на шерстяную одежду и почему при стирке шерстяные изделия нельзя кипятить с содой.

**Образование биурета.** Характерной реакцией карбамида является превращение его при нагревании в биурет:



При биуретовой реакции к 1 см<sup>3</sup> раствора белка добавьте 1 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора  $NaOH$ , затем по каплям добавляйте 10 %-ный раствор  $CuSO_4$ . **Наблюдаемый аналитический эффект - раствор приобретает фиолетовый цвет. Образуется биуретовый комплекс.** 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:



сульфида свинца  $PbS$ .

**Выполнение опыта:** К 1 мл раствора яичного белка добавляют 10 капель 10 %-ного раствора  $NaOH$  и осторожно кипятят около 1 минуты до полного растворения белка, затем пробирку охлаждают. Образующийся сульфид натрия  $Na_2S$  переходит в раствор. К полученному раствору приливают 2-3 капли 10 %-ного раствора ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ . Выпадает коричнево-черный осадок сульфида свинца  $PbS$  или появляется окрашивание раствора, указывающее на наличие в белке цистина. В пробирку помещают комочек белой шерстяной пряжи, 0,5 мл 40 %-ного раствора гидроксида натрия, 3-4 капли раствора ацетата свинца и нагревают содержимое пробирки в пламени спиртовки. Опишите наблюдаемое явление. Напишите схему реакции на примере соответствующего остатка аминокислоты.

**Примечание.** Открытие азота и серы можно провести в одном опыте. Белок кипятят с крепким раствором щелочи. Обнаруживают выделяющийся аммиак. После растворения белка разбавляют раствор водой и прибавляют раствор свинцовой соли  $Pb(CH_3COO)_2$ .

**Д. Горение как способ распознавания белковых материалов.** Вносят в пламя пучок шерсти, волос, перья птицы и другие белковые тела. Ощущается характерный запах жженных перьев или «паленого». Этот способ может быть использован как наиболее простой для распознавания белков. Например, чтобы отличить шерстяную пряжу от хлопчатобумажной ткани или натуральный шелк от искусственного материала, можно поджечь очень небольшие пучки нитей исследуемых образцов. Шерсть и натуральный шелк горят медленно и, как белковые тела, дают при этом характерный запах. Хлопковое волокно и искусственный шелк, представляющие собой в основном клетчатку, горят быстро, выделяя запах жженой бумаги.

**Е. Денатурация белков фенолом.** К 1-2 мл яичного белка или желатина добавляют 5 %-ный раствор фенола по каплям и наблюдают видимые изменения.

**Обработка полученных результатов.** Необходимо описать все наблюдения. По возможности составить схемы происходящих реакций. По результатам проделанной работы сделайте выводы о химических свойствах белков.

### 11.3. Лабораторная работа № 16.

#### Углеводы. Полисахариды. Аминокислоты. Свойства моно-, ди- и полисахаридов

**Цель работы:** доказать строение альдоз и кетоз - провести качественные реакции. Изучить кислотный гидролиз ди- и полисахаридов. Познакомиться с основными химическими свойствами аминокислот.

**Реактивы и материалы:** 1 и 2 %-ные растворы глюкозы, фруктозы, лактозы и сахарозы; концентрированные и 2 Н растворы соляной, серной и азотной и уксусной кислот; 10 и 40 %-ный раствор гидроксида натрия  $NaOH$ ; 1 Н раствор гидроксида аммония  $NH_4OH$ ; 0,2 Н раствор нитрата серебра; 5 %-ный раствор, 1 Н раствор и кристаллический сульфат меди (II)  $CuSO_4$ ; 1 %-ный раствор крахмала; раствор йода в йодистом калии; вата (или фильтровальная бумага); кристаллический ацетат натрия  $NaCH_3COO$ ; 1 %-ный раствор хлорида железа (III)  $FeCl_3$ ; 40 %-ный раствор формальдегида ( $CH_2O$ ); этанол; 10 %-ный раствор ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ ; белая шерсть; бромная вода (насыщенный водный раствор брома); кристаллические сахар, крахмал, клетчатка; 10 %-ный спиртовой раствор  $\alpha$ -нафтола или тимола; кристаллический резорцин; 5 %-ный раствор сульфата кобальта  $CoSO_4$ ; 1 %-ный спиртовой раствор йода; кристаллическая сегнетова соль; кристаллический ацетат меди  $Cu(CH_3COO)_2$ .

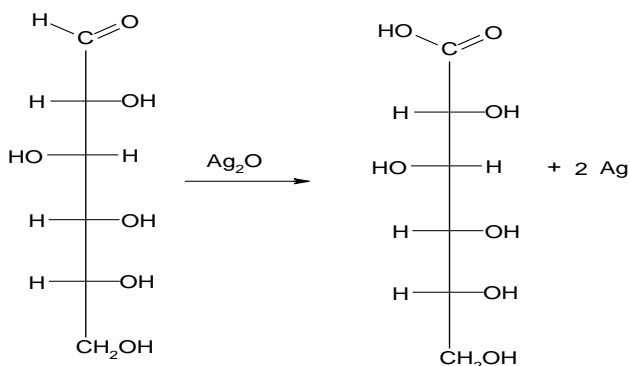
**Оборудование:** фарфоровая ступка с пестиком; набор пробирок; 4 стакана емкостью 100 мл; асбестовая сетка; плитка; держатель; штатив; спиртовая горелка; водяная баня.

#### *Опыт № 1. Реакции окисления сахаров*

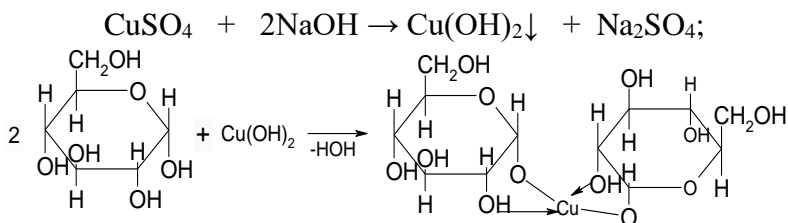
##### **Проведение работы.**

**А. Реакция серебряного зеркала.** В химический стакан

налейте (до половины его объема) воду и нагрейте ее до кипения. Пробирку прокипятите с 40 %-ным раствором щелочи NaOH, промойте ее дистиллированной водой и влейте в нее 1-2 мл 0,2 Н раствора нитрата серебра AgNO<sub>3</sub>. Добавьте по каплям 1 Н раствор аммиака NH<sub>4</sub>OH до тех пор, пока выпавший осадок Ag<sub>2</sub>O полностью не раствориться. При этом образуются комплексные катионы [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. В раствор комплексной соли серебра при помощи пипетки (осторожно по стенке и каплям) прилейте приблизительно равный объем 2 %-ного раствора глюкозы. Если серебро не выделяется, то помещают пробирки в стакан с кипящей водой и нагревают их несколько минут на водяной бане при температуре 50-60 °С. На стенках пробирки осаждается металлическое серебро в виде зеркального слоя. Реакция протекает по схеме:

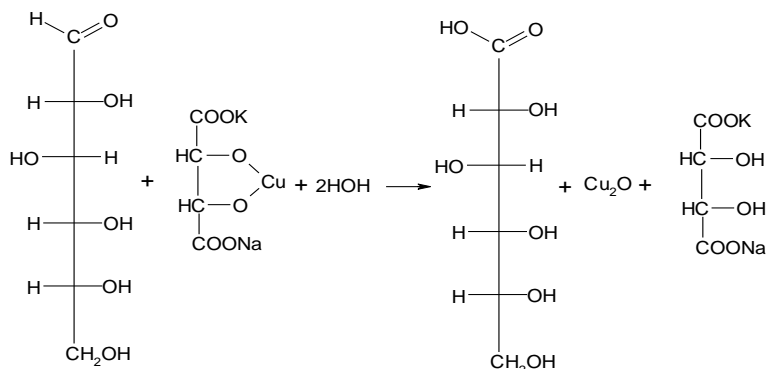


**Б. Взаимодействие сахаров с гидроксидом меди.** В три пробирки наливают по 2-3 мл 2 %-ных растворов глюкозы, сахарозы и крахмала, в каждую пробирку прибавляют по 1 мл 10 %-ного раствора NaOH и по 2-3 капли 5 %-ного раствора CuSO<sub>4</sub>. В пробирках с глюкозой и сахарозой образовавшийся в начале осадок гидроксида меди при встряхивании растворяется. При этом раствор окрашивается в интенсивно синий цвет вследствие образования комплексных соединений сахаратов меди. Наблюдаются ли какие-либо изменения в пробирке с крахмалом? Реакция протекает по схеме:



Затем осторожно нагревают в пламени горелки верхнюю часть жидкости до кипения и наблюдают за окраской смеси. При наличии свободного гликозидного гидроксила (или свободной альдегидной группы) глюкоза окисляется - синий цвет раствора при нагревании исчезает и появляется желтый или красный осадок гидроксида меди (I)  $\text{CuOH}$  или оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**В. Взаимодействие сахаров с реактивом Фелинга.** В две пробирки помещают по 1 мл реактива Фелинга и добавляют в одну 1 мл 1 %-ного раствора глюкозы, а в другую пробирку 1 мл 1 %-ного раствора сахарозы. При нагревании в пробирке с глюкозой исчезает синий цвет и появляется желтый осадок гидроксида меди (I) или красный осадок оксида меди (I). Сахароза не изменяет окраски раствора. Реакция протекает по схеме:



**Фелингова жидкость** представляет собой в основном гидроксид меди (II), но он находится здесь благодаря присутствию сегнетовой соли в растворенном состоянии, вследствие этого при нагревании не образуется оксид меди (II), заг-

разняющий осадок. Уравнение реакции раствора Фелинга с альдегидами пишется, как и для гидроксида меди (II), согласно схеме:



Приготовление фелинговой жидкости: а) в 100 мл воды растворяют 3,5 г кристаллического сульфата меди; б) в 100 мл воды растворяют 17,3 г кристаллической сегнетовой соли и 6 г гидроксида натрия. Растворы хранят отдельно. Перед занятием получают нужное количество жидкости, смешивая равные объемы растворов. **Раствор должен быть свежеприготовленным.**

**Г. Окисление моносахаридов бромной водой.** В одну пробирку помещают 1 мл 2 %-ного раствора глюкозы, в другую - 1 мл 2 %-ного раствора фруктозы. Затем в каждую пробирку приливают по 6 мл бромной воды, и смесь кипятят до полного обесцвечивания. Охладив оба полученного раствора до комнатной температуры, добавляют к каждому из них по несколько капель раствора 1 %-ного раствора  $\text{FeCl}_3$  и сравнивают появившуюся окраску. Напишите уравнения соответствующих процессов.

