

542
M 138



О.В. Мазова

ОРГАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Практическое пособие

Калининград

Издательство Российского государственного университета им. Иммануила Канта
2006



0027119

542 | У.к. 5341

М 138 | Мазова, О. В.

Органический анализ

Калининград, 2006 9-99

пособие. — Калининград:

тому параллельно с теоретическим анализом, имеет целью познакомить с методами и реакциями разложения, а также усвоению основных понятий и терминов исследовательской работы в процессе выполнения курсовых и дипломных работ.

факультета биоэкологии и биоорганической химии.

ского совета Российского государственного университета им. И. Канта.

О.В., 2006

льство РГУ им. И. Канта, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Правила техники безопасности	7
1. Качественный анализ органических соединений	8
<i>1.1. Качественный элементный анализ</i>	<i>8</i>
Реакции обнаружения галогенов	8
Реакции обнаружения азота	10
Реакции обнаружения серы	10
<i>1.2. Химические свойства и качественный функциональный анализ</i>	<i>10</i>
Растворимость вазелинового масла	10
Реакции обнаружения кратных углерод-углеродных связей	11
Реакции образования и обнаружения ацетиленидов	12
Реакции обнаружения ароматических углеводов	13
Реакции обнаружения фенолов и гидрохинонов	14
Реакции обнаружения спиртов	19
Реакции обнаружения карбонильных соединений	21
Реакции на простые и сложные эфиры	24
Реакции обнаружения карбоновых кислот	26
Реакции обнаружения аминов	29
Определение доброкачественности хлороформа	32
Качественные реакции обнаружения газов	33
2. Количественный анализ органических соединений	34
Карбоновые кислоты	34
1. Определение содержания винной и щавелевой кислот в образцах	34

2. Определение содержания уксусной кислоты	35
3. Определение эквивалентного веса кислоты	36
Карбонильные соединения	36
1. Определение содержания формальдегида методом окисления	36
2. Определение эквивалентного веса альдегида	37
Определение содержания фенола методом бромирования	37
Определение бромного числа в углеводородах бензольного ряда	39
Определение содержания этилендиамина	40
Определение общего азота в органических соединениях без отгонки аммиака	41
Определение свинца в бензине фотоколориметрическим методом	42
3. Аналитическая адсорбционная хроматография	45
Тонкослойная хроматография (ТСХ)	45
Колончатая хроматография	46
Список рекомендуемой литературы	47
Приложение	48

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно усложняющиеся задачи и требования, связанные с применением органических веществ в биохимии, биотехнологии и промышленности, предопределяют значимость деятельности химиков-аналитиков и химиков-синтетиков. Многие синтетические проблемы возникли на основе изучения и идентификации природных соединений. По этой причине синтетическая органическая химия и органический анализ, соревнуясь с недостижимым мастерством природы, стали важной химической дисциплиной.

Органический анализ сопутствует органическому синтезу, основа которого — индивидуальные реакции отдельных элементов и функциональных групп.

При подготовке, проведении реакций и идентификации полученных соединений в органическом синтезе и анализе выделяют несколько этапов:

1. Детальное изучение методики. Надо уметь представить себе во всех подробностях ход реакции, т. е. механизм протекания химического процесса. Тогда можно понять образование определенных продуктов, выделить газ, образование осадка, их цвет и объяснить наблюдаемые при этом явления.

2. Оптимизация условий проведения реакции. Конкретную методику можно оптимизировать изменением условий реакции (температура, молярное соотношение реагентов, растворитель и продолжительность реакции).

Химическая реакция обычно протекает в несколько стадий. Качество предшествующей стадии влияет на качество последующей.

Основой успешного проведения реакции и синтеза может служить соблюдение следующих условий:

1) Качество реагентов и растворителей. Использование чистых реагентов должно быть «железным» правилом. Идентичность и степень чистоты вещества определяют по физико-химическим показателям $T_{пл}$, $T_{кип}$, n (показатель преломления). Для контроля чистоты всегда используют тонкослойную хроматографию (ТСХ). Загрязненные исходные вещества перед употреблением следует очищать перегонкой, перекристаллизацией или методами с использованием хроматографии. Перед использованием растворитель надо перегонять.

2) Подготовка оборудования для опыта. Размер колбы выбирают так, чтобы при нормальных условиях она была заполнена не более чем на $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ объема, при работе под вакуумом — не более чем на $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ объема.

Перед помещением реагентов в реакционную колбу следует испытать мешалку и мотор, проверить подвижность шлифованных кранов.

Реакцию обычно проводят в открытой системе. Множество несчастных случаев происходит в результате работы в замкнутой системе, поэтому следует проверять осушительные трубки на способность пропускать воздух.

3) Проведение реакции. Необходимо установить точный график проведения различных стадий методики, которые надо разделить следующим образом: обработка реагентов, реакция, очистка продуктов. Важно установить, на какой стадии можно прервать эксперимент. Каждую реакцию надо проводить при определенных и воспроизводимых условиях. Ход реакции контролируют при помощи несложных, но четких критериев (применение ТСХ, определение pH раствора), а не просто соблюдая время превращения, указанное в методике.

4) Обязательное ведение лабораторного журнала.

В журнале указывается: дата, название запланированной реакции, литературные ссылки к опытам, химическое уравнение с указанием молекулярного веса реагентов, возможный механизм протекания реакции, количество необходимых реагентов в г (мг) и молях и растворитель в л (мл), а также важные физические и химические свойства используемых реагентов (токсичность, взрывоопасность, $T_{пл.}$ и $T_{кип.}$, плотность, показатель преломления) и методы очистки реагентов. Делают описание экспериментальной установки (сделать рисунок карандашом), замечания по методике эксперимента. Необходимо объективно отражать любые изменения в оригинальной методике. Очень полезны: а) записи об изменении цвета, образовании газа и осадка; б) подробное описание выделения и очистки продукта синтеза с расчетом выхода и оценка потерь при очистке; в) точная классификация методов очистки. Необходимо приводить физические свойства полученных веществ ($T_{кип.}$, $T_{пл.}$, показатель преломления и данные ИК-спектроскопии с их интерпретацией).

Описание эксперимента должно быть четким и воспроизводимым, поэтому его надо выполнять параллельно проведению эксперимента.

Для проверки чистоты известных синтезированных веществ $T_{кип.}$, $T_{пл.}$, а также спектроскопические характеристики (ИК, УФ, ЯМР и т. д.) сравнивают с данными, представленными в литературе. Дополнительным критерием чистоты являются данные элементного анализа, совпадающие с теоретическими расчетами. Для идентификации проводят качественный и элементный анализ исследуемых соединений.

Установление строения неизвестного органического соединения проводят в несколько стадий:

1. Определение индивидуальности вещества методами хроматографии.
2. Очистка вещества перегонкой, перекристаллизацией, сублимацией.
3. Определение растворимости в различных средах.

4. Качественное определение наличия предполагаемых гетероатомов и функциональных групп.

5. Установление количественного состава (элементный состав).

6. Установление строения соединения методами инфракрасной спектроскопии (ИКС), ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

В химической лаборатории должно находиться не менее двух человек. Работать следует только в отведенное время под контролем преподавателя или других сотрудников. К опасным работам относятся любые работы с токсичными, едкими, горючими и взрывоопасными веществами, с движущимся оборудованием, с использованием повышенного давления, высоких температур, а также все нестандартные операции.

Приступать к работе можно только после усвоения всей техники ее выполнения. Если вы испытываете какие-либо сомнения в методике проведения реакции или в технике безопасности, то прежде чем продолжать работу, проконсультируйтесь с преподавателем.

Нельзя проводить опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сразу после окончания эксперимента, обязательно ополаскивать дистиллированной водой, сушить.

Нюхать вещества следует осторожно, не поднося сосуд близко к лицу, а лишь направляя к себе пары или газы легким движением руки, при этом не следует делать полный вдох. В процессе работы необходимо следить, чтобы вещества не попадали на кожу, так как многие из них вызывают раздражение и ожоги кожи и слизистых оболочек.

Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.

Жидкие реактивы **запрещается набирать в пипетки ртом, для этого необходимо использовать резиновые груши и другие приспособления.**

При нагревании нельзя держать пробирку, колбу отверстием к себе или в направлении работающего товарища. **Запрещается** нагревать, смешивать, взбалтывать реактивы вблизи лица.

Необходимо соблюдать тишину, порядок и чистоту. Поспешность и неряшливость в работе часто приводят к несчастным случаям. В химической лаборатории **запрещается** пить, принимать и хранить пищу, курить.

По окончании работы все приборы должны быть убраны в шкафы. В лаборатории необходимо находиться в застегнутом хлопчатобумажном халате. Это позволяет избежать загрязнения одежды и обеспечивает некоторую индивидуальную защиту.

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Качественный элементный анализ органических веществ позволяет определить, из каких элементов построены молекулы вещества. Часто в состав органических веществ помимо углерода и водорода входят галогены, азот, сера и кислород. При выполнении элементного анализа органическое соединение разлагают таким образом, чтобы исследуемые элементы перешли в состав неорганических соединений: $C \rightarrow CO_2$; $H \rightarrow H_2O$; $N \rightarrow NH_3$. При взаимодействии исследуемого вещества с расплавленным калием могут образовываться: цианид, роданид, сульфид, хлорид, бромид калия и др. В большинстве случаев при этом наблюдается выделение угля (одновременно являющееся доказательством присутствия углерода). Дальнейшее определение проводят обычными методами аналитической химии.

В функциональном анализе применяют химические, физические и физико-химические методы. Для качественных проб на функциональные группы выбирают реакции, при которых происходит изменение окраски и разделение фаз (выпадение осадка, выделение газа). Для того чтобы установить, к какому классу соединений относится данное вещество, нужно проделать несколько качественных реакций. Вывод, сделанный на основе качественных проб и физико-химических данных, обычно подтверждают получением производных — веществ с измененными функциональными группами.

1.1. КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Реакции обнаружения галогенов

Первый метод определения галогенов был описан Эмихом и Донау. Следующая модификация способа разработана Преглем. Определение проводили путем каталитического сжигания органического вещества в трубке в токе кислорода с последующим осаждением в виде галогенидов серебра. Методика рекомендована для серийных определений хлора и брома. С тех пор этот метод оправдал себя в различных лабораториях. В 1843 г. Лассенъ описал способ открытия галогенов, азота и серы путем разложения веществ сплавлением с калием. Серу при этом открывают по образованию бурно-черного сульфида серебра. В лабораторной практике также используются методы Степанова, Тер-Мейлена, Буша, Кариуса, Бо-

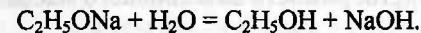
биньи, Парра и Вурцшмитта. Качественное определение галогенов проводят, используя пробу Бейльштейна и метод Степанова.