### **Опыт № 2. Цветные (качественные) реакции сахаров** **Проведение работы.**

**А. Общая реакция на углеводы. Реакция Подобедова–Молиша.** В три пробирки наливают по 0,5-1 мл воды и вносят 3 разных углевода: 1) 0,5 г сахара; 2) 0,5 г крахмала; 3) 0,5 г фильтровальной бумаги (клетчатки). Затем в каждую пробирку добавляют по две капли 10 %-ного спиртового раствора  $\alpha$ -нафтола. После этого, наклонив пробирку, осторожно пипеткой приливают по стенке пробирки по 1-1,5 мл концентрированной  $\text{HCl}$ . Тяжелый слой кислоты должен опуститься на дно пробирки, почти не смешиваясь с водным слоем. На границе слоев быстро образуется красивое фиолетовое кольцо; при взбалтывании смесь разогревается и окрашивается по всему объему. Можно опыт провести другим образом, к 1 см<sup>3</sup> 1 %-ного раствора глюкозы добавьте 1-2 капли 10 %-ного

спиртового раствора  $\alpha$ -нафтола и 4–6 капель концентрированной  $H_2SO_4$ .

*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.

**Б. Проба Селиванова на кетозы.** В пробирку помещают 2-3 мл 1 %-ного раствора фруктозы (или мёда), 1 мл концентрированной  $HCl$ , прибавляют несколько кристаллов резорцина (0,5 г) и нагревают. Появляется вишнево-красное окрашивание. К 2 см<sup>3</sup> 1 %-ного раствора глюкозы добавьте 2 см<sup>3</sup> концентрированной  $HCl$  и несколько кристалликов резорцина (0,5 г). 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 менее реакционноактивны, чем кетозы, и требуют более продолжительного нагревания с кислотами. Напишите уравнения процессов.

**В. Качественная реакция на сахарозу.** В пробирку берут 2-3 мл 1 %-ного раствора сахара, приливают несколько капель 5 %-ного раствора сульфата кобальта ( $CoSO_4$ ) и избыток 10 %-ного раствора  $NaOH$ . Появляется фиолетовое окрашивание. Напишите уравнения процессов.

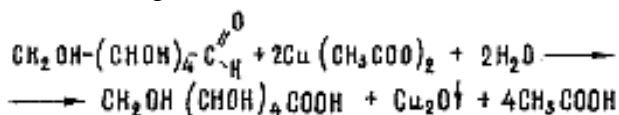
**Г. Качественная реакция на крахмал.** В пробирку наливают 1 мл 1 %-ного раствора крахмального клейстера и добавляют несколько капель 1 %-ного спиртового раствора йода. Появляется синее окрашивание. При подогревании си-

нее окрашивание исчезает, что указывает на физический процесс - адсорбцию йода коллоидными частицами крахмала, кроме того, образуется комплексное соединение полисахарида с йодом. Напишите уравнения процессов.

**Д. Проба Барфедда.** Реактив Барфедда – это раствор ацетата меди  $Cu(CH_3COO)_2$  и ацетата натрия  $NaCH_3COO$  в 2 Н растворе уксусной кислоты  $CH_3COOH$ . К 2 см<sup>3</sup> 1 %-ного раствора 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:



**Опыт № 3. Взаимодействие сахаров со щелочами**

**Проведение работы.**

Взаимодействие глюкозы и сахарозы со щелочами: в одну пробирку помещают 1-2 мл 1 %-ного раствора глюкозы, в другую - такой же объем 1 %-ного раствора сахарозы. Затем в каждую пробирку приливают по половине объема 40 %-ного раствора  $NaOH$ , нагревают смеси до кипения и поддерживают температуру раствора в течение 2-3 минут. Отметив изменение окраски растворов, охлаждают жидкость и подкисляют 2 Н раствором  $H_2SO_4$ . Отмечают запах и цвет получившегося раствора. Напишите уравнения процессов.

**Опыт № 4. Растворение и гидролиз сахарозы**

**Проведение работы.**

Гидролиз сахарозы: в пробирку берут 4-6 мл 1 %-ного раствора сахарозы, несколько капель 2 Н раствора  $H_2SO_4$  и кипятят 10-15 мин. После охлаждения кислоту нейтрализуют



видной структуре молекул клетчатка представляет собой ценный волокнообразующий полимер.

### ***Опыт № 7. Открытие клетчатки***

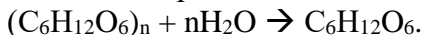
#### **Проведение работы.**

Налейте в пробирку 1-2 мл концентрированной  $H_2SO_4$  и 2-3 капли 1 %-ного спиртового раствора йода. Поместите в пробирку кусочек ваты (0,5 г) и наблюдайте через некоторое время его окрашивание. Под действием концентрированной кислоты клетчатка переходит в амилоид - крахмалоподобный продукт, дающий с йодом характерное окрашивание. Проверьте, окрашивается ли клетчатка йодом без предварительной обработки кислотой. Напишите уравнения реакций.

### ***Опыт № 8. Гидролиз клетчатки***

#### **Проведение работы.**

Одним из характерных и практически важных свойств клетчатки как представителя полисахаридов является ее гидролиз до более простых продуктов. Конечным продуктом гидролиза клетчатки, как и крахмала, является глюкоза:



Налейте в стаканчик 2-3 мл концентрированной  $H_2SO_4$ , внесите в нее несколько кусочков (0,5 г) фильтровальной бумаги, тщательно перемешайте стеклянной палочкой и смесь перелейте в другой стаканчик с 10-15 см<sup>3</sup> воды. Затем кипятите в течение 30 мин и после охлаждения нейтрализуйте 10 %-ным раствором  $NaOH$ . Необходимое количество щелочи рассчитайте предварительно и возьмите ее с небольшим избытком.

При продолжительном действии минеральных кислот на клетчатку образуется смесь веществ неразложившейся клетчатки и продуктов ее гидролиза. Последние обладают способностью восстанавливать раствор, известный под названием Фелинговой жидкости, в состав которой входит соединение меди (II). При восстановлении в нейтральной среде образуется осадок красноватого цвета  $Cu_2O$ .

## ***Опыт № 9. Растворение и гидролиз клетчатки кислотами***

### **Проведение работы.**

В пробирку с 7-8 мл холодной концентрированной  $H_2SO_4$ , помещают кусок свернутой жгутом фильтровальной бумаги (0,5 г). При встряхивании в течение 1-2 минут клетчатка растворяется. Половину этого раствора выливают в пятикратный объем воды; при этом выделяются хлопья нерастворимых в воде продуктов частичного гидролиза клетчатки.

Другую половину раствора нагревают несколько минут в горячей воде до появления светло-коричневой окраски, после этого охлаждают и также выливают в пятикратный объем воды, в этом случае хлопья уже не выпадают. В отдельные пробирки отливают по 1-2 мл полученных водных растворов, нейтрализуют их щелочью и проводят пробы на присутствие восстанавливающих сахаров.

## ***Опыт № 10. Взаимодействие клетчатки со щелочами***

### **Проведение работы.**

Помещают в штатив две пробирки: одну заполняют почти полностью водой, другую - 40 %-ным концентрированным раствором  $NaOH$ . Из фильтровальной бумаги вырезают две одинаковые полоски на 2-3 см длиннее высоты пробирки и 1,5-2 см шириной. Одну погружают в воду до дна пробирки, вторую - в раствор  $NaOH$  на 5-7 минут. Бумажную полоску, вынутую из щелочи, сначала промывают водой, 2 Н раствором  $HCl$ , затем снова водой. Обе полоски высушивают и сравнивают их длину, плотность и характер поверхности.

## ***Опыт № 11. Растворение клетчатки в медноаммиачном растворе***

### **Проведение работы.**

В 3-4 мл прозрачного медноаммиачного реактива (1 Н растворы  $CuSO_4$  и  $NH_4OH$  в соотношении 1:1) помещают кусочки фильтровальной бумаги или ваты (0,5 г). Волокна клетчатки при встряхивании быстро разъединяются и растворяются почти нацело, образуя густую вязкую жидкость.

Около 1 мл прозрачного густого раствора клетчатки отливают в другую пробирку, добавляют в нее 4-5 мл воды и выливают смесь в стаканчик с 10-12 мл 2 Н раствора HCl. Смесь сразу почти полностью обесцвечивается и выделяется свободная клетчатка в виде белого студенистого осадка.

С пробой кислого раствора проводят реакции на восстанавливающие сахара.

### ***Вопросы и задания***

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).

## **11.4. Лабораторная работа № 17.**

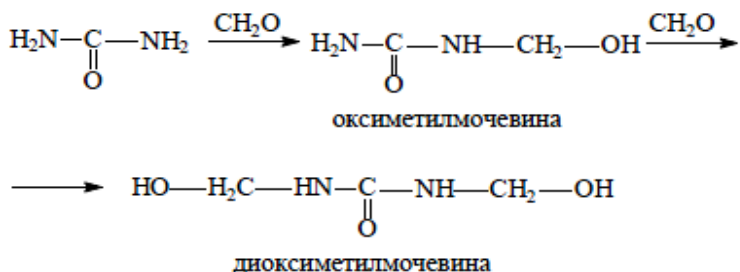
### **Синтетические высокомолекулярные органические соединения**

#### **11.4.1. Теоретическая часть**

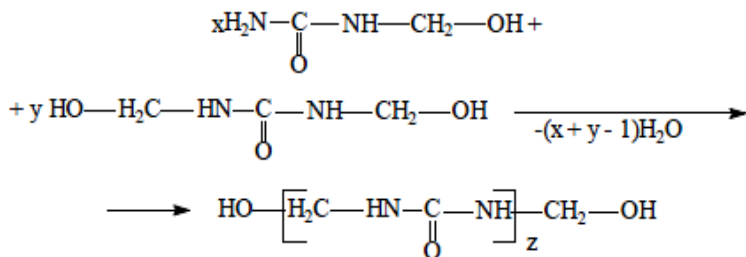
Для изучения характеристики низкомолекулярного соединения достаточно указать его основные физические и химические свойства:  $t_{\text{кип}}$ ,  $t_{\text{пл}}$ , показатель преломления и данные микроанализа. Охарактеризовать высокомолекулярные вещества значительно труднее, так как у полимеров нет температуры кипения. Точка плавления выражена не резко, причем нередко наблюдается не плавление, а только размягчение полимера, а иногда и его разложение. Поэтому наряду с дан-

ными 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.

При взаимодействии мочевины с формальдегидом образуются **мочвиноформальдегидные смолы**. Состав, строение и свойства смол зависят от соотношения формальдегида и мочевины, а также от условий проведения реакции (температура, рН среды). Остатки мочевины в мочвиноформальдегидной смоле связаны между собой метиленовыми и метиленэфирными мостиками. На первом этапе получения смолы (при нагревании в щелочной среде) образуются первичные продукты присоединения мочевины и формальдегида - окси- и диоксиметилмочевина:



При нагревании в кислой среде производные оксиметилмочевины конденсируются в линейный полимер:



При дальнейшем нагревании в кислой среде в присутствии формальдегида происходит образование сетчатых полимеров и отверждение смолы.

Применяют мочевиноформальдегидные смолы в качестве связующих веществ в производстве древесно-стружечных плит, основы для клея при производстве фанеры и других деревянных изделий. Их используют при производстве синтетического шпона и влагостойкой бумаги, в текстильной промышленности для аппретирования тканей (придания им несминаемости).

**Фенолоформальдегидные смолы** - первые полимеры, созданные руками человека. Их техническое название - бакелиты. В качестве исходных веществ для получения смолы используют различные фенолы и формальдегид. В зависимости от условий проведения реакции и строения фенола получают феноло-формальдегидные смолы различной структуры и свойств. Наиболее широкое применение в промышленности нашли новолачные, резольные, алкилфенолоформальдегидные и резорциноальдегидные смолы.

В целом фенолоформальдегидные смолы применяют для производства прессованием различных изделий, обладающих высокими механическими и электроизоляционными свойствами, а также стойких против действия воды и органических растворителей. Эти изделия используются в авиа-, авто- и радиопромышленности. Растворы смол используют в качестве клея (наиболее известные клеи БФ-2 и БФ-6).

#### 11.4.2. Экспериментальная часть.

##### Синтез и изучение свойств синтетических ВМС

**Реактивы и материалы:** полимеры; бензол; ацетон; этилацетат; глицерин; уксусный ангидрид; формальдегид; дихлорэтан  $C_2H_4Cl_2$ ; фенол; уротропин; 2 Н раствор и 4 %-ный раствор NaOH; 2 Н раствор HCl; кристаллическая сода или поташ; кристаллический п-фуксин; концентрированная  $H_2SO_4$ . 40 %-ный раствор формалина  $CH_2O$ ; концентрирован-

ный раствор анилина  $C_6H_5NH_2$ ; 80 %-ный раствор  $CH_3COOH$ ; кристаллическая мочеви́на; 25 %-ный раствор  $NH_4OH$ ; щавелевая кислота (насыщенный раствор); кристаллическая сера;

**Оборудование:** набор пробирок (10 штук); стеклянная лопатка (3 штуки); пробка с газоотводной трубкой; стаканы емкостью 50, 100 и 200 мл (5 штук); спиртовая горелка; держатель; асбестовая сетка; фарфоровая чашка (2 штуки); капельные пипетки (2 штуки); кипелки; водяная баня; колбы емкостью 100 мл (2 штуки); часовое стекло (2 штуки).

### ***Опыт № 1. Качественный анализ полимеров***

#### **Проведение работы.**

**А. Растворимость.** Одна из важнейших характеристик полимера, это растворимость, по которой можно судить о степени его сшивания при полимеризации. 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) 2 Н раствор NaOH; 6) 2 Н раствор HCl. Содержимое пробирок тщательно перемешайте и отметьте характер растворимости (растворим, частично растворим, набухает, нерастворим) и изменение цвета полимера или его раствора.

**Б. Поведение полимеров при внесении в пламя горелки.** Небольшую пробу полимера (0,5 г) поместите на стеклянную лопаточку и внесите в синий конус пламени горелки, при этом отметьте поведение полимера, окраску пламени, запах выделяющихся газообразных продуктов.

**В. Сухая перегонка (пиролиз).** В пробирку поместите 0,5...1 г полимера, 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 ( $H_2S$ ), который анализируют, определяя рН ( $NaCl \cdot S^{2-}$  – запах);

5. Вспыхивает.

**Г. Реакция Либермана-Шторха-Моравского.** Небольшую пробу полимера (0,5 г) поместите в фарфоровую чашку, смочите несколькими каплями уксусного ангидрида и прибавьте каплю  $H_2SO_4$  ( $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) так, чтобы она попала в жидкость. Отметьте возникшую окраску жидкости на поверхности полимера и наблюдайте изменение окраски в течение  $\approx 30$  мин.

**Д. 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 (0,5 г) и добавьте безводную соду или поташ (слой карбоната 1 см). Пробирку нагрейте на спиртовке. Отметьте запах, характер паров и тенденцию к обугливанью.

**Е. Реакция с фуксином.** При взаимодействии полимеров со щелочным раствором фуксина одна группа полимеров окрашивается в розовый цвет, другая - остается без изменения. В щелочной среде п-фуксин реагирует со гидроксидом натрия с образованием основания п-розанилина, которое в избытке щелочи изомеризуется в так называемое псевдооснование, дающие с кислотой кислотную форму п-розанилина, имеющую краснофиолетовый цвет.

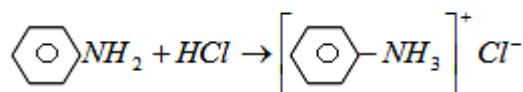
*Насыщенный раствор п-розанилина готовят, следующим образом: 0,05 г фуксина растворите в  $15 \text{ см}^3$  дистиллированной  $H_2O$  и добавьте  $10 \text{ см}^3$  2 Н раствора  $NaOH$ . Че-*

рез 10 мин выпадает осадок основания *p*-розанилина, который отфильтруйте (можно вновь растворить). Бесцветный насыщенный раствор (0,1 %-ный) примените для реакции. Реактив может быть использован продолжительное время.

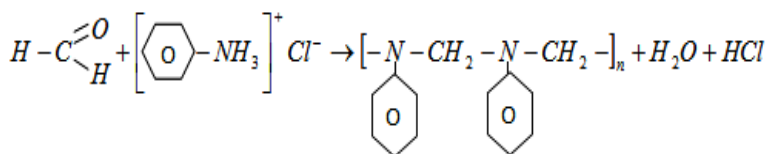
**Выполнение анализа.** Небольшие пробы полимеров (0,5 г) поместите в пробирку с насыщенным раствором *p*-розанилина (4 капли) и кипятите 5 мин, после этого наблюдайте окраску раствора.

### **Опыт № 2. Получение аниноформальдегидной смолы**

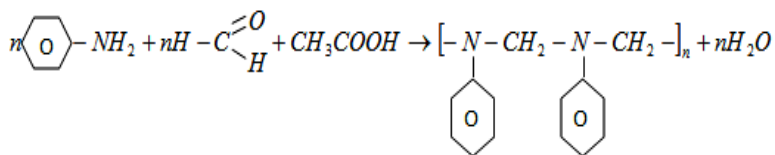
**Проведение работы.** Налейте в небольшой химический стакан 5 мл 40 %-ного раствора формалина и такой же объем насыщенного раствора хлороводородного анилина в воде. Наблюдайте быстрое образование густой смолы. Взаимодействие анилина с соляной кислотой:



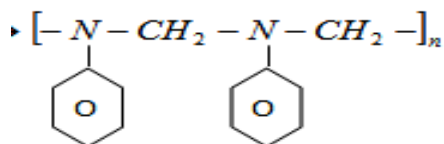
Взаимодействие метанала с хлоридом фениламмония:



**Насыщенный раствор хлороводородного анилина в воде.** Налейте в пробирку 5-6 мл концентрированного раствора анилина, добавьте туда такой же объем 40 %-ного раствора формалина и 1-1,5 мл 80 %-ного раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Через 1,5-2 мин образуется белый порошок. Для превращения порошка в смолу перенесите его в фарфоровую чашку, несколько раз промойте водой методом декантации и к влажному порошку добавьте примерно 0,5 мл уксусной кислоты. Осторожно нагревайте чашечку через асбестовую сетку. Наблюдайте сплавление порошка и окрашивание его в желтый цвет. Образование аниноформальдегидной смолы:



В зависимости от условий опыта анилиноформальдегидные смолы имеют различное строение. Одной из возможных структур может быть:



### Опыт № 3. Получение мочевиноформальдегидной карбамидной смолы

#### Реактивы и

#### оборудование:

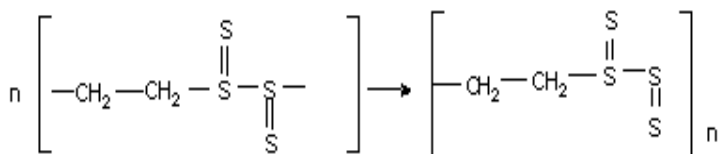
Мочевина	1 г	Пробирка .....	2
Формалин .....	4 мл	Спиртовка .....	1
Аммиак		Пробиркодержатель	1
(25%).....	0,5 мл	Водяная баня ...	1
Щавелевая	1-2		
кислота (нас. р-р)	капли		

**Проведение работы.** В пробирку вносят 1 г мочевины, 4 мл формальдегида (формалина), 0,5 мл 25 %-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и кипелку. Смесь кипятят несколько минут, а затем после охлаждения разливают в две пробирки. В одну из них добавляют 1-2 капли насыщенного раствора щавелевой кислоты и перемешивают. Обе пробирки нагревают на кипящей водяной бане несколько минут, охлаждают и добавляют к содержимому по 1-2 мл воды. В какой из пробирок произошло отверждение массы? Сравните растворимость полученных веществ в воде.

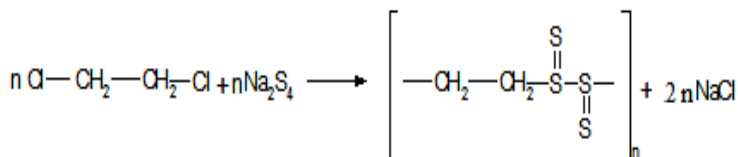
*Можно провести синтез по другому пути.* Насыпьте в пробирку 2 г мочевины и прилейте туда же 3 мл 40 %-ного



Мономер в дальнейшем полимеризуется:



Схему реакции поликонденсации тетрасульфида натрия с дихлорэтаном можно представить так:



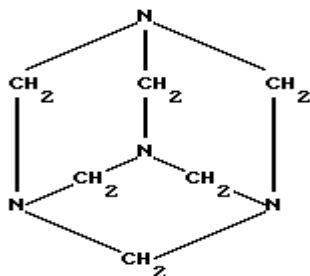
Тиокол является высокомолекулярным соединением, цепь которого образована атомами углерода и серы. Он каучукоподобен и применяется для уплотнения и заливки пустот в кабелях, устойчив к действию масел и эластичен в зависимости от процентного содержания серы.