1. Проба Бейльштейна. Хлор, бром и йод обнаруживают пробой Бейльштейна. Реакция основана на том, что галогенпроизводные при нагревании с медью дают летучие галогениды, окрашивающие пламя в зеленый цвет (в то время как фториды меди нелетучи).

Для проведения анализа тщательно зачистить медную проволоку. Загнуть в виде петельки. В петле укрепить кусочек пористой керамики. Прокалить этот конец в несветящейся зоне пламени горелки, пока не исчезнет зеленая окраска пламени. На поверхности металла образуется: $2Cu + O_2 = 2CuO$. Петельку погрузить в исследуемую жидкость (или на нее поместить пробу твердого вещества). Внести проволоку с пробой в несветящуюся зону пламени. Присутствие галогена обнаруживается по окрашиванию пламени: зеленое — йод; голубовато-зеленое — хлор, бром: $2CHCl_3 + 5CuO = CuCl_2 + 4CuCl + 2CO_2 \uparrow + H_2O$. Проба очень чувствительна. Однако муравьиная кислота, бензойная кислота и некоторые неорганические вещества также окрашивают пламя в зеленый цвет.

2. Метод Степанова. Определение галогенов действием металлического натрия на спиртовой раствор органического вещества. Для определения галогена в органическом веществе его восстанавливают водородом в момент выделения, при этом галоген отщепляется в виде аниона, который можно открыть качественной реакцией с помощью серебра. Сплавление со щелочными металлами проводят в открытых пробирках (для анализа летучих веществ применяют пробирки с суживающимся дном).

В пробирку помещают 3 мл этилового спирта и 1 каплю хлороформа. В полученную смесь вносят кусочек натрия (мет.). Реакция сопровождается выделением водорода, который участвует в восстановлении хлороформа: $2C_2H_5OH + 2Na = 2C_2H_5ONa + 2[H]$; $CHCl_3 + 6[H] = 3HCl + CH_4 \uparrow$. После окончания выделения водорода и полного растворения натрия добавляют 2 мл дистиллированной воды. Избыток алкоголята натрия реагирует с водой с образованием натрия гидроксида:



Полученный щелочной раствор подкисляют 5 каплями концентрированной HNO_3 до кислой реакции по индикаторной бумаге, так как в присутствии щелочи нельзя обнаружить хлорид-ион реакцией с нитратом серебра. Затем добавляют 3 капли 1%-ного раствора нитрата серебра: $NaCl + AgNO_3 = NaNO_3 + AgCl \downarrow$. (Нельзя брать избыток галогенсодержащего вещества.)

3. Реакция с 15%-ным раствором йодида натрия. Для доказательства присутствия способного к обмену хлора или брома проводят реакцию с 15%-ным раствором йодида натрия в ацетоне.

Галогенсодержащие соединения помещают в две пробирки: № 1 — с бромистым нафталином, № 2 — с бромистым этилом. Если вещество обра-

зует с этими реактивами осадок нерастворимого в ацетоне галогенида натрия (иногда необходимо кипячение), то это доказывает, что галоген находится при углероде, связанном только простыми связями. Если осадок не образуется, то галоген находится в ароматическом ядре при углероде. Возможны исключения. Например, галоген при углероде с двойной или тройной связью обычно трудно реагирует и в алифатическом ряду.

Реакции обнаружения азота

Пробу вещества, содержащую азот, нагреть в пробирке с избытком натронной извести. Заткнуть пробирку кусочком ваты, на него положить увлажненную полоску красной лакмусовой бумаги. Пробирку нагреть на спиртовке, сначала слабо, потом сильнее. Окрашивание индикаторной бумаги указывает на присутствие азота. В органическом веществе $N \rightarrow NH_3$; $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$ при $pH > 7$. Более чувствительной пробой на азот является реакция образования «берлинской лазури».

Реакции обнаружения серы

1. Пробу сплавляют с Na (мет.), при этом $S \rightarrow S^{2-}$. Затем сульфид-ион обнаруживают по Фоллю, реакцией с 2%-ным раствором ацетата свинца.

2. На кончике шпателя взять пробу исследуемого вещества. Поместить в фарфоровую чашку. Добавить 3 мл концентрированной HNO_3 . Нагреть (под тягой!) до полного выпаривания. Еще раз добавить азотную кислоту и выпарить. Растворить остаток в воде. Если в пробе есть сера, то при добавлении 10%-ного раствора $BaCl_2$ она выпадает в виде осадка $BaSO_4$. Записать химизм процесса.

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Растворимость вазелинового масла

Вместо вазелинового масла в работе можно использовать другие алканы — парафин твердый, вазелин или церезин. Опишите внешние признаки (запах, цвет, консистенцию) и определите растворимость вазелинового масла в серной кислоте концентрированной, в водном растворе натрия гидроксида концентрированном и растворителях следующих групп:

1. *Неполярные апротонные растворители* (дипольный момент $\mu = 0 - 2D$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon < 10$) — бензол, тетрахлорметан, хлороформ.

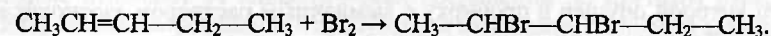
2. *Диполярные растворители* ($\mu = 1,5 - 2D$, $\epsilon < 10$) — вода, пропанол-2.

3. *Диполярные апротонные растворители* ($\mu > 2,5D$, $\epsilon > 20$) — ацетон, ацетонитрил.

Для проведения опыта в каждую пробирку поместите 7 капель одного из растворителей и 3 капли вазелинового масла. Пробирки хорошо встряхните и оцените растворимость визуально по однородности содержимого. Проверив растворимость в серной кислоте и щелочи, сделайте вывод о кислотно-основных свойствах вазелинового масла. В какой из трех групп растворителей вазелиновое масло растворяется? Результат записать в рабочем журнале в виде таблицы.

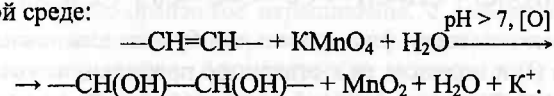
Реакции обнаружения кратных углерод-углеродных связей

1. *Реакция с бромом.* Соединения, содержащие кратные связи (кроме ароматических) в любых комбинациях, легко присоединяют бром.



Для проведения реакции в две пробирки налить по 1 мл исследуемого вещества (№ 1 — бензин или керосин, № 2 — стирол, № 3 — фенол), 3 мл CCl_4 (по каплям при перемешивании) и 2 мл 5%-ного раствора брома в CCl_4 . Осторожно нагреть на горячей водяной бане. Записать наблюдения. Влажную индикаторную бумагу приложить к устью пробирок. Соединения, имеющие подвижный атом водорода, также могут обесцвечивать раствор брома (фенолы, ароматические амины, третичные углеводороды), но при этом, в отличие от предыдущей реакции, происходит выделение бромистого водорода, нерастворимого в CCl_4 . Его легко обнаруживают при помощи влажной индикаторной бумаги ($pH < 7$).

2. *Реакция с перманганатом калия (реакция Вагнера).* Для проведения опыта в две пробирки наливают по 1 мл исследуемого вещества (№ 1 — бензин или керосин, № 2 — стирол), 1 мл ацетона, 1 мл 5%-ного раствора карбоната натрия и по каплям при перемешивании добавляют 2%-ный раствор перманганата калия. Реакция идет в щелочной или щелочно-содовой среде:

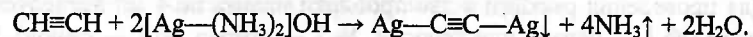


Наблюдения записать в журнале. Подходящим растворителем исследуемых веществ является пиридин. Можно применять ацетон или бензол (0,1 г вещества растворяют в 50 мл растворителя). Считается, что качественные реакции с перманганатом калия редко дают неправильные результаты. Однако перманганат калия также окисляет вещества, относящиеся к другим классам органических соединений (первичные и вторичные спирты, альдегиды, ароматические амины и фенолы, тиоспирты и многоатомные спирты), но при этом окисление идет намного медленнее. Циклопарафины и парафины (за исключением циклопропана) этих реакций не дают.

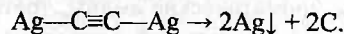
Реакции образования и обнаружения ацетиленидов

Ацетилен и однозамещенные углеводороды образуют ацетилениды. Атомы водорода у ацетилена, в отличие от этиленовых углеводородов, могут легко замещаться на металлы с образованием соответствующих солей. Подобные свойства характерны и для моноалкилзамещенных ацетиленового ряда.

1. Получение ацетиленидов серебра. Для получения ацетиленидов серебра в пробирку помещают 1 мл свежеприготовленного 3%-ного раствора AgNO_3 и прибавляют по каплям водный раствор аммиака (1 : 1) до растворения осадка Ag_2O . В другую пробирку помещают карбид кальция и немного воды. Быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опущен в пробирку с аммиачным раствором азотнокислого серебра. Выпадает осадок ацетиленидов:



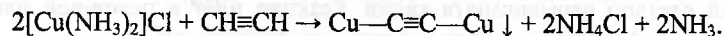
Осадок отфильтровывают через складчатый фильтр. Распределяют его стеклянной палочкой равномерно по фильтру и просушивают между листами фильтровальной бумаги. Затем помещают на асбестовую сетку, осторожно нагревают (тяга, защитные очки!).



Остатки ацетиленидов серебра уничтожают в разбавленной соляной кислоте.

2. Получение ацетиленидов меди.

а) В пробирку наливают 3 мл аммиачного раствора хлорида меди (I) и пропускают через него ацетилен. Бесцветный раствор сначала окрашивается в красный цвет, а затем выпадает осадок ацетиленидов меди (I):



б) Смачивают полоску фильтровальной бумаги аммиачным раствором хлорида меди (I) и подносят ее к отверстию пробирки, из которой выделяется ацетилен. Наблюдают появление окрашивания. Полученную хроматограмму приложить к отчету в рабочем журнале.

Эту очень чувствительную реакцию применяют для обнаружения следов ацетилена (в том числе при санитарной экспертизе воздушной среды).

3. Обнаружение ацетилена и ацетиленидов с помощью реактива Иолосвая. При взаимодействии реактива Иолосвая с ацетиленом образуется темно-красный осадок, а с диацетиленом — кирпично-красный; желтые осадки получаются при взаимодействии с метилацетиленом, винилацетиленом и этилацетиленом.

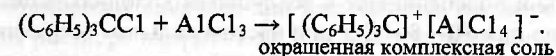
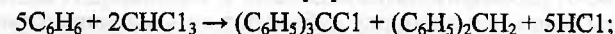
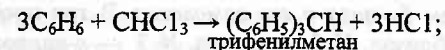
а) Обнаружение ацетилена. В пробирку наливают 5 мл реактива Иолосвая-1 и пропускают через него ацетилен. Наблюдают появление темно-красного окрашивания и выпадение осадка.

б) Обнаружение ацетиленидов. К исследуемому раствору вещества прибавляют 20 мл реактива Иолосвая-2 и тщательно встряхивают в течение 5 минут. Выпадает окрашенный осадок, что свидетельствует о присутствии ацетиленидов.

Если осадок отделить, то можно получить количественные результаты.

Реакции обнаружения ароматических углеводородов

1. Цветные реакции. Ароматические углеводороды и их галогенпроизводные отличаются от алифатических соединений по цветным реакциям алкилирования хлороформом в присутствии катализатора хлорида алюминия.



В реакции бензола с хлороформом в присутствии AlCl_3 помимо бесцветного продукта реакции трифенилметана образуется окрашенная соль трифенилхлорметана.

Для проведения реакции в пробирку помещают 2 мл хлороформа (безводный) и 0,1 г (или 0,1 мл) исследуемого вещества. Перемешивают содержимое. Пробирку наклоняют так, чтобы смочить стенки веществом. Добавляют около 1,0 г безводного хлорида алюминия, чтобы некоторое количество порошка попало на стенки выше уровня жидкости пробирки. Окрашивание раствора и порошка на стенке пробирки говорит о наличии ароматического ядра. Наблюдения записать в журнале. В реакции с бензолом появляется красно-оранжевое окрашивание, с дифенилом — фиолетово-синее, с нафталином — синее, с антраценом — зеленое.

2. Реакции нитрования. Ароматические углеводороды идентифицируют, используя их способность легко вступать в реакции нитрования.

а) Нитрование толуола: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$

В пробирку при помешивании помещают 5 капель толуола и 3 мл нитрующей смеси. Нагревают в течение 5 минут на водяной бане при 50 °С. Содержимое выливают на лед. По выпадению твердого вещества или выделению нерастворимого в воде масла можно предполагать наличие ароматической системы.

б) Нитрование нафталина. В пробирку вносят две лопаточки нафталина и 1 мл концентрированной азотной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 минут. Выливают в стаканчик с 10 мл хо-

лодной воды. Выделяются желтые шарики α -нитронафталина. Химизм процесса записать в журнале.

3. Реакции сульфирования. Реакция сульфирования является одной из характерных реакций соединений ароматического ряда. Она имеет большое практическое значение, поскольку ароматические сульфокислоты широко применяются при синтезе многих красителей и лекарственных веществ. Особенно важно то обстоятельство, что введение сульфогруппы значительно повышает растворимость соединений в воде, чем часто пользуются в органической химии. Аминосульфокислоты проявляют заметные кислотные свойства, в то время как основной характер аминогруппы выражен слабо. Сульфаниловая кислота не образует солей с растворами минеральных кислот, но дает соли со щелочами и хорошо титруется водными щелочами. Сульфокислоты предельного ряда — кристаллические, легко растворимые в воде вещества, показывающие свойства сильных кислот.

а) Сульфирование бензола и его гомологов. В три пробирки вносят по 10 капель (№ 1 — бензол, № 2 — толуол, № 3 — *n*-ксилол или любой его изомер), затем в каждую пробирку добавляют по 1 мл концентрированной серной кислоты и подсоединяют к воздушным холодильникам. Нагревают на водяной бане при 60—80 °С и при частом сильном встряхивании. Углеводороды сначала образуют с кислотой эмульсию, а затем постепенно растворяются. Отметьте различие во времени, затраченном для полного растворения различных углеводородов при одинаковом режиме нагревания и встряхивания (оформите в виде таблицы). Пробирки охладите, вылейте содержимое каждой пробирки в стаканчики с водой. Сульфоновые кислоты хорошо растворяются в воде. Отсутствие слоя углеводорода над водой свидетельствует, что прошло сульфирование углеводорода. Химизм процесса запишите в журнале.

б) Сульфирование нафталина. В пробирку внесите 1 лопаточку нафталина. Нагрейте его до расплавления. Охладите. К нафталину добавьте 10 капель концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте пробирку над пламенем спиртовки, постоянно встряхивая до достижения полной однородности смеси. Охладите смесь. Добавьте к ней 10 капель воды и слегка нагрейте. При охлаждении выделяются кристаллы β -нафталинсульфоновой кислоты. Химизм процесса и наблюдения запишите.

Реакции обнаружения фенолов и гидрохинонов

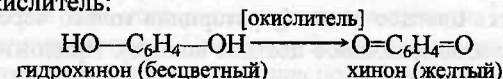
Образование фенольных соединений — одна из особенностей растительной клетки.

К простейшими дифенолами относят пирокатехин, резорцин и гидрохинон, а к трифенолам — пирогаллол и флороглюцин. Эти вещества входят в состав многих природных соединений.

1. Цветные реакции с хлоридом железа (III). Большинство фенолов, а также енолов, дают интенсивную цветную реакцию с хлорным железом. Цветная реакция фенолов особенно чувствительна в хлороформе.

Для проведения опыта в пробирку внесите 3 капли 1%-ного раствора фенола и 1 каплю 3%-ного раствора FeCl_3 . Окраска раствора меняется. Аналогично сделайте опыты с 1%-ными водными растворами резорцина, гидрохинона, пирогаллола, пирокатехина и 1%-ными спиртовыми растворами α -нафтола, β -нафтола. Запишите наблюдения и химизм процесса в рабочем журнале.

Одновременно с образованием фенолятов хлорное железо действует на фенолы как окислитель:



Появление быстроизменяющейся зеленой окраски указывает на то, что при окислении гидрохинона в хинон образуется промежуточное соединение одной молекулы гидрохинона с одной молекулой хинона — хингидрон. Окраска становится заметнее при насыщенном растворе гидрохинона и более слабом растворе хлорного железа. (Метод непригоден для *o*-алкилированных фенолов, для ненасыщенных соединений алкилированных анилинов.)

2. Получение хингидрона. Хингидрон представляет собой классический пример молекулярных комплексов, где один компонент служит донором, а другой является акцептором электронов (комплекс с переносом заряда).

В пробирке растворяют 1—2 г гидрохинона в 5 мл воды. Нагревают. К горячему раствору приливают 3 капли 3%-ного раствора FeCl_3 . Смесь окрашивается. Через некоторое время выпадает хингидрон в виде длинных игл. В кристаллах хингидрона молекулы хинона и гидрохинона чередуются и располагаются в двух параллельных плоскостях друг над другом. Окраска комплексов обусловлена переносом заряда от ароматического донора к акцептору.

Рассмотреть кристаллы в лупу и зарисовать. Записать химизм процесса.

3. Цветные реакции многоатомных фенолов с хлорным железом и гидроксидом натрия на фильтровальной бумаге. Под действием кислоты все фенолы более или менее быстро окисляются, образуя сложные смеси окрашенных продуктов.

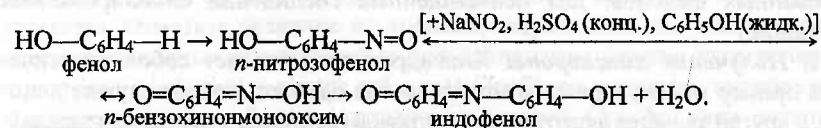
а) Для проведения реакции окисления на полоску фильтровальной бумаги 5 × 20 см нанесите через равные промежутки по 1 капле 1%-ные водные растворы фенола, пирокатехина, резорцина, пирогаллола, гидрохинона. Когда капли расплывутся, в центр каждого пятна поместите по 1 капле 3%-ного раствора FeCl_3 . Продукты окисления распределяются в виде концентрических колец. Наблюдается эффект распределительной хромато-

графии на бумаге. Приложите полученную хроматограмму к отчету в рабочем журнале.

б) В присутствии 10%-ного водного раствора натрия гидроксида реакция окисления фенолов значительно ускоряется, а фильтровальная бумага с ее пористой структурой обеспечивает доступ кислорода воздуха к молекулам фенолов.

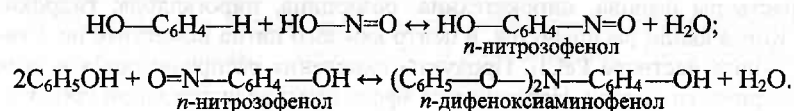
Для проведения опыта на полоску фильтровальной бумаги 5 × 20 см через равные промежутки нанесите по 1 капле 1%-ные водные растворы фенола, пирокатехина, резорцина, пирогаллола, гидрохинона. В центр каждого пятна добавьте по 1 капле 10%-ного водного раствора NaOH. В месте нанесения образуется цветное пятно (у резорцина только через некоторое время образуется слабовыраженное цветное кольцо). Приложите полученную хроматограмму к отчету.

4. **Цветная реакция Либермана с образованием индофенола.** Индофенолы — это группа хинониминных красителей, окрашенных в синий и зеленый цвета. Простейший из них, называемый индофенолом, является продуктом конденсации *n*-бензохинонмонооксима с избытком фенола в присутствии концентрированной серной кислоты:



Для проведения реакции в пробирку внесите 1 кристалл нитрита натрия, 3 капли концентрированной серной кислоты и 1 каплю «жидкого» фенола (*передозировка недопустима!*). В пробирке появляется синее окрашивание.

5. **Нитрозореакция фенола.** В пробирку поместите 3—4 капли концентрированной серной кислоты, 2 капли свежеприготовленного раствора «жидкого» фенола и охладите полученный раствор. Прибавьте 1 каплю 0,1%-ного раствора нитрита натрия. Встряхните. Смесь окрашивается в зеленый цвет. Вылейте окрашенную жидкость в пробирку с 10 каплями воды — образуется розово-красный раствор. Внесите 5 капель этого раствора в другую пробирку и добавьте несколько капель 0,1 н. раствора щелочи (избыток). Розовая окраска раствора переходит в зеленую или синеватую. При добавлении кислоты раствор снова окрашивается в розовый цвет. Фенол реагирует с образующейся азотистой кислотой:



n-Нитрозофенол конденсируется с избытком фенола в *n*-дифеноксиминофенол, который меняет окраску в зависимости от кислотности среды с образованием окрашенных хиноидных соединений.