**Опыт № 5. Получение смолы поликонденсацией фенола с уротропином (гексаметилентетрамином)**

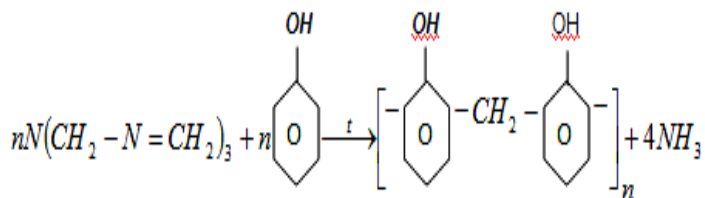
**Проведение работы.** Поместите в пробирку предварительно взвешенные на весах 2 г фенола и 0,6 г уротропина. Содержимое пробирки осторожно нагревайте на легком огне горелки, не допуская осмоления (разложения вещества), до образования густой желтой жидкости. Жидкую смолу вылейте на стекло. Через стекло, покрытое такой смолой, можно прочитать слова. Уротропин (гексаметилентетрамин) получается при взаимодействии аммиака с формальдегидом:



Формула уротропина:



В процессе поликонденсации метиленовые группы уротропина связываются с бензольными ядрами фенола:



### Опыт № 6. Получение новолачной смолы

#### Реактивы и

#### оборудование:

Формальдегид (40 %)	1,5 мл	Пробирка ....	1
Фенол ...	1 г	Спиртовка .....	1
Соляная кислота	2-3 капли	Пробиркодержатель	1
		Предметное (часовое) стекло	1

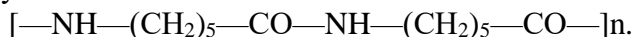
**Проведение работы.** В пробирку вносят 1,5 мл 40 %-ного раствора  $CH_2O$  и 1 г  $C_6H_5OH$ . Смесь нагревают до получения однородного раствора, добавляют несколько капель концентрированной  $HCl$  и нагревают 5-10 мин до помутнения и расслоения содержимого пробирки. Верхний водный слой сливают, заливают в пробирку немного воды и нагревают еще 1-2 мин. Затем воду снова сливают, а смолу переносят на стекло, где через некоторое время она затвердевает.

## 11.5. Лабораторная работа № 18.

### Полиамидные смолы

#### 11.5.1. Теоретическая часть

Полиамидами называют высокомолекулярные соединения, в основную цепь которых входят амидные группы —CONH—. Например, полиамидной смоле капрону отвечает формула:



Поскольку повторяющимся звеном в структуре капрона является группа NH—(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—CO, то кратко формулу этого полимера изображают в виде H[—NH—(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—CO—]—OH с указанием, что концевые активные группы насыщены обычно водородом и гидроксилами. Сходную, хотя и несколько более сложную формулу имеет так называемый нейлон-66 [—NH—(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CO]n.

Найлоны - это общее название линейных полиамидов. Цифры (нейлон-66) указывают на число атомов углерода в исходных продуктах реакции: в адипиновой кислоте и в гексаметилендиаминах содержится по шесть атомов углерода.

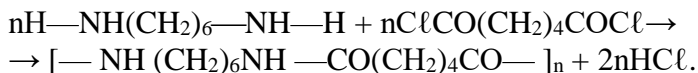
Из полиамидов с молекулярным весом 10 000-30 000 выделывают волокна, отличающиеся большой прочностью на разрыв, упругостью, сопротивлением на истирание и устойчивостью при обычных температурах против действия воды. Полиамидные волокна (капрон, нейлон, энант, ундекан) широко применяются в производстве автомобильного корда, технических тканей и тканей широкого потребления. В промышленности нейлон получают, используя аминокарбоновые кислоты, например адипиновую бутандикарбоновую кислоту - HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH путем ее совместной поликонденсации с диаминами. В производстве же капрона исходят из реакции полимеризации некоторых производных аминокислот.

#### 11.5.2. Экспериментальная часть. Синтез нейлона-66 (гексаметилендиамида)

**Реактивы и оборудование:** дихлорангидрид адипиновой кислоты; бензол; 5 %-ный раствор гексаметилендиамина;

кристаллический NaOH; стакан емкостью 50 мл (2 штуки); стеклянная палочка;

**Проведение работы.** В лабораторных условиях для получения нейлона-66 удобно использовать быстро протекающую реакцию между гексаметилендиамином и дихлорангидридом адипиновой кислоты:



В высокий химический стакан емкостью 50 мл налейте 0,5 мл раствора дихлорангидрида адипиновой кислоты в 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , после осторожно прилейте 20 мл 5 %-ного раствора гексаметилендиамина с добавкой 0,3 г NaOH. Образующуюся на поверхности раздела фаз пленку подхватите деревянной палочкой и вытягивайте в виде непрерывной нити. Особенность этого процесса заключается в его активном протекании на границе двух несмешивающихся фаз вода - бензол. В отличие от промышленных способов процесс протекает необратимо. Гидроксид натрия добавляется для связывания образующейся соляной кислоты, ухудшающей свойства получаемого полимера.

### ***Вопросы и задания***

1. Какие вещества называются высокомолекулярными? Что такое макромолекула?
2. Назовите примеры натуральных, модифицированных и синтетических высокомолекулярных соединений.
3. Что такое полимеризация? Составьте уравнения полимеризации пропилена и изобутилена.
4. Напишите структурную формулу полистирола.
5. Напишите структурную формулу полиметилметакрилата.
6. Что такое поликонденсация?
7. Составьте уравнение поликонденсации крезола с мочевиной.
8. Что такое линейные и пространственные полимеры? Приведите примеры тех и других.
9. Что такое термопластичные и терморезактивные полимеры? Приведите примеры.

## 11.6. Лабораторная работа № 19. Распознавание высокомолекулярных соединений (пластмасс и волокон)

### 11.6.1. Теоретическая часть

Высокомолекулярные соединения распознаются по их отношению к горению (воспламеняемость, быстрота распространения пламени, характерный запах), к концентрированным и разбавленным кислотам и щелочам и по их растворимости в различных растворителях. В некоторых случаях для определения применяют специфические химические реакции. Так, например, волокна животного происхождения (шерсть, шелк) дают специфическую реакцию на белок.

**Полихлорвинил** размягчается при 50-60 °С, легко сжигается в небольшом пламени. При нагревании его выделяется хлороводород, который можно обнаружить по образованию белого дыма (хлорида аммония), если поднести к отверстию пробирки палочку, смоченную раствором аммиака. Если же накаленную медную проволоку прижать к образцу полихлорвинила, а затем внести ее в пламя горелки, то пламя окрашивается в ярко-зеленый цвет. При горении полихлорвинила наблюдается обильная копоть.

Разбавленные кислоты и щелочи заметного действия на полихлорвинил не оказывают; в концентрированных минеральных кислотах он сжимается и чернеет.

**Полиметилметакрилат** из всех пластмасс наиболее прозрачен. Он горит голубым пламенем без копоти с потрескиванием, распространяя эфирный запах. Изделия из полиметилметакрилата прочны и нехрупки. В ароматических и хлорированных углеводородах, например в дихлорэтано  $C_2H_4Cl_2$ , полиметилметакрилат набухает и растворяется.

**Полистирол** бывает прозрачным и непрозрачным. Прозрачный полистирол внешне очень похож на полиметилметакрилат, но хрупок и при постукивании звенит, а пленка из полистирола дребезжит. Горит с обильным выделением копоти, распространяя резкий своеобразный запах.

**Фенопласты** окрашены в темный цвет, изменяющийся от темно-коричневой до черной окраски. Они неплавки и нерастворимы ни в одном из растворителей. В пламени горят с резким запахом фенола. Образование фенола может быть обнаружено и химическим путем.

**Аминопласты** окрашены в светлые тона, при нагревании не плавятся, горят с трудом, почти без копоти, нерастворимы ни в одном из растворителей. При разложении образуют летучие продукты щелочного характера, окрашивающие лакмусовую бумажку в синий цвет.

**Капрон** плавится при температуре 216 °С, с трудом загорается голубоватым пламенем и быстро гаснет. При нагревании разлагается с выделением аммиака. Из расплавленного капрона можно вытянуть тонкие нити. По отношению к щелочам и разбавленным кислотам капрон устойчив; в концентрированных кислотах растворяется.

### **11.6.2. Экспериментальная часть.**

#### **Распознавание синтетических ВМС**

**Цель:** Исследовать свойства полимеров. **Формировать умения записывать реакции полимеризации и поликонденсации.**

**Реактивы и оборудование:** образцы пластмасс и волокон; 10 %-ный раствор NaOH; 0,5 %-ный раствор перманганата калия; 0,5 %-ный раствор бихромата калия; 1 Н раствор CuSO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>OH; концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; концентрированная HNO<sub>3</sub>; концентрированная HCl, 2 Н растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl; 40 %-ный раствор NaOH; бензол; бромная вода (насыщенный раствор брома в воде); 1 %-ный раствор FeCl<sub>3</sub>; песок; сухое горючее или спиртовка; пинцет, асбестовая сетка; держатель; фарфоровый чашки (5 штук); лакмусовой бумага; медная проволока; стеклянные палочки; газоотводная трубка; стаканы емкостью 50, 100 мл (4 штуки).

### ***Опыт № 1. Распознавание вискозы***

**Проведение работы.** Поднесите пламя спички к полоске вискозы. Заметьте запах жженой бумаги и быстрое распространение пламени. После сгорания остается пепел.

Налейте в одну пробирку 10 %-ного раствора NaOH, во вторую - 0,5 %-ного раствора  $\text{KMnO}_4$ , в третью - 0,5 %-ного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , в четвертую 1-2  $\text{cm}^3$  концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в пятую 1-2  $\text{cm}^3$  концентрированной  $\text{HNO}_3$  и поместите в каждую по полоске вискозы. Наблюдайте постепенное растворение вискозы в щелочи и в кислотах. Через 10 мин выньте полоски из второй и третьей пробирок, промойте водой и заметьте их окрашивание.

Приготовьте медноаммиачный раствор (1 Н растворы  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  в соотношении 1:1), наполните им пробирку на  $\frac{1}{3}$  ее объема, внесите туда полоску вискозы и наблюдайте постепенное ее растворение. Что такое вискоза? Опишите в главных чертах способы ее изготовления.