6. **Получение флуоресцеина.** В сухую пробирку поместите несколько кристаллов фталевого ангидрида и в два раза больше кристаллов резорцина. Добавьте 1 каплю концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки осторожно нагревайте над пламенем спиртовки до сплавления смеси (появляется темно-красное окрашивание). Смесь охладите. Прибавьте 5 капель воды для растворения образовавшегося флуоресцеина. Образуется оранжево-красный раствор. В новую пробирку поместите 2 капли полученного кислого раствора флуоресцеина и долейте водой доверху. Затем прибавьте 2 капли 10%-ного водного раствора щелочи. Наблюдается зеленая флуоресценция раствора. Прибавьте 2 капли раствора соляной кислоты (1 : 1) — флуоресценция исчезнет, но при подщелачивании вновь появится.

При добавлении щелочи к водному раствору флуоресцеина лактоновое кольцо разрывается, получившаяся карбоновая кислота образует натриевую соль, а одна из молекул резорцина образует хиноидную форму (в кислой среде не флуоресцирует, а в щелочной среде — зеленая флуоресценция). Химизм процесса записать.

7. **Реакции хинонов со щелочами.** При взаимодействии хинонов с водными растворами щелочей возникают характерные окраски: монобром-*n*-хинон — зеленая; трибром-*n*-хинон — зеленая → черно-коричневая; окситимохинон — пурпурная; нафтазарин — васильково-синяя; α -нафтохинон — красновато-коричневая; тетрабром-*o*-хинон — зеленая; хлораниловая кислота — фиолетовая. β -Фенилнафтохинон растворяется в разбавленном растворе натрия гидроксида с кроваво-красной окраской, а в спиртовом растворе KOH — с зеленой, переходящей при нагревании в красную. Производные хинонов, содержащие азот, дают характерные окраски со щелочами. Об этих особенностях необходимо помнить при работе с производными хинонов.

8. **Проявление «галохромии».** Многие углеводороды этиленового и ароматического рядов можно идентифицировать по реакции с концентрированной H_2SO_4 — по явлению «галохромии», связанному в большинстве случаев с образованием молекулярных соединений. Во многих случаях при взаимодействии хинонов с концентрированной H_2SO_4 возникают характерные окраски. Например, *n*-бензохинон растворяется с чистой желтой окраской, переходящей в коричнево-фиолетовую; α -нафтохинон — с желтой окраской, переходящей в зеленую; метоксихинон — с сине-фиолетовой окраской. Интенсивные окраски появляются при действии концентрированной H_2SO_4 на фульвены, каротин, холестерин, перилен. Циклогексадиен-1,3 и его гомологи растворяются в эквимолярной смеси концентрированной H_2SO_4 и уксусного ангидрида с красной окраской, а карвестрен, силвестрен дают синюю окраску.

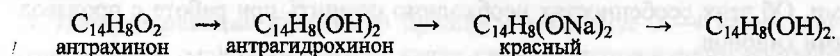
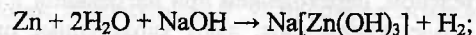
Эту реакцию используют также для количественного определения веществ, оказывающих физиологическое действие, аналогичное витамину К.

9. Получение антрахинона из антрацена. Наиболее важным производным антрацена является антрахинон $C_{14}H_8O_2$, получаемый окислением антрацена. Антрахиноны являются самой большой группой природных соединений хинонов. В растениях, грибах, лишайниках найдено почти 200 представителей этой группы.

Для проведения опыта берут две пробирки. В первую помещают 0,010 г антрацена, приливают 7 капель ледяной уксусной кислоты. Нагревают до кипения, чтобы антрацен растворился полностью. Во второй пробирке растворяют 4 капли 2 н. раствора дихромата калия в 5 каплях концентрированной серной кислоты. Оба раствора сливают. Смесь разогревается и окрашивается в зеленый цвет. Реакционную смесь нагревают до кипения, кипятят 1 минуту, охлаждают. Затем содержимое выливают в пробирку с холодной водой. Из раствора выпадает антрахинон.

Химизм процесса записать в рабочем журнале.

10. Идентификация антрахинона. Для проведения опыта в пробирку поместите несколько кристаллов антрахинона, 2 мл 10%-ного водного раствора гидроксида натрия и 1 лопаточку цинковой пыли. Содержимое пробирки кипятят 2—3 минуты до появления красного окрашивания. После охлаждения пробирку энергично встряхивают. Раствор обесцвечивается. Антрахинон восстанавливается цинком в щелочной среде в антрагидрохинон, натриевая соль которого имеет интенсивную красную окраску. При встряхивании раствора кислород воздуха окисляет антрахинон, и он обесцвечивается.



В заключение отметим: чтобы ориентироваться в многочисленных реакциях хинонов, нужно иметь в виду следующее:

1) главной отличительной чертой хинонов и их производных является стремление образовывать энергетически выгодную семихиноновую систему;

2) важным признаком является способность хинонов обменивать кольцевые заместители, не нарушая хиноновой структуры;

3) формально хиноны не принадлежат к ароматическим соединениям, так как не содержат бензольного ядра, однако они тесно связаны взаимными превращениями и входят в состав сложных ароматических соединений;

4) наличие сильного сопряжения в хинонах обуславливает их окраску (обычно *n*-хиноны бывают желтыми);

5) если говорить о механизме, то большинство реакций хинонов протекает по гетеролитическому пути с образованием продуктов присоединения или замещения.

Реакции обнаружения спиртов

Спирты могут реагировать с разрывом связей О—Н или С—ОН. В качественном анализе используют и те, и другие реакции. В реакциях, протекающих с разрывом связи О—Н, спирты располагаются по убыванию реакционной способности в следующий ряд:

первичные > вторичные > третичные.

В реакциях с разрывом связи С—ОН наиболее активны третичные спирты.

1. Идентификация первичных, вторичных и третичных спиртов.

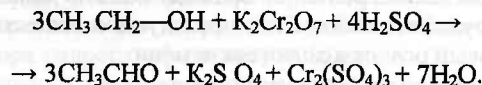
Проба Лукаса. Первичные, вторичные и третичные алифатические спирты с числом атомов углерода в цепи меньше 6 взаимодействуют с концентрированной соляной кислотой в присутствии хлорида цинка (реактив Лукаса) с получением соответствующих галогеналканов. В пробе Лукаса галогеналканы образуются с различными скоростями, что используется для идентификации исходных спиртов. Третичные спирты реагируют очень быстро с выделением несмешивающегося с водой слоя хлоралкана, вторичные — медленнее, с помутнением раствора и выделением капель хлоралкана. Растворы первичных спиртов в реактиве Лукаса остаются прозрачными (за исключением аллилового и бензилового спиртов).

Для проведения опыта в каждую из трех пробирок, содержащих по 3 капли этилового, изопропилового, третбутилового спиртов, внесите по 6 капель реактива Лукаса, встряхните и наблюдайте за изменениями, происходящими в пробирках при комнатной температуре, в течение 5 минут.

Напишите схему реакции каждого из спиртов с реактивом Лукаса. Сделайте вывод о реакционной способности исследуемых спиртов.

2. Окисление спиртов.

а) Окисление хромовой смесью. В первую пробирку поместите 2 капли этилового спирта, 1 каплю 10%-ного раствора серной кислоты и 2 капли 10%-ного раствора дихромата калия. Полученный раствор имеет оранжевую окраску. Нагревайте раствор над пламенем спиртовки до тех пор, пока он не начнет приобретать синевато-зеленую окраску. Появляется характерный запах уксусного альдегида:

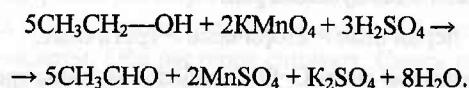


Поясните причину изменения окраски раствора. Внесите 1 каплю полученного раствора во вторую пробирку с 3 каплями фуксинсернистой ки-

слоты (это цветная реакция на альдегид). Запишите наблюдения и уравнение реакции в рабочем журнале.

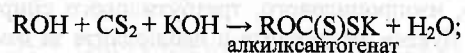
б) *Окисление спирта перманганатом калия.*

Опыт 1. В большую сухую пробирку, закрепленную в штативе, аккуратно пипеткой, не смачивая стенок, внести 3 мл концентрированной серной кислоты. По стенке пробирки другой пипеткой прилить 3 мл этилового спирта так, чтобы получилось два слоя. Затем засыпать 0,5—1 г перманганата калия, который будет размещаться на границе раздела двух слоев. Через 2 минуты начинается бурная реакция, которая сопровождается появлением ярких вспышек:



Опыт 2. В пробирку внести 3 капли пропилового спирта, 2 капли 2%-ного раствора перманганата калия и 1 каплю 10%-ного раствора серной кислоты. Смесь встряхнуть. Через несколько минут нанести с помощью стеклянной палочки каплю реакционной смеси на полоску фильтровальной бумаги 5 × 7 см, смоченную 1 каплей 5%-ного свежеприготовленного раствора нитропруссиды натрия и 1 каплей пиперидина. Вскоре появится сильное окрашивание, свидетельствующее о наличии в реакционной смеси альдегида. Полученную хроматограмму приложить к отчету в рабочем журнале.

3. *Ксантогеновая реакция.* Это наиболее чувствительная реакция на спиртовую группу. Первичные и вторичные спирты в присутствии щелочей взаимодействуют с сероуглеродом с образованием алкилксантогенатов, которые растворяются в воде:



Алкилксантогенаты с растворами солей меди образуют коричневые ксантогенаты меди. Без ксантогенатов раствор синий. Ксантогенаты третичных спиртов нестойки. Они разлагаются с образованием ненасыщенных соединений, поэтому третичные спирты не могут быть выявлены данной реакцией.

Для проведения опыта в пробирку внесите 3—5 мл исследуемого раствора, добавьте 2 капли сероуглерода и несколько гранул щелочи. Смесь перемешивают. Слегка нагрейте на водяной бане и добавьте по каплям 5%-ный раствор сульфата меди. Если исследуемое вещество — спирт, то выпадает коричневый осадок ксантогената меди.