### ***Опыт № 2. Распознавание шерсти***

**Проведение работы.** Налейте в пробирку 1-2  $\text{cm}^3$  концентрированной  $\text{HNO}_3$  и поместите в нее светлый кусочек шерсти. Наблюдайте набухание шерсти и ее окрашивание в желтый цвет (ксантопротеиновая реакция на белок). Шерсть загорается с трудом. Пламя быстро гаснет. Заметьте запах жженого рога.

### ***Опыт № 3. Распознавание полихлорвинила***

**Проведение работы.** *Полихлорвиниловые материалы* распознаются по отщеплению хлороводорода при нагревании исследуемого образца в пробирке (обрезки клеенки, накладки, электроизоляции). Хлороводород определяется по запаху, с помощью влажной лакмусовой бумажки или по образованию дымка хлорида аммония при поднесении к пробирке палочки, смоченной раствором аммиака. Полихлорвинил горит в пламени с обильным выделением копоти. Размягчается при температуре около 60-66 °С.

Нагрейте в пробирке кусочек полихлорвинила и заметьте вначале его размягчение, а затем разложение с выделением хлороводорода. В последнем убедитесь, если поднесете к отверстию пробирки палочку, смоченную раствором аммиака. Наблюдайте образование белого дыма хлорида аммония. Проверьте кислотный характер летучих продуктов разложения лакмусовой бумагой. Сильно нагрейте медную проволоку в пламени горелки, затем прижмите ее к образцу полихлорвинила и снова внесите в пламя. Наблюдайте зеленую окраску пламени. При накаливании проволоки на ее поверхности образуется оксид меди  $\text{CuO}$ , реагирующий с выделяющимся из полихлорвинила хлороводородом с образованием дихлорида меди  $\text{CuCl}_2$  и воды. Зеленая окраска пламени обусловлена дихлоридом меди. Кроме полихлорвинила, такая же реакция характерна и для других пластмасс, содержащих хлор. Напишите уравнения реакций.

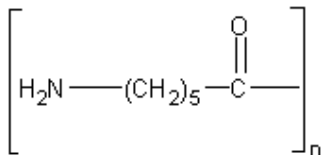
#### ***Опыт № 4. Распознавание аминопластов***

**Проведение работы.** Внесите в пламя кусочек пластмассы и наблюдайте за характером горения (запах, копоть, легко или трудно загорается пластмасса, продолжается ли горение, если отвести пламя?). Нагрейте в пробирке кусочки пластмассы и испытайте характер летучих продуктов разложения влажной красной лакмусовой бумагой.

#### ***Опыт № 5. Распознавание капрона***

**Проведение работы.** С капроном (в виде волокон, кусочков ткани, технических деталей) могут быть проведены следующие опыты.

**Капрон:**



**А.** Налейте в четыре пробирки отдельно по 1-2 мл концентрированной серной кислоты ( $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), концентрированной  $\text{HCl}$ , 2 Н растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ , концент-

рированного раствора NaOH (не менее 10 %-ный раствор) и поместите в пробирки кусочки капрона. Через некоторое время отметьте, в каких случаях происходит растворение капрона. Замечают, что растворение капрона происходит только в концентрированной кислоте.

**Б.** Внесите в пламя кусочек капрона. Обратите внимание на характер горения, запах. Нагревают капрон в пробирке на пламени горелки. Сначала он размягчается, затем плавится (216 °С), при дальнейшем нагревании разлагается, выделяя летучие продукты с неприятным запахом.

**В.** Поджигают капроновое волокно. Оно горит с трудом, плавясь и образуя твердый, янтарного цвета шарик.

**Г.** Кусочек капроновой смолы или свернутые в комочек обрывки трикотажного изделия нагревают в щипцах над пламенем горелки. Расплавьте капрон, поднеся к нему пламя спички, и попробуйте вытянуть из капрона тонкие нити спичкой или булавкой. Возможность получить из расплавленного капрона нити резко отличает его от других пластмасс. Когда капрон начнет размягчаться и сделается вязким, прикасаются к нему лучинкой или стеклянной палочкой и, отводя затем ее быстро в сторону, вытягивают тонкие нити капрона, которые оказываются при этом довольно прочными.

### ***Опыт № 6. Распознавание лавсана***

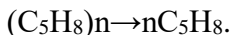
**Проведение работы.** Внесите в пламя горелки кусочек лавсана. Наблюдайте его плавление (250 - 265 °С), затем появление коптящего пламени и образование осадка темного цвета.

Налейте в три пробирки отдельно по 1-2 мл концентрированной  $H_2SO_4$ , концентрированной  $HCl$ , 40 %-ного раствора NaOH гидроксида натрия и поместите в каждую по кусочку лавсана. Лавсан устойчив к действию концентрированных кислот и щелочей на холоде. Осторожно нагрейте пробирки. Наблюдайте растворение лавсана.

### ***Опыт № 7. Открытие двойных связей в натуральном каучуке***

**Проведение работы.** Налейте в пробирку 1-2 мл раствора каучука в  $C_6H_6$  и добавьте туда же несколько капель бензольного раствора брома. Встряхните пробирку и наблюдайте обесцвечивание брома. Напишите эмпирическую и структурную формулы изопрена и его полимера - натурального каучука.

**Деполимеризация каучука.** Поместите в пробирку несколько кусочков натурального каучука, закройте ее пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в наклонном положении в зажиме штатива. Нагревайте пробирку на голом огне и опустите конец газоотводной трубки в стаканчик с раствором бромной воды  $Br_2$  или  $K_2MnO_4$ , поставленный в сосуд с холодной водой. При нагревании нужно следить за тем, чтобы не происходило обугливания каучука. Натуральный каучук принадлежит к высокополимерным веществам. Схематически реакция деполимеризации записывается так:



Молекулы  $C_5H_8$  обесцвечивают бромную воду.

### ***Опыт № 8. Открытие серы в вулканизованном каучуке***

**Проведение работы.** Поместите в пробирку несколько кусочков резины и нагревайте пробирку на огне. Когда станет заметным разложение резины, поднесите к пробирке бумажку, смоченную раствором свинцовой соли. Наблюдайте почернение бумажки из-за образования черного сульфида свинца, отвердевания фенола (начало затвердевания, кристаллизации и дальнейший подъем температуры). Пользуясь данными справочника, определить, чистое ли это вещество или нет.

### ***Опыт № 9. Распознавание пластмасс***

**Проведение работы.**

**Отношение термопластических полимеров к нагреванию и горению.**

**А.** Возьмите кусочек пластмассы и подержите его высоко над пламенем так, чтобы он не загорелся. Попробуйте изме-

нить его форму при помощи стеклянных палочек. Запишите наблюдения и дайте им объяснения.

**Б.** Внесите кусочек пластмасса в пламя. Когда пластмасса загорится, удалите его из пламени. Запишите наблюдения и дайте им объяснения.

### ***Горение волокон.***

Поставьте перед собой фарфоровую чашку для выпаривания, наполовину наполненную речным песком. Возьмите держателем небольшой образец выданного волокна. Внесите волокно в пламя. Держите горящее волокно над чашкой с песком. Поднесите влажную лакмусовую бумагу к выделяющимся газам. Повторите опыт с другими волокнами. Запишите наблюдения.

***Изделия из полиэтилена легче воды, жирные на ощупь, при нагревании быстро размягчаются, горят голубоватым пламенем, при этом ощущается слабый запах расплавленного парафина. В термостате при температуре 100 – 120 °С они размягчаются.*** Для опыта могут быть использованы полиэтиленовая электроизоляция, пленочные материалы, флаконы, пробки от бутылок и так далее.

***Изделия из политетрафторэтилена жирные на ощупь, матового цвета, напоминают по внешнему виду воск, не горят, плавятся лишь в сильном пламени.***

***Полистирол*** бывает прозрачный и непрозрачный, легко размягчается при нагревании, горит коптящим пламенем, выделяя при этом запах мономера. ***Изделия из полистирола хрупки, при постукивании звенят. Размягчается полистирол при 80 °С.*** В качестве образцов для исследования могут быть использованы вазочки, розетки и так далее.

***Полиметилметакрилат*** (листовое органическое стекло, письменные приборы, линейки, ручки, зубные щетки и так далее) внешне очень похож на прозрачный полистирол. Отличить от последнего его можно по отсутствию звонкости и хрупкости, ***горит голубоватым пламенем без копоти, при***

*этом слышится характерное потрескивание и выделяется эфирный запах.*

**Фенолформальдегидные пластмассы** используются при изготовлении электродеталей черного и темно-коричневого цвета (штепсельные розетки, выключатели, телефонные трубки и другие изделия). *При нагревании они не размягчаются и не плавятся, а разлагаются, при этом обнаруживается запах фенола и формальдегида.* Фенол можно обнаружить, если порошкообразную пластмассу прокипятить в течение 20-30 мин с водой и затем на профильтрованный раствор подействовать бромной водой или 1 %-ным раствором  $\text{FeCl}_3$ . Горят фенопласты только в пламени.

### **Вопросы и задания**

1. Почему многие высокомолекулярные соединения нельзя расплавить?
2. Почему большинство полимеров, для которых возможно жидкое состояние, не имеет определенной температуры плавления?
3. Объясните химизм вулканизации каучука.
4. Опишите свойства известных вам пластмасс (плотность, механическая прочность, термостойкость, химическая стойкость, электрические свойства).
5. Какими общими свойствами должны обладать высокомолекулярные вещества, идущие на изготовление синтетических волокон?

## **11.7. Лабораторная работа № 20.**

### **Определение молекулярного веса высокомолекулярных соединений**

#### **11.7.1. Теоретическая часть**

От молекулярного веса во многом зависят свойства высокомолекулярных соединений. Молекулы с большим молекулярным весом, связанные между собой во многих точках соприкосновения, образуют, вещества более твердые и тугоплавкие. Аналогично и вязкость растворов таких веществ из-за их взаимодействия с молекулами растворителя увеличивается

при увеличении молекулярного веса растворенных веществ. Напомним, что **вязкостью называют свойство веществ - твердых, жидких, газообразных оказывать сопротивление их течению, то есть перемещению одного слоя вещества по отношению к другому под действием внешней силы.** Штаудингер нашел зависимость между вязкостью растворов высокомолекулярных соединений и их молекулярным весом  $M$ :

$$\eta_{уд} = K \cdot M \cdot c,$$

где  $\eta_{уд}$  - удельная вязкость,  $K$  - константа, характерная для данной пары вещества и растворителя,  $c$  - концентрация мономера в растворе, моль/л.

**Удельная вязкость вычисляется из соотношения:**

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_p - \eta_{p-ля}}{\eta_{p-ля}} = \frac{\eta_p}{\eta_{p-ля}} - 1,$$

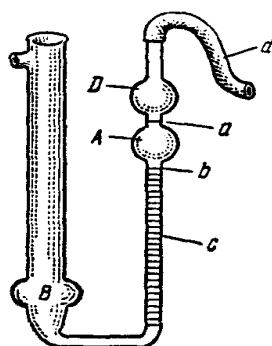
где  $\eta_p$  - вязкость раствора, а  $\eta_{p-ля}$  - вязкость растворителя.

Отношение  $\eta_p/\eta_{p-ля}$  получило название **относительной вязкости**. Предлагаемое ниже экспериментальное определение относительной вязкости основано на разности во времени истечения одинаковых объемов раствора высокомолекулярного соединения и растворителя из одного и того же специального сосуда.

### 11.7.2. Экспериментальная часть. Определение молекулярного веса ВМС с помощью вискозиметра

#### **Опыт № 1. Определение молекулярного веса поливинилового спирта**

Белый порошок поливинилового спирта ( $\text{—H}_2\text{C—CHON—CH}_2\text{—CHON—}$ ) хорошо растворим в воде.



Вискозиметр

Воспользуйтесь готовым 0,4 %-ным раствором поливинилового спирта или приготовьте его сами, приняв плотность раствора равной единице. Определение вязкости раствора проделайте в вискозиметре Оствальда (рисунок). Прибор состоит из U-образной трубки, имеющей в правом и левом коленах расширения (A, B и D). В правом колене ниже шарика A впаян капилляр C, выше и ниже шарика A нанесены метки a и b. В левую широкую часть осторожно налейте пипеткой 10 мл воды, и в дальнейшем во всех случаях берите тот же объем жидкости. Затем через каучуковую трубку засосите воду в верхний шарик D, и дайте жидкости свободно вытекать через капилляр C. Будьте внимательны и в момент, когда уровень жидкости достигнет верхней метки, a между шариками A и D, включите секундомер, а когда жидкость достигнет нижней метки b, выключите его. Запишите время истечения жидкости. Для каждого раствора повторите измерения три раза и запишите полученные результаты:

I II III Среднее.

1. Время истечения воды  $\tau_{p-ля}$ .
2. Время истечения спирта  $\tau_p$ .

Относительную вязкость вычисляют из отношения:

$$\eta_{отн} = \eta_p / \eta_{p-ля} = \frac{d_p \cdot \tau_p}{d_{p-ля} \cdot \tau_{p-ля}}$$

В исследуемом случае вычисление производите по уравнению:

$$\eta_p / \eta_{p-ля} = \eta_p / \tau_{воды} \quad \text{считая, что } d_p = d_{воды} = 1.$$

Концентрацию ( $c$ ) вычислите делением числа граммов полимера в литре на молекулярный вес мономера. Зная, что  $K$  для поливинилового спирта и воды равно  $5,9 \cdot 10^{-4}$ , вычислите искомый молекулярный вес.

### ***Опыт № 2. Определение молекулярного веса полистирола***

Воспользуйтесь имеющимся в лаборатории 0,4 %-ным раствором полистирола в толуоле. Опыт проводите так же, как и в предыдущем опыте 1. Плотность раствора примите равной 0,9. Значение  $K$  для пары полистирол - толуол равно  $3,7 \cdot 10^{-4}$ . Рассмотрение формулы:

$$\eta_{уд} = K \cdot M \cdot c$$

приводит к выводу, что отношение  $\eta_{уд}/c$  (приведенная вязкость) не зависит от концентрации, поскольку  $K$  и  $M$  - постоянные величины. Но в действительности вследствие взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом даже в разбавленных растворах приведенная вязкость зависит от концентрации, линейно увеличиваясь вместе с ней. Этот факт учитывают при более точных определениях молекулярного веса высокомолекулярных соединений. Тогда, произведя измерения для нескольких растворов различных концентраций (например, 0,2; 0,4; 0,6 %), строят график «концентрация - приведенная вязкость» и путем экстраполяции находят на ординате значение приведенной вязкости при бесконечном разбавлении. Кроме того, принимают во внимание, что длинные молекулы полимера изгибаются и сворачиваются в клубки, что должно привести к уменьшению вязкости раствора. С учетом обоих факторов вычисление производят по так называемому обобщенному уравнению Штаудингера, приведенная вязкость:

$$\eta_{уд}/c = K \cdot M \cdot \alpha, \quad \text{где } \alpha = 0,67.$$

## Вопросы и задания

### Тема «Полимеры»

#### Уровень 1

Вопросы:

1. Дайте определение «полимеры».
2. Перечислите структурные части полимера.
3. Определение реакции «полимеризации».
4. Определение реакции «поликонденсации».
5. Перечислите области применения полимеров.

#### Уровень 2

Запишите реакции полимеризации и поликонденсации с веществами, представленными в табл. 11.2.

Таблица 11.2

Варианты задания по теме «Полимеры»

Вариант	Реакция полимеризации	Вариант	Реакция полимеризации
1	Этен	9	Хлорэтен
2	Пропен	10	1,2-дихлорэтен
3	Бутен-1	11	2-хлорпропен
4	Бутен-2	12	2-хлор -3-метил- бутен-1
5	2-метилпропен	13	1-хлор- 2-метил- бутен-1
6	2-метилбутен-1	14	2,3- дибром-бутен-2
7	2-метилбутен-2	15	1-бром -2-метил- бутен-2
8	3-метил-бутен-1	16	1,2-дибромпропен

#### Уровень 3

Запишите реакции поликонденсации с веществами, представленными в табл. 11.3.

Таблица 11.3

Варианты задания по теме «Полимеры. Реакции  
поликонденсации»

Вариант	Реакция поликонденсации	
1	Аминоэтановая кислота	3-аминопропановая кислота
2	Фенол	Формалин
3	2-аминопропановая кислота	Аминоэтановая кислота
4	$\alpha$ -аминоэтановая кислота	$\beta$ -аминопропановая кислота
5	3-аминобутановая кислота	Аминоэтановая кислота
6	3-аминопропановая кислота	2-аминопропановая кислота
7	Аминоэтановая кислота	4-аминобензойная кислота
8	2-аминобутановая кислота	3-аминопропановая кислота
9	$\alpha$ -аминопропановая кислота	$\alpha$ -аминопропановая кислота
10	Аминоэтановая кислота	Аминоэтановая кислота
11	Метаналь	Фенол
12	3-аминопропановая кислота	3-аминопропановая кислота
13	$\beta$ -аминопропановая кислота	$\beta$ -аминопропановая кислота
14	3-аминобутановая кислота	2-аминоэтановая кислота
15	Фенол	Формальдегид

## Тема «Белки»

### Уровень 1

Тест:

1. Укажите название белка, выполняющего защитную функцию:

а) гемоглобин, б) оксидаза, в) антитела.

2. Белки – это...:

а) полисахариды, б) полипептиды, в) полинуклеотиды.

3. Первичная структура белка поддерживается за счёт связей:

а) ионных, б) пептидных, в) водородных.

4. Гидролиз белка используется для:

а) получения аминокислот, б) качественного обнаружения белка, в) разрушения третичной структуры.

5. Аминокислоты, необходимые для построения белков, попадают в организм:

а) с водой, б) с пищей, в) с воздухом.

6. Укажите название белка, выполняющего ферментативную функцию:

а) гемоглобин, б) оксидаза, в) антитела.

7. Биологические свойства белка определяет структура:

а) третичная, б) вторичная, в) первичная.

8. Вторичная структура белка поддерживается за счёт связей:

а) ионных, б) пептидных, в) водородных.

9. Белки подвергаются реакциям:

а) денатурации, б) полимеризации, в) поликонденсации.

10. Какой из процессов наиболее сложен:

а) микробиологический синтез, б) органический синтез, в) переработка растительного белка.

### Уровень 2

Докажите амфотерность данной аминокислоты, варианты заданий представлены в табл. 11.4.

## Варианты задания по теме «Белки»

Вариант	Карбоновая кислота
1	2-аминобутановая кислота
2	3-аминопентановая кислота
3	Аминопентановая кислота
4	3-аминогексановая кислота
5	2-аминопентановая кислота
6	4-аминобутановая кислота
7	3-амино-2-метилпентановая кислота
8	4-аминогексановая кислота
9	2-амино-3-метилпентановая кислота
10	3-амино-4-метилгексановая кислота
11	4-аминопентановая кислота
12	2-амино-5-метилгексановая кислота
13	4-аминогексановая кислота
14	2-амино-3,4-диметилпентановая кислота
15	2-аминогексановая кислота

\*Уровень 3

Составьте уравнения реакций аминокислоты с барием, гидроксидом калия, азотной кислотой, кислородом, водородом.

## 12. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### Лабораторная работа № 21\*.

#### Исследовательская задача

**Цель работы:** составить таблицу качественных реакций на изучаемые в малом практикуме классы органических соединений. Повторить именные названия реагентов. Выполнить экспериментальную задачу по распознаванию органических соединений.

Просмотрите лабораторные работы за весь курс малого практикума по органической химии и составьте таблицу качественных реакций.

Качественные реакции основных классов органических соединений

Класс соединений	Реагент			
	Br <sub>2</sub> (водный)	KMnO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup> )	...	...
Алканы	-	-	...	....
Алкены	Обесцвечивается	обесцвечивается	...	....
Алкины	Обесцвечивается	обесцвечивается	...	....
.....	....	...	...	...

После заполнения таблицы и защиты ее у преподавателя получите у инженера контрольную задачу (набор неизвестных веществ).

**Вопросы и задания**

1. Установите, к какому классу органических соединений они относятся.
2. Результаты занесите в таблицу, аналогичную предыдущей, но для исследованных классов соединений.
3. Сделайте вывод о проделанной работе.

**\*Работа является необязательной и оценивается в качестве призового фонда.**

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современных условиях, когда увеличилось число используемых веществ и материалов, появились принципиально новые технологические процессы, инженеру необходимы знания законов химии для успешной профессиональной деятельности.