4. *Обнаружение многоатомных спиртов.*

а) *Взаимодействие с гидроксидом меди (II) в щелочной среде.* В пробирку внесите 4 капли 5%-ного раствора сульфата меди (II) и 6 капель

10%-ного водного раствора натрия гидроксида. К образовавшемуся хлопьевидному осадку голубого цвета гидроксида меди (II) добавьте 2 капли этиленгликоля. Пробирку встряхните. Образуется этиленгликолят меди (II), раствор которого имеет синюю окраску. Химизм процесса запишите в рабочем журнале.

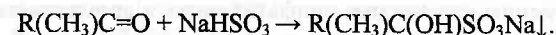
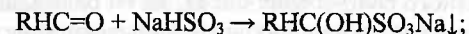
б) *Взаимодействие с борной кислотой.* Гликоли и глицерины ведут себя иначе, чем спирты. Соединения, содержащие две группы OH у соседних атомов углерода, образуют при обработке ортоборной кислотой комплексные соединения, обладающие свойствами сильных кислот, — так называемые ансольвокислоты.

Для проведения опыта в пробирке смешайте 1 мл воды, 3 капли глицерина и 1 каплю 0,1%-ного водного раствора гидроксида натрия, подкрашенного фенолфталеином до розового цвета. В другой пробирке к 1 мл 20%-ного раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ прибавьте 1 каплю фенолфталеина. При смешивании обоих растворов, имеющих розовую окраску, окрашивание исчезает. Это происходит потому, что при взаимодействии многоатомных спиртов с борной кислотой образуется боратный комплекс, обладающий сильными кислотными свойствами. В результате этого первоначальный слабощелочной раствор, имеющий розовую окраску в присутствии фенолфталеина, становится кислым и окраска исчезает. Запишите химизм процесса в рабочем журнале.

Реакции обнаружения карбонильных соединений

Качественные реакции карбонильных соединений объясняются их склонностью вступать в различные реакции замещения и присоединения. Альдегиды и кетоны ведут себя в этих реакциях почти одинаково. Существует разница в скорости их протекания. Этим пользуются для того, чтобы различать карбонильные соединения разных групп.

1. *Реакции с гидросульфитом натрия.* Альдегиды и алифатические метилкетоны реагируют с гидросульфитом натрия с образованием бисульфитных соединений, которые являются натриевыми солями оксикислот:



Для проведения опыта в две пробирки наливают по 1 мл ацетона (в первую), бензальдегида (во вторую) и по 2 мл водно-спиртового насыщенного раствора гидросульфита натрия (в каждую). Энергично взбалтывают. Разогретую реакцию смесь охлаждают в стакане со льдом. Выпадает кристаллический осадок гидросульфитного производного. Если осадок не появляется, то кристаллизацию вызывают потиранием палочкой

о стенку пробирки. Рассмотрите кристаллы через лупу. Они имеют форму неправильных четырехугольных табличек. Сделайте рисунок кристаллов в рабочем журнале. В такую реакцию вступают альдегиды и только те кетоны, которые имеют *метильную группу*, непосредственно связанную с карбонильной группой.

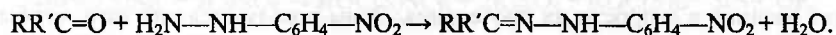
Эту реакцию применяют для очистки альдегидов и кетонов и для выделения их из трудноразделяемых смесей. Отфильтрованное от примесей гидросульфитное производное легко гидролизует под действием 10%-ного раствора соляной кислоты.

2. Реакция Толленса на альдегидную группу. Все альдегиды восстанавливают аммиачный раствор оксида серебра:



В пробирке смешивают 1 мл *свежеприготовленного* 3%-ного раствора нитрата серебра и 1 мл 10%-ного водного раствора натрия гидроксида. В смесь по каплям вносят 25%-ный раствор аммиака до растворения выпавшего осадка серебра в виде гидроксида. Добавляют несколько капель исследуемого раствора альдегида в спирте. Смесь подогревают. Если пробирка чистая, то на стенках ее появляется осадок серебра в виде «серебряного зеркала». В подобную реакцию вступают многоатомные фенолы, diketоны и некоторые ароматические амины.

3. Реакции с 2,4-динитрофенилгидразином. Этот метод применяется для анализа самых разных карбонильных соединений. В результате реакции образуются 2,4-динитрофенилгидразоны — желтые или красные кристаллы, нерастворимые в воде:

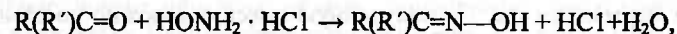


В пробирку к 2 мл 2%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 20%-ной уксусной кислоте добавляют раствор 1 мл карбонильного соединения (ацетон, формальдегид) и 2 мл этанола. Нагревают на кипящей водяной бане для полного растворения смеси, затем охлаждают льдом. Потирая стеклянной палочкой стенки пробирки, вызывают кристаллизацию.

Метод применим для анализа алифатических и ароматических альдегидов и кетонов (например, ацетальдегид, бензальдегид, салициловый альдегид, ванилин, фурфурол, ацетон, циклогексанон, ацетофенон, бензоин, камфара). Для их идентификации также используют семикарбазоны, оксимы, замещенные фенилгидразины (2,4-динитрофенил- и *n*-нитрофенилгидразины).

4. Реакция с гидроксиламином солянокислым. Гидроксилламин гидрохлорид реагирует с карбонильными соединениями. Образующийся оксим

не является сильным основанием. Кислотность среды увеличивается за счет выделения HCl:



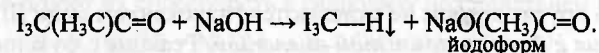
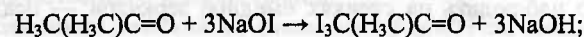
причем образуется эквивалентное количество кислоты, которую можно количественно оттитровать в присутствии индикатора бромфенолового синего.

Для проведения опыта к 3 мл 3%-ного раствора гидроксилламина солянокислого в пробирке добавляют 1 мл ацетона и 0,5 мл этилового спирта. Смесь нагревают на водяной бане. Добавляют 1 каплю раствора метилоранжа. Свои наблюдения запишите в журнале.

5. Йодоформная реакция Либена на ацетон. В эту реакцию вступают вещества, способные при окислении образовывать ацетильную группу $\text{CH}_3(\text{R})\text{C}=\text{O}$ (например, метилкетоны):



В пробирку помещают 1 каплю раствора йода в йодиде калия и 5 капель 10%-ного водного раствора натрия гидроксида. К обесцвеченному раствору добавляют 2 капли исследуемой жидкости. В случае присутствия ацетона немедленно без нагревания выпадает желто-белый осадок с характерным запахом йодоформа:



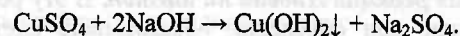
Йодоформная проба позволяет обнаружить ацетон в растворах при содержании его около 0,04 %.

6. Реакция Легалля с нитропруссидом натрия. В присутствии альдегидов и кетонов нитропруссид натрия окрашивается в красно-фиолетовый цвет, причем наиболее яркую окраску дают кетоны. Ароматические карбонильные соединения, в которых карбонильная группа связана с незамещенным ароматическим ядром, не дают этой реакции. Для проведения опыта в три пробирки наливают по 1 мл дистиллированной воды, затем в пробирку № 1 добавляют 3 капли ацетона, в пробирку № 2 — 3 капли метилэтилкетона, а в пробирку № 3 — 3 капли ацетофенона. К полученным смесям приливают по 1 капле 10%-ного водного раствора натрия гидроксида и по 2 капли 0,5%-ного раствора нитропруссида натрия (раствор свежеприготовленный!). Наблюдают появление темно-красного окрашивания, переходящего в оранжевое, которое при подкислении 1 каплей 10%-ного раствора уксусной кислоты усиливается. В пробирках № 1 и № 2 при стоянии окраска становится желтой.

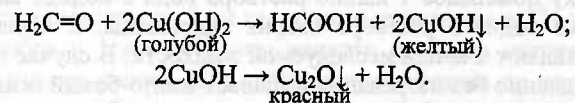
В медицинской практике накапливающийся в организме ацетон обнаруживают при помощи проб Легалля и Либена.

7. Реакция на формальдегид с резорцином. Для проведения опыта в пробирку наливают 3 мл 0,5%-ного раствора резорцина и 1 мл 10%-ного раствора формальдегида. На полученную смесь осторожно по стенке пробирки накладывают пипеткой 2 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдения запишите в рабочем журнале.

8. Окисление формальдегида гидроксидом меди (II). В пробирку наливают 0,5 мл воды, затем 0,5 мл 10%-ного раствора формальдегида и 1 мл 10%-ного водного раствора натрия гидроксида. Затем при встряхивании добавляют 2%-ный раствор сульфата меди (II) до появления исчезающей взвеси гидроксида меди (II):



Верхнюю часть смеси нагревают до кипения. Появляется желтый осадок гидроксида меди (II), который затем переходит в красный осадок оксида меди (I):



Гидроксид меди (II) может восстанавливаться формальдегидом до металлической меди. В этом случае при использовании очень чистой пробирки можно наблюдать на стенках «медное зеркало» — осадок чистой меди.

Ацетон и другие кетоны не окисляются гидроксидом меди (II).

9. Реакция с фуксинсернистой кислотой. Реакция с фуксинсернистой кислотой характерна *только для альдегидов*. При взаимодействии альдегидов с бесцветным раствором фуксинсернистой кислоты наблюдается появление красного окрашивания. Это происходит вследствие изменения хромофорной структуры трифенилметанового красителя — фуксина.

Для проведения опыта поместите в пробирку 2 капли 40%-ного раствора формальдегида и 2 капли раствора фуксинсернистой кислоты. Добавьте 1 каплю концентрированной соляной кислоты. Химизм процесса и наблюдения запишите в рабочем журнале.

Реакции на простые и сложные эфиры

Существует мало простых качественных проб на связь $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, и часто заключение о принадлежности вещества к классу простых эфиров делается на основании отрицательных проб на другие кислородсодержащие функциональные группы.

При анализе сложных эфиров $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}'$ используется их способность к гидролизу и замещению алкоксильной группы другими остатками. Большинство сложных эфиров обладает характерным запахом. Они нерас-

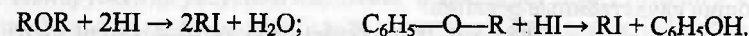
творимы в воде. Однако эти признаки не могут служить критерием отнесения их к классу эфиров.

1. Обнаружение простых эфиров, содержащих этоксигруппу. Поместите в пробирку 1 каплю фенилэтилового эфира, 2 капли 10%-ного раствора дихромата калия и 1 каплю 10%-ного раствора серной кислоты. Смесь встряхните. Нанесите с помощью стеклянной палочки 1 каплю реакционной смеси на полоску фильтровальной бумаги, смоченную 1 каплей свежеприготовленного 5%-ного раствора нитропруссид натрия и 1 каплей пиперидина. Синее окрашивание, свидетельствующее о наличии в реакционной смеси альдегида, появляется в течении нескольких минут.

2. Качественные реакции на простые эфиры.

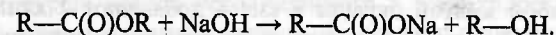
а) Простые алифатические эфиры $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ можно отличать от простых эфиров фенолов $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{R}$ по растворимости в холодной концентрированной серной кислоте, что связано со способностью простых алифатических эфиров образовывать с кислотами оксониевые соединения.

б) Характерная для простых эфиров связь $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ разрушается при их нагревании с концентрированной йодистоводородной кислотой HI ($d = 1,70$):



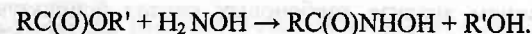
Эти реакции применяют в анализе, улавливая продукты реакции и определяя их качественно и количественно.

3. Качественная реакция на сложные эфиры. При анализе сложных эфиров используют их способность к гидролизу под действием щелочи:

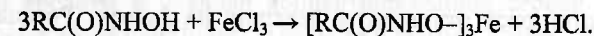


Для проведения опыта растворяют 2—3 капли исследуемого вещества (например, бензойно-этиловый эфир) в 3—5 мл этилового спирта, добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и такое же количество 10%-ного спиртового раствора натрия гидроксида до появления малинового окрашивания ($\text{pH} > 7$). В течение 5 минут пробирку нагревают на водяной бане при 40° . Уменьшение интенсивности окрашивания свидетельствует об образовании кислоты вследствие омыления сложного эфира.

4. Гидроксамовая проба на сложные эфиры. При взаимодействии сложного эфира с гидроксиламином протекает образование гидроксамовой кислоты:



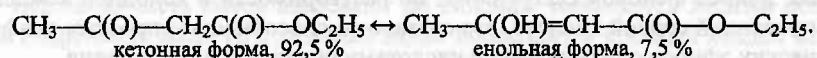
Гидроксамовые кислоты образуют с хлоридом железа (III) интенсивно окрашенные внутрикомплексные соли железа:



Для проведения реакции в трех пробирках нагревают по 3 капли сложного эфира (№ 1 — бутилацетат, № 2 — изобутилацетат и № 3 — изоамил-

ацетат) с 2 каплями насыщенного раствора гидроксиламина гидрохлорида в метиловом спирте. Оставляют на 1 минуту. Затем добавляют по 1 капле насыщенного водного раствора калия гидроксида. Осторожно нагревают до начала кипения. Охлаждают. Подкисляют 5 каплями 1 н. раствора соляной кислоты, далее добавляют по 1 капле 3%-ного раствора хлорида железа в каждую. В зависимости от природы сложного эфира возникает окраска от розового до фиолетового цвета.

5. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира. В пробирку вносят 1 каплю этилацетата и 1 каплю 2%-ного раствора хлорного железа. Появляется фиолетовое окрашивание. Прибавляют 1 каплю бромной воды. Окраска исчезает, потом снова появляется. Прибавляют еще 2 капли бромной воды, окрашивание исчезает:



6. Определение доброкачественности диэтилового эфира. Под действием света, воздуха и влаги в эфире образуются продукты окисления (пероксиды и альдегиды). Для обнаружения их в эфире используют следующие качественные реакции:

а) Открытие пероксидов. В пробирку вносят 3—4 капли диэтилового эфира и 1 каплю 10%-ного раствора калия йодида. 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 реакции с йодидом калия.

б) Обнаружение альдегидов. В пробирку наливают 3—4 капли исследуемого диэтилового эфира. Добавляют 3 капли фуксинсернистой кислоты. При наличии в эфире альдегидов постепенно появляется розовое окрашивание.

Реакции обнаружения карбоновых кислот

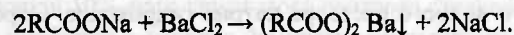
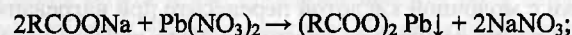
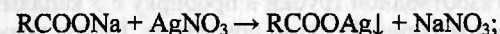
В качественном анализе карбоновых кислот используют кислотные свойства этих соединений.

1. Реакция на лакмус. Сделать пробы растворами уксусной и щавелевой кислот. Влажная синяя бумажка окрашивается в красный цвет. Карбоновые кислоты дают отчетливую реакцию на лакмус. Реакция чувствительная: даже для плохо растворимых в воде кислот получаются хорошие результаты. Применение универсального индикатора дает более точные результаты.

Следует учитывать, что такую же реакцию дают ангидриды, галогенангидриды, некоторые фенолы, сульфокислоты, тиофенолы.

2. Реакция с гидрокарбонатом натрия. В две пробирки наливают по 3 мл 5%-ного раствора соды и прибавляют по 3 капли исследуемого вещества (в первую пробирку — раствор уксусной кислоты, во вторую — раствор щавелевой кислоты). В присутствии карбоксильной группы выделяются пузырьки CO_2 . Уравнение реакции записать в рабочем журнале.

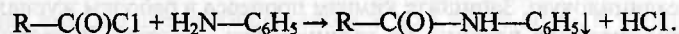
3. Образование свинцовых, серебряных и бариевых солей. Раствор исследуемой кислоты нейтрализуют несколькими каплями гидроксида натрия по индикаторной бумаге, затем добавляют несколько капель одного из растворов солей:



Отметить цвет осадка.

4. Обнаружение уксусной кислоты. В пробирку поместите по 3 капли уксусной кислоты и воды. Прибавьте к раствору 2—3 капли 10%-ного водного раствора гидроксида натрия до полной нейтрализации раствора по синему лакмусу. После этого добавьте 2 капли раствора хлорида железа (III). Появляется желто-красное окрашивание, свидетельствующее об образовании ацетата железа (III). Подогрейте раствор до кипения. Выделяется красно-бурый осадок нерастворимого в воде гидроксида диацетата железа (III). При отстаивании раствор над осадком становится бесцветным. Химизм процесса запишите.

5. Качественные реакции на ангидриды и галогенангидриды кислот. Для идентификации ангидридов и галогенангидридов кислот пользуются реакцией с анилином. Продукты реакции — анилиды — твердые вещества. В большинстве случаев выделяется тепло. В пробирку помещают 0,5 мл уксусного ангидрида. Осторожно при охлаждении добавляют 5—6 капель анилина. Через некоторое время выпадает осадок анилида кислоты:



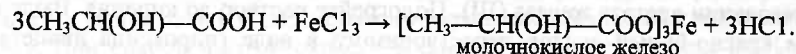
6. Специфические реакции α -гидроксикислот с концентрированной серной кислотой.

а) Молочная кислота. В сухую пробирку поместите 2 капли раствора молочной кислоты и 2 капли концентрированной серной кислоты. Нагрейте пробирку на спиртовке. Жидкость при этом темнеет и пенится с выделением газа, пламя которого приобретает голубоватый оттенок. Затем в эту же пробирку поместите 2 капли воды, по 1 капле молочной и серной

кислоты и закройте ее газоотводной трубкой на пробке. Конец газоотводной трубки опустите во вторую пробирку, содержащую одну каплю раствора Люголя и 3 капли 10%-ного водного раствора гидроксида натрия. Нагрейте пробирку с молочной кислотой над пламенем спиртовки. Во второй пробирке появляется желтоватый осадок йодоформа. Запишите химизм процесса.

б) *Лимонная кислота*. В сухую пробирку с газоотводной трубкой поместите лопаточку лимонной кислоты и 3 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте реакционную смесь над пламенем горелки. Через 5—10 секунд подожгите выделяющийся газ у отверстия газоотводной трубки. Продолжая нагревать пробирку с лимонной кислотой, опустите конец газоотводной трубки в пробирку с 5 каплями насыщенного раствора гидроксида бария. Раствор помутнеет. Конец газоотводной трубки из пробирки с молочной кислотой перенесите при нагревании в пробирку с 3 каплями раствора Люголя, обесцвеченного добавлением нескольких капель 10%-ного водного раствора натрия гидроксида. Образуется желтоватый осадок с характерным запахом йодоформа.

7. *Качественная реакция α-оксикислот с хлорным железом*. В две пробирки вводят по 1 капле 3%-ного раствора хлорного железа и по 2 капли раствора фенола. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет. В одну пробирку добавляют 2 капли молочной кислоты, в другую — 2 капли уксусной кислоты. В пробирке с молочной кислотой появляется зелено-желтое окрашивание, в пробирке с уксусной кислотой цвет не меняется:



Эта реакция используется в клинической практике для определения молочной кислоты в желудочном соке.

8. *Качественная реакция на бензойную кислоту*. В пробирку поместите по 1 лопаточке бензойной кислоты и карбоната кальция и 2 мл воды. Нагрейте смесь до прекращения выделения диоксида углерода. Затем отфильтруйте. К фильтрату добавьте 5 капель 0,3%-ного раствора пероксида водорода и 5 капель 1%-ного раствора железосамонийных квасцов. Поместите пробирку в кипящую водяную баню. Нагревайте 5 минут. Появляется фиолетовое окрашивание, обусловленное окислением бензойной кислоты в салициловую. Запишите химизм процесса в рабочем журнале.

9. *Качественная реакция на салициловую кислоту*. В пробирку поместите 2 лопаточки салициловой кислоты и 1 мл воды. К полученному раствору медленно по каплям прибавляйте бромную воду. После прибавления первой капли выпадает белый осадок 3,5-дибромсалициловой кислоты. При добавлении 12—13 капель бромной воды окраска осадка становится светло-желтой, что связано с образованием трибромфенола в результате декарбоксилирования 3,5-дибромсалициловой кислоты. Реакционную смесь осторожно прокипятите в течение 1 минуты для удаления из-

бытка брома. Осадок при этом растворяется. После охлаждения раствора он выпадает вновь. Добавьте к реакционной смеси 5 капель 10%-ного раствора йодида калия и 10 капель бензола. При встряхивании бензольный слой приобретает красно-фиолетовую окраску за счет извлечения из водного слоя йода, образовавшегося в результате окислительно-восстановительной реакции. Уравнение реакции запишите в рабочем журнале.