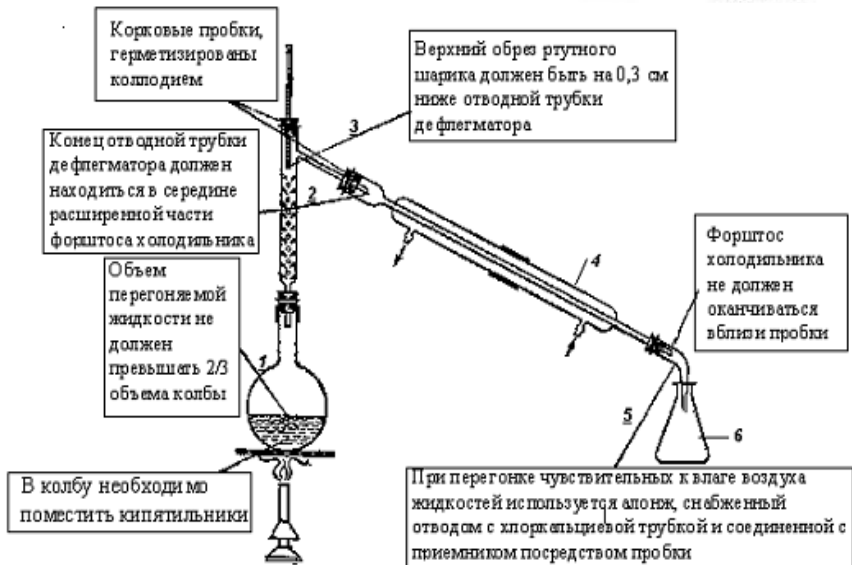
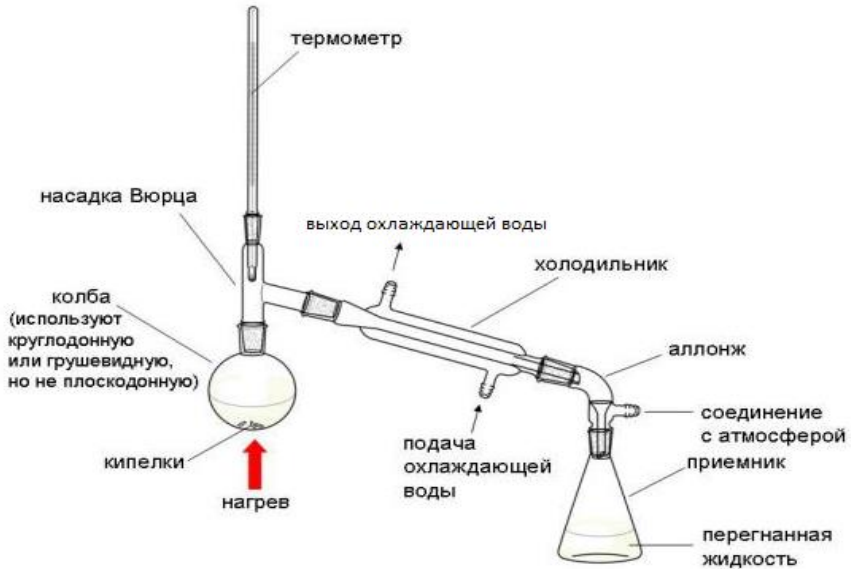
Знание органической химии является важной ступенью изучения специальных дисциплин по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность», например таких как «Теория горения и взрыва», «Пожаровзрывозащита» и других. В любой стране мира развитие химической промышленности опирается на достижения химической науки, и в частности органической химии. Данные производства относятся к особо опасным химическим объектам с использованием аварийно химически опасных веществ. В данном учебном пособии, студенту предлагается выполнить лабораторные работы, изучающие свойства органических веществ и провести оценку их взрывопожароопасных свойств. Перед каждой лабораторной работой имеется краткое теоретическое введение, а в конце каждого раздела помещены вопросы для подготовки по данной теме.

Учебное пособие рекомендуется студентам очной формы обучения технических направлений подготовки для самостоятельной работы при подготовке к лабораторному практикуму по органической химии.

Автор пособия стремился развить у студентов творческий подход и самостоятельность в работе.

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Прибор для перегонки легколетучих жидкостей и разгонки смесей

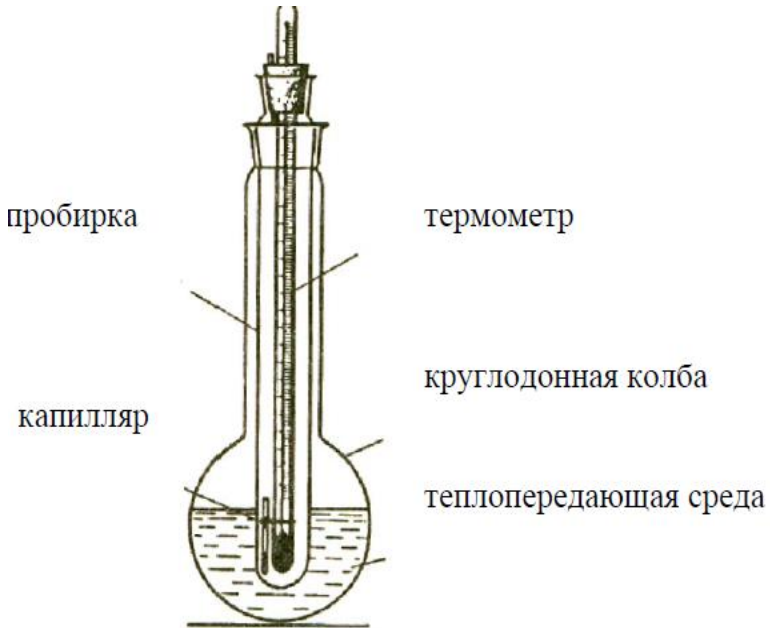


Обозначения: 1-колба Вюрца; 2-дефлегматор (насадка Вюрца);

3-пробка с термометром; 4-холодильник Либиха; 5-аллонж; 6-колба-приёмник

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

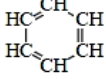
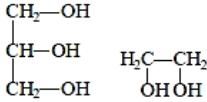
Прибор для определения температуры плавления: пробирка; капилляр; термометр; круглодонная колба; теплопередающая среда

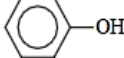
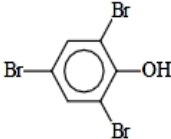
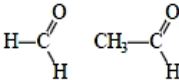

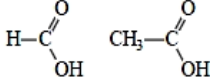



## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

### Качественные реакции на органические вещества

Класс органических соединений, определяемое вещество	Тип качественной реакции и реактив для определения вещества	Признаки реакции
Алканы (метан, этан, пропан и др.) CH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> – CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	Реакция замещения с галогенами, разрыв химической связи C - H	Выделяется галогеноводород - бесцветный газ, хорошо растворимый в воде (образуется галогеноводородная кислота)
	Реакция горения на воздухе или в кислороде, разрыв связей C – C и C-H	Бесцветное (голубое) пламя
	Реакция окисления раствором перманганата калия (KMnO <sub>4</sub> ) или бромной водой (aq · Br <sub>2</sub> )	Не изменяют окраску раствора KMnO <sub>4</sub> и aq · Br <sub>2</sub>
Алкены (этилен, пропилен и др.) CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	Реакция присоединения галогенов (Br <sub>2</sub> ) по месту разрыва π-связи	Обесцветивание бромной воды (aq · Br <sub>2</sub> )
	Реакция окисления раствором перманганата калия (KMnO <sub>4</sub> )	Обесцветивание раствора перманганата калия (KMnO <sub>4</sub> )
	Реакция горения на воздухе или в кислороде	Коптящее (светящееся) пламя желтого цвета
Алкены (ацетилен) HC ≡ CH	Реакция присоединения галогенов (Br <sub>2</sub> ) по месту разрыва π-связей	Обесцветивание бромной воды (aq · Br <sub>2</sub> )
	Реакция окисления раствором перманганата калия (KMnO <sub>4</sub> )	Обесцветивание раствора перманганата калия (KMnO <sub>4</sub> )
	Реакция замещения с аммиачным раствором оксида серебра (при нагревании)	Бурый осадок ацетиленида серебра (Ag <sub>2</sub> C ≡ CAg)
	Реакция горения на воздухе или в кислороде	Сильно коптящее пламя

Класс органических соединений, определяемое вещество	Тип качественной реакции и реактив для определения вещества	Признаки реакции
Арены (бензол) 	Реакция замещения азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты	Образуется светло-желтая жидкость нитробензол с запахом горького миндаля
	Реакция присоединения хлора при ярком освещении по месту разрыва π-связей	Образуется белое кристаллическое вещество - гексахлорциклогексан
	Реакция горения	Коптящее пламя
Одноатомные спирты (метанол, этанол и др.) $\text{CH}_3\text{OH}$ ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ функциональная группа -OH	Реакция горения	Бесцветное (голубое) пламя
	Реакция окисления оксидом меди (II)	Запах альдегида и образование красной меди
	Реакция замещения водорода в функциональной группе щелочным металлом	Выделяется водород
Многоатомные спирты (глицерин, этиленгликоль) 	Реакция восстановления свежеприготовленного гидроксида меди (II) в сильнощелочной среде	Растворение голубого осадка гидроксида меди (II) и образование раствора василькового цвета

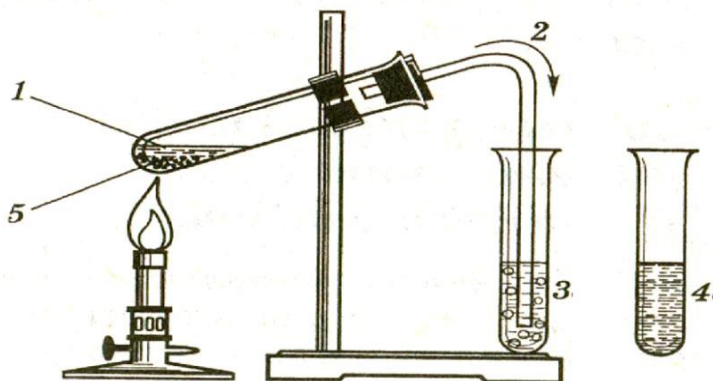
Класс органических соединений, определяемое вещество	Тип качественной реакции и реактив для определения вещества	Признаки реакции
<p>Фенол</p>  <p>Функциональная группа - OH</p>	<p>Реакция замещения атомов водорода в кольце с бромной водой по месту разрыва связи C-H</p>	<p>Белый осадок трибромфенола</p> 
	<p>Реакция замещения водорода в функциональной группе с хлоридом железа (III)</p>	<p>Раствор фиолетового цвета – фенолят железа (III)</p>
<p>Альдегиды (муравьиный, уксусный и др.)</p>  <p>функциональная группа</p> 	<p>Реакция окисления аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»)</p> <p>Реакция окисления свежеприготовленным гидроксидом меди (II) при нагревании</p>	<p>Зеркальный налет на стенках пробирки (металлическое серебро)</p> <p>Образование осадка красного цвета - оксида меди(I)</p>
<p>Карбоновые предельные одноосновные кислоты (муравьиная, уксусная и др.)</p>  <p>Функциональная группа</p> 	<p>Отношение к индикаторам</p> <p>Реакция этерификации</p> <p>Для муравьиной кислоты характерна реакция «серебряного зеркала» (реагирует подобно альдегиду)</p>	<p>Лакмус - красный, метиловый оранжевый - розовый</p> <p>Запах сложного эфира</p> <p>Зеркальный налет на стенках пробирки (металлическое серебро)</p>

Продолжение прил. 3

Класс органических соединений, определяемое вещество	Тип качественной реакции и реактив для определения вещества	Признаки реакции
Высшие карбоновые кислоты (пальмитиновая, стеариновая, олеиновая) C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH, C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH, C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	Отношение к индикаторам	Индикатор не изменяет своей окраски
	Реакция нейтрализации	Образование мыла
	Реакция горения	Коптящее пламя
	Для олеиновой кислоты характерна реакция окисления бромной водой или перманганатом калия	Происходит обесцвечивание раствора перманганата калия и бромной воды
Сложные эфиры	Реакция горения	Бесцветное (голубое) пламя
	Реакция омыления	Запах эфира исчезает
Жиры	Реакция горения	Коптящее пламя
	Реакция омыления	Образуется глицерин и соли высших карбоновых кислот - мыла
Мыла (стеарат натрия)	Отношение к индикатору (гидролиз)	Фенолфталеин – малиновый, лакмус – синий (щелочная среда)
	Реакция обмена с насыщенным раствором хлорида кальция	Появление на поверхности раствора серых хлопьев стеарата кальция

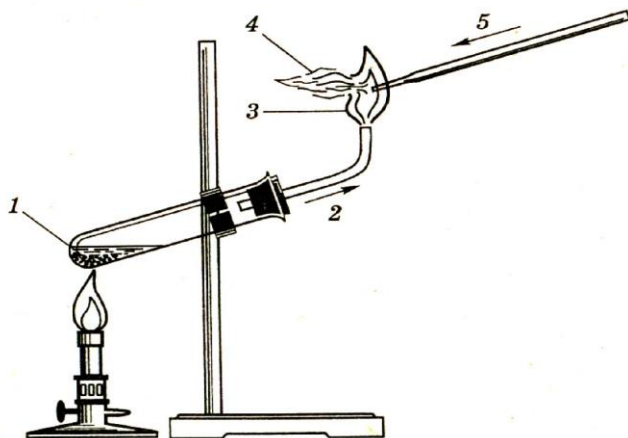
#### ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Получение газообразных продуктов: 1 - смесь исходных веществ; 2 - газ; 3 - пробирка с бромной водой; 4 - пробирка с раствором перманганата калия; 5 - кипелки



#### ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Полное сгорание газа: 1 - смесь исходных веществ; 2 - газ; 3 - светящаяся пламя газа; 4 - бесцветное пламя газа; 5 - продуваемый воздух



## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Обнаружение фенолов по реакции с хлоридом железа (III)

Окраска комплексного соединения	Исследуемое вещество
Фиолетовая	фенол, резорцин, салициловая кислота, салициловый альдегид, <i>n</i> - и <i>o</i> -оксибензальдегид, $\alpha$ -нафтол
Синяя	<i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>n</i> -крезол, 1,3-ксиленол, гидрохинон, флороглюцин, ди- и триоксибензойная кислота, оксинафтойная кислота
Зеленая	пирокатехин, гомопирокатехин, протокатеховый альдегид, $\beta$ -нафтол
Сине-зеленая	оксигидрохинон, 3,4-диоксибензойная кислота
Красная	нитросалициловая кислота, <i>o</i> -окситиофталевая кислота и некоторые оксимы

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Губен-Вейль. Методы органической химии. Том II. Методы анализа [Текст]: монография /Губен-Вейль. – М.: Химия, 1967. – 1032 с.
2. Файгль Ф. Капельный микроанализ органических веществ [Текст]: монография /Ф. Файгль – М.: ГХИ, 1962. – 836 с.
3. Идентификация органических соединений [Текст]: практическое руководство /Р. Шрайнер [и др.]. – М.: Мир, 1983. – 703 с.
4. Органикум [Текст]: руководство к практическим занятиям в 2-х томах / Г. Беккер [и др.]. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – 422 с.
5. Грандберг И.И. Органическая химия [Текст]: учеб. для вузов /И.И. Грандберг. - М.: Дрофа, 2002.- 672 с.
6. Иванов В.Г. Практикум по органической химии [Текст]: учеб. пособие /В.Г. Иванов, О.Н. Гева, Ю.Г. Гаверова. - М.: Академия, 2000. - 288 с.
7. Артеменко А.И. Органическая химия [Текст]: учеб. для вузов /А.И. Артеменко. - М.: Высшая школа, 2002. - 559 с.
8. Альбицкая В.М. Лабораторные работы по органической химии [Текст]: учеб. пособие /В.М. Альбицкая. - М.: Высшая школа, 1974. - 285 с.
9. Альметкина Л.А. Лабораторные работы по органической химии [Текст]: учеб. пособие /Л.А. Альметкина. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2003. - 107 с.
10. Левант Г.Е. Практикум по общей химии [Текст]: учеб. пособие /Г.Е. Левант, Г.А. Райцын. - М.: Высшая школа, 1971. - 245 с.
11. Несмеянов А.Н. Начало органической химии [Текст]: учеб. для вузов /А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. - М.: Химия 1984. - 358 с.

12. Вейганд. Методы эксперимента в органической химии [Текст]: справочник химика /Вейганд, Хиньегат. - М.: Химия, 1978. - 262 с.

13. Методические указания по выполнению лабораторных работ по органической химии для студентов направления 280700.62 «Техносферная безопасность» (профили «Защита в чрезвычайных ситуациях», «Безопасность жизнедеятельности в техносфере», «Защита окружающей среды») очной формы обучения [Текст]: метод. указания /А.В. Звягинцева. – Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2013. - 50 с.

14. Методические указания для выполнения лабораторных работ по органической химии по теме «Полимеры» для студентов направлений 20.03.01 «Техносферная безопасность» (профили «Защита в чрезвычайных ситуациях», «Безопасность жизнедеятельности в техносфере», «Защита окружающей среды»), 09.03.02 «Информационные системы и технологии» (профили «Информационные системы и технологии в машиностроении», «Информационные технологии в дизайне», «Информационные системы и технологии») очной формы обучения [Текст]: метод. указания /А.В. Звягинцева. - Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2014. - 50 с.

15. Методические указания по выполнению лабораторных работ по органической химии для студентов направления 280700.62 «Техносферная безопасность» (профили «Защита в чрезвычайных ситуациях», «Безопасность жизнедеятельности в техносфере», «Защита окружающей среды») очной формы обучения [Текст]: метод. указания /А.В. Звягинцева. - Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2012. - 50 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Основные правила и организация работы в лаборатории органической химии. Техника безопасности в лаборатории органической химии.....	4
2. Лабораторная химическая посуда и оборудование.....	11
2.1. Краткое описание.....	11
2.2. Требования к лабораторной посуде и работа с ней..	20
3. Очистка органических соединений.....	21
3.1. Теоретическое введение.....	21
3.2. Экспериментальная часть. Определение некоторых физико-химических свойств органических веществ.....	33
4. Анализ органических веществ.....	41
Лабораторная работа № 1. Качественный элементный анализ органических веществ.....	41
4.1. Теоретическая часть.....	41
4.2. Определение углерода и водорода в органическом соединении.....	43
4.3. Определение галогена в органическом соединении.....	47
4.4. Определение серы, азота, хлора.....	49
5. Получение и свойства углеводородов. Алканы, алкены, алкины и ароматические углеводороды.....	56
5.1. Теоретическая часть.....	56
5.2. Лабораторная работа № 2. Предельные углеводороды (алканы).....	63
5.3. Лабораторная работа № 3. Непредельные углеводороды (алкены, олефины).....	67
5.4. Лабораторная работа № 4. Непредельные углеводороды (алкины).....	70
5.5. Лабораторная работа № 5. Ароматические углеводороды (арены).....	76
6. Галогенопроизводные органические соединения.....	87

Лабораторная работа № 6. Физико-химические свойства галогенопроизводных органических соединений .....	87
6.1. Теоретическая часть.....	87
6.2. Физико-химические свойства галогенопроизводных органических соединений.....	89
7. Кислородсодержащие органические соединения.....	96
7.1. Теоретическая часть.....	96
7.2. Лабораторная работа № 7. Спирты.....	102
7.3. Лабораторная работа № 8. Физико-химические свойства альдегидов и кетонов. Понятие об ароматических альдегидах.....	136
7.4. Лабораторная работа № 9. Физико-химические свойства карбоновых кислот и их производных .....	150
8. Определение физико-химических характеристик органических веществ.....	160
8.1. Лабораторная работа № 10. Определение кислотного числа масла.....	160
8.2. Лабораторная работа № 11. Определение числа омыления.....	163
8.3. Лабораторная работа № 12. Определение йодного числа.....	164
9. Производные карбоновых кислот. Жиры. Мыла.....	166
Лабораторная работа № 13. Получение и свойства производных карбоновых кислот. Жиры. Мыла.....	166
10. Азотсодержащие соединения. Химические свойства аминов, аминокислот и амидов кислот.....	173
Лабораторная работа № 14. Основные химические свойства аминов, аминов кислот и амидов кислот.....	173
11. Высокомолекулярные органические соединения.....	184
11.1. Теоретическая часть .....	184
11.2. Лабораторная работа № 15. Осаждение и растворение белков.....	193

11.3. Лабораторная работа № 16. Углеводы. Полисахариды. Аминокислоты. Свойства моно-, ди- и полисахаридов .....	204
11.4. Лабораторная работа № 17. Синтетические высокомолекулярные органические соединения.....	213
11.5. Лабораторная работа № 18. Полиамидные смолы.....	223
11.6. Лабораторная работа № 19. Распознавание высокомолекулярных соединений (пластмасс и волокон)...	225
11.7. Лабораторная работа № 20. Определение молекулярного веса высокомолекулярных соединений.....	232
12. Качественные реакции для определения классов органических соединений.....	232
Лабораторная работа № 21*. Исследовательская задача.....	239
Заключение.....	241
Приложение 1.....	242
Приложение 2.....	243
Приложение 3.....	244
Приложение 4.....	248
Приложение 5.....	248
Приложение 6.....	249
Библиографический список.....	250

Учебное издание

Звягинцева Алла Витальевна

## ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В авторской редакции

Подписано в печать 27.04 .2016.  
Формат 60x84/16. Бумага для множительных аппаратов.  
Усл. печ. л. 15,9. Уч.-изд. л. 14,1. Тираж 250 экз.  
Зак. №

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
технический университет»  
394026 Воронеж, Московский просп., 14