10. *Обнаружение кислотных свойств стеариновой кислоты*. При открытии слабых органических кислот (высшие жирные кислоты — пальмитиновая, стеариновая и др.) используют окислительно-восстановительную реакцию между йодидом и йодатом, которая протекает в слабокислой среде с выделением йода. Эти кислоты нельзя обнаружить с помощью индикаторов.

Для проведения опыта в две пробирки внесите по 2 капли 10%-ного раствора йодида калия и 4%-ного раствора йодата калия. Затем в одну из них добавьте 2 капли 10%-ного спиртового раствора стеариновой кислоты. Нагревайте обе пробирки в течение 1 минуты на кипящей водяной бане. Охладите. Внесите в каждую пробирку по 2 капли крахмального клейстера. Сравните окраску. Запишите химизм процесса.

11. *Доказательство ненасыщенности олеиновой кислоты*

а) *Обесцвечивание раствора брома*. В пробирку поместите 3 капли олеиновой кислоты и растворите ее в 1 мл тетрахлорметана. Добавьте в пробирку 5 капель 5%-ного раствора брома в тетрахлорметане. Происходит обесцвечивание раствора. Запишите химизм процесса.

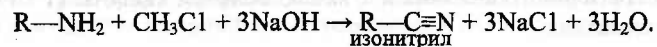
б) *Окисление*. В пробирку поместите по 2 капли олеиновой кислоты, 5%-ного раствора карбоната натрия и 2%-ного раствора перманганата калия. Встряхните пробирку. Процесс образования эритродиола запишите в рабочем журнале.

Реакции обнаружения аминов

Качественное определение аминов базируется на их основности, а также на подвижности атомов водорода, связанных с азотом. Они растворимы в кислотах, имеют характерный запах («соленой рыбы»), дают щелочную реакцию.

1. *Основные свойства алифатических и ароматических аминов*. Для проведения опыта в две пробирки внесите по 1 капле воды. В первую пробирку поместите 1 каплю свежеперегнанного анилина, во вторую — 1 каплю диэтиламина. Взболтайте. С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH растворов.

2. *Изонитрильная проба (специфическая реакция для первичных аминов)*. Изонитрильную реакцию применяют для определения первичных аминов:



Опыт проводится в вытяжном шкафу. В пробирку помещают 1 каплю свежеперегнанного анилина, 5 капель этилового спирта, 3 капли концентрированного водного раствора натрия гидроксида, 2 капли хлороформа и нагревают до кипения. Появляется очень неприятный запах.

3. Реакция с нитропруссидом натрия (для вторичных аминов). Для определения вторичных аминов применяют реакцию с нитропруссидом натрия и ацетальдегидом.

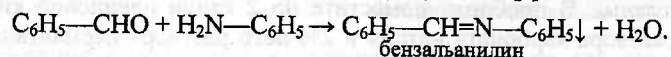
Для проведения опыта в пробирку помещают 1 каплю диэтиламина, смешивают с 3 каплями свежеприготовленного 0,5%-ного нитропрусида натрия, который содержит 10 % по объему ацетальдегида. Смесь подщелачивают 1 мл 5%-ного раствора соды. При наличии вторичных аминов появляется синее или фиолетовое окрашивание: $\text{Na}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

4. Реакция с лимонной кислотой (для третичных аминов). Третичные амины определяются по реакции с лимонной кислотой и уксусным ангидридом.

Для проведения опыта в пробирку помещают 1 каплю триэтиламина (или его спиртовый раствор), смешивают с 1 мл 2%-ного раствора лимонной кислоты в уксусном ангидриде. Смесь нагревают на водяной бане. Появляется красное окрашивание.

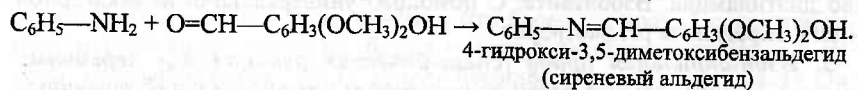
Эта реакция может служить качественной реакцией на лимонную кислоту.

5. Образование оснований Шиффа. Альдегиды при взаимодействии с первичными ароматическими аминами образуют шиффовы основания:



В пробирку наливают 0,5 мл бензальдегида и 0,5 мл свежеперегнанного анилина. К смеси добавляют 2 капли этилового спирта. Пробирку сильно встряхивают. Через некоторое время масса застывает. Для ускорения этого процесса пробирку охлаждают. Осадок бензальанилина окрашен в буровато-розовый цвет.

6. Лигниновая проба. Своеобразной разновидностью реакции образования шиффовых оснований является лигниновая проба, используемая для экспресс-анализа на ароматические амины. Сущность процесса заключается в том, что образуются ароматические альдегиды: *n*-оксибензальдегид, сиреневый альдегид, ванилин (в зависимости от лигнина):



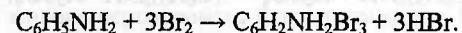
Для проведения опыта на древесину или газетную бумагу наносят 3 капли свежеперегнанного анилина и 1 каплю соляной кислоты (1 : 1). Появляется окрашивание.

7. Цветная реакция с хлорной известью. Для проведения опыта готовят раствор солянокислого анилина, как в предыдущем опыте. На предметное стекло наносят 1 каплю раствора. Добавляют 1 каплю насыщенного раствора хлорной извести. Появляется красно-фиолетовое окрашивание, переходящее в синее.

8. Цветная реакция с дихроматом калия. Помещают на предметное стекло 1 каплю анилина солянокислого (см. опыт 6), добавляют 1 каплю 10%-ного раствора дихромата калия. Появляется темно-зеленое окрашивание, а затем черное. Эта реакция основана на легкой окисляемости анилина. Конечным продуктом является «черный анилин» — краситель для хлопчатобумажных тканей и меха. Записать химизм процесса.

9. Бромирование анилина. Реакция бромирования первичных ароматических аминов протекает количественно и поэтому используется в анализе этих соединений.

В пробирку поместите 1 каплю анилина и 5 капель воды. Хорошо взболтайте содержимое пробирки. Прибавьте несколько капель бромной воды до исчезновения желтого окрашивания раствора и появления белого осадка:



Аминогруппа, являясь сильным заместителем 1 рода, значительно повышает подвижность водородов бензольного ядра. Соли анилина бромруются так же легко, как и сам анилин.

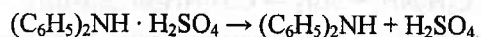
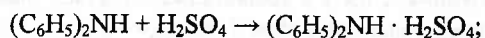
10. Ацетилирование анилина. Поместите в пробирку 2 капли анилина и добавьте 4 капли уксусного ангидрида. Содержимое пробирки разогревается. Дополнительно нагрейте смесь на спиртовке. Охладите и добавьте 10 капель воды. Энергично встряхните пробирку. Выделяются хорошо сформированные кристаллы. С помощью стеклянной палочки перенесите несколько кристаллов на предметное стекло, рассмотрите внимательно под лупой. В рабочем журнале зарисуйте кристаллы. Напишите уравнение реакции ацетилирования анилина.

11. Нитрозирование *N,N*-диметилаанилина. Для проведения опыта в пробирке смешайте 10 капель *N,N*-диметилаанилина и 20 капель концентрированной соляной кислоты. Поместите пробирку в баню со льдом. Добавьте 30 капель 5%-ного раствора нитрита натрия, встряхните пробирку и вновь охладите. Содержимое пробирки приобретает желто-коричневую окраску. Выпавший обильный желтый мелкокристаллический осадок отфильтруйте на воронке. Промойте на фильтре несколькими каплями соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. Перенесите осадок во вторую пробирку, прибавьте 20 капель насыщенного раствора карбоната натрия до прекращения выделения пузырьков газа. Добавьте 20 капель эфира (или бензола), встряхивая пробирку. Эфирный слой окрашивается в изумрудно-зеленый цвет. Декантируйте эфирный слой, перенесите его в фарфоровую чашку и

упарьте досуха на плитке. Образуются ярко-зеленые кристаллы. Рассмотрите их под лупой. Зарисуйте. Напишите уравнение реакции образования *n*-нитрозо-*N,N*-диметиланилина.

12. Цветная реакция дифениламина с азотной кислотой. Для проведения опыта на предметное стекло поместите 3 кристалла дифениламина и 1 каплю концентрированной серной кислоты. Стеклопалочкой размешайте кристаллы до растворения, т. е. до образования сернокислой соли дифениламина. В пробирку поместите 1 каплю концентрированной азотной кислоты, долейте почти доверху водой и перемешайте. На предметное стекло рядом с каплей сернокислого дифениламина нанесите одну каплю полученного разбавленного раствора азотной кислоты. В месте соприкосновения появляется яркое синее окрашивание. Раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте применяется в аналитической химии как чувствительный реактив на NO_3^- .

Примечание: соли дифениламина гидратируются избытком воды. Поэтому при проведении опыта следует добавить только одну каплю раствора азотной кислоты во избежание гидролиза:

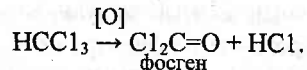


Два ароматических ядра в дифениламине значительно понижают основные свойства аминогруппы по сравнению с анилином. Поэтому с сильными концентрированными кислотами дифениламин образует соли. Эти соли, являясь солями слабого основания и сильной кислоты, легко подвергаются гидролизу.

Определение доброкачественности хлороформа

Хлороформ — один из первых препаратов, предложенных в качестве средств для наркоза. Однако он обладает высокой токсичностью и в связи с этим был исключен из списка средств для анестезии, но до сих пор применяется как лечебное средство.

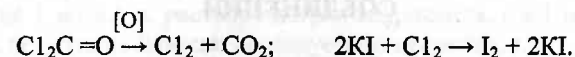
Определение примесей хлороводорода и хлора в хлороформе. Под влиянием света и кислорода воздуха хлороформ постепенно разлагается, при этом образуются хлороводород и фосген:



Для открытия хлороводорода в пробирку вносят 2 капли хлороформа, 3 капли воды дистиллированной и 1 каплю 3%-ного раствора азотнокислого серебра. При наличии хлороводорода содержимое пробирки становится мутным от выпадающего осадка хлорида серебра: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$.

Эта проба свидетельствует о непригодности хлороформа для использования в медицинских целях.

Наличие положительной пробы на свободный хлор также свидетельствует о недоброкачественности хлороформа. Для открытия хлора вносят 3 капли хлороформа, 5 капель воды и 1 каплю 10%-ного раствора йодидка калия. Содержимое пробирки перемешивают. Розовая окраска нижнего слоя свидетельствует о наличии хлора:



Выделяющийся йод окрашивает хлороформ в розовый цвет. Если розовая окраска слабая, то добавляют 1 каплю свежеприготовленного крахмального клейстера. Синее окрашивание указывает на наличие в растворе йода.

Качественные реакции обнаружения газов

Для быстрого и чувствительного обнаружения некоторых компонентов в газовой смеси можно использовать фильтровальную бумагу, пропитанную растворами различных реагентов:

- 1) на SO_2 — крахмалом, йодидом калия, йодатом калия;
- 2) на CN — конго красным, йодатом калия;
- 3) на окислы азота — реагентом Лунге — Иолосвая. Способ приготовления: к 2 г сульфаниловой кислоты, растворенной в 400 мл воды, приливают 100 мл CH_3COOH (конц.), разбавленной 400 мл воды;
- 4) на хлор — *o*-толуидином;
- 5) на CO — хлоридом палладия (II);
- 6) на H_2S — ацетатом свинца.

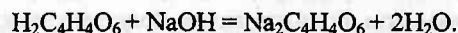
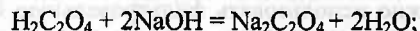
2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Карбоновые кислоты

1. Определение содержания винной и щавелевой кислот в образцах.

Щавелевая и винная кислоты содержатся в разного рода биологическом материале. Процентное содержание органической кислоты, винной или щавелевой, определяют также в готовом препарате.

Методика относится к методам алкалиметрического титрования. Взаимодействие щавелевой и винной кислот с гидроксидом натрия происходит по уравнениям:



Раствор органической кислоты титруют в тех же условиях, в каких устанавливается нормальность раствора натрия гидроксида. При титровании раствором NaOH молярная масса эквивалента щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 63,04 г/моль, а двухосновной винной (виннокаменной) кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ $150,05 : 2 = 75,03$ г/моль.

Титруют слабую щавелевую или винную кислоту щелочью с индикатором фенолфталеином. Титрование будет достаточно точным только при отсутствии в растворе CO_2 , иначе малиновая окраска индикатора появится лишь после связывания угольной кислоты по уравнению $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Для приготовления растворов нужно взять воду, освобожденную от примеси CO_2 , т.е. предварительно прокипяченную и охлажденную в закрытом сосуде.

Проведение анализа. Навеску образца массой m растворяют в воде и доводят объем до 100 мл водой, освобожденной от примеси CO_2 . Ополоснуть пипетку анализируемым раствором и отмерить 10,0 мл в коническую колбу на 100 мл. Прибавить каплю фенолфталеина и титровать 0,1 н. раствором натрия гидроксида до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Сделайте три определения и возьмите среднее значение.

Обработка результатов. Содержание винной (X_1) и щавелевой (X_2) кислот в % рассчитывают следующие образом:

$$X_1 \% \text{ винной кислоты} = \frac{V \cdot 0,007503 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m};$$

$$X_2 \% \text{ щавелевой кислоты} = \frac{V \cdot 0,006304 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m},$$

где V — объем натрия гидроксида, пошедшего на титрование пробы вещества, мл; 0,007503 и 0,006304 — массы винной и щавелевой кислот, соответствующие 1 мл 0,1 н. раствора натрия гидроксида, г в 1 мл (теоретический титр); m — масса навески исследуемого вещества, г.

Пример: навеску винной кислоты $m = 0,5466$ г растворяют в воде и доводят в мерной колбе на 100 мл до метки. На титрование 10 мл раствора исследуемого вещества идет 7,2 мл 0,1 н. NaOH. Тогда

$$C(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \frac{0,1 \text{ н.} \cdot 7,2 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,072 \text{ г в 1 мл};$$

$$m(\text{в } 0,1 \text{ л}) = 0,072 \cdot 75,03 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,520 \text{ г};$$

$$\text{в массовых долях } w = \frac{(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)}{m_{\text{навески}}} = \frac{0,520 \text{ г} \cdot 100}{0,5466 \text{ г}} = 96 \%.$$

2. Определение содержания уксусной кислоты в пробе.

Поскольку уксусная кислота в качестве примеси содержит небольшое количество муравьиной кислоты, то титруются и та и другая кислоты, тем самым увеличивается относительное содержание уксусной кислоты. В отдельной поставленной пробе рассчитывают содержание муравьиной кислоты, а затем вносят изменения в фактическое содержание уксусной кислоты.

Проведение анализа. В колбу с притертой пробкой вливают 25 мл исследуемого раствора. Пробу исследуемого вещества (около 1 г/л) титруют 1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в продолжение нескольких секунд. Сделайте три определения и возьмите среднее значение.

Обработка результатов. Содержание уксусной кислоты (X) в % рассчитывают по следующей формуле:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,060052 \cdot 100 \cdot V_0}{a \cdot V_a} - X_1 \cdot 1,3,$$

где V — объем 1 н. раствора натрия гидроксида, пошедшего на титрование, мл;

K — коэффициент поправки для 1 н. раствора гидроксида натрия; 0,060052 — количество уксусной кислоты, соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора гидроксида натрия (теоретический титр), г/мл;

a — навеска уксусной кислоты, г;

X_1 — содержание муравьиной кислоты, %;

1,3 — фактор пересчета муравьиной кислоты на уксусную;

V_0 — общий объем исследуемого раствора, мл;

V_a — аликвотная часть исследуемого раствора, мл.

3. Определение эквивалентного веса карбоксильной группы в соединении.

Эквивалентный вес карбоновой кислоты — это часть молекулярного веса, которая приходится на одну кислотную группу. Эту величину определяют прямым титрованием раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Проведение определения. Навеску вещества 0,15 г растворяют в 20 мл воды, освобожденной от CO_2 , добавляют 3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. водным раствором NaOH. Сделайте три определения и возьмите среднее значение.

Обработка результатов. Эквивалентный вес кислоты E рассчитывают:

$$E = m \cdot 1000 / V \cdot n,$$

где m — навеска вещества, г; V — количество раствора 0,1 н. NaOH, пошедшее на титрование, мл; n — нормальность раствора NaOH.

Карбонильные соединения

1. Определение содержания формальдегида методом окисления.

Проведение анализа. Аликвотную часть исследуемого (10%-ного) раствора формальдегида 5 мл помещают в коническую колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой. С помощью пипетки приливают туда же 20 мл 0,1 н. раствора йода и по каплям вводят 1 н. раствор натрия гидроксида до появления желтой окраски. Колбу закрывают притертой пробкой. Перемешивают. Оставляют стоять 10 минут в темном месте. Затем к реакционной смеси добавляют 15 мл 1 н. раствора соляной кислоты. Через 10 минут выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии свежеприготовленного 0,5%-ного раствора крахмала в качестве индикатора.

Параллельно проводят холостой опыт в тех же условиях, но вместо исследуемого раствора формальдегида отбирают 5 мл дистиллированной воды.

Сделайте три определения и возьмите среднее значение.

Обработка результатов. Содержание формальдегида (X) в % рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0015 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 5},$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл;

V_2 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование исследуемого вещества, мл;

K — поправка для 0,1 н. раствора тиосульфата натрия;

0,0015 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия (теоретический титр), г/мл;

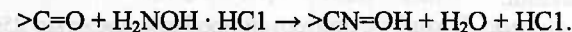
m — навеска исследуемого вещества (около 10 г формальдегида);

100 — разведение навески формальдегида, мл;

5 — аликвотная часть исследуемого раствора, мл.

2. Определение эквивалентного веса карбонильного соединения.

Для количественных определений используют реакцию с гидросиламином гидрохлоридом:



Выделяющуюся соляную кислоту титруют раствором натрия гидроксида.

Проведение анализа. К 0,3 г альдегида приливают 5 мл метилового спирта и 25 мл 0,5 н. раствора гидросиламина гидрохлорида. Раствор перемешивают. Выделившуюся соляную кислоту титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого до желтого окрашивания раствора. Сделайте три определения.

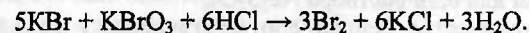
Обработка результатов. Эквивалентный вес альдегида рассчитывают по формуле:

$$E = m \cdot 1000 / V \cdot n,$$

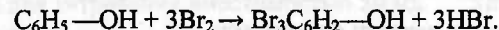
где m — навеска альдегида, г; V — количество раствора NaOH, пошедшее на титрование, мл; n — нормальность раствора NaOH.

Определение содержания фенола методом бромирования

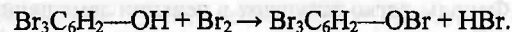
Метод основан на количественном образовании фенолом с бромом трибромфенола в водном растворе. Бромируют фенол свободным бромом, который выделяется из бромид-броматного раствора в кислой среде:



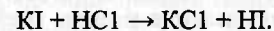
Фенол реагирует с бромом и количественно переходит в трибромфенол:



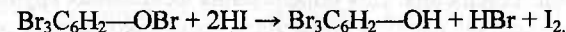
Затем при избытке брома образуется трибромфенолбром:



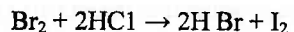
Прибавляемый йодид калия в кислом растворе способствует выделению HI :



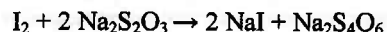
Под действием HI трибромфенолбром снова переходит в трибромфенол и не мешает количественному определению фенола:



Избыток брома, не вступивший в реакцию с фенолом, реагирует с йодистоводородной кислотой с выделением свободного йода:



Йод титруют тиосульфатом натрия:



Присутствующие примеси, способные бромироваться, дают погрешность в определении.

Проведение анализа. В колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл помещают пипеткой 5 мл исследуемого раствора (раствор фенола около 1,0 г/л), 10 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата и 3 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор перемешивают. Затем приливают 3 мл 10%-ного раствора KI. Опять перемешивают. Раствор отстаивают 15 минут в темном месте. Выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора используют свежеприготовленный 0,5%-ный раствор крахмала, причем добавляют несколько его капель в конце титрования, когда цвет раствора соломенно-желтый, и титруют до исчезновения голубой окраски. Параллельно ставят холостой опыт в тех же условиях, но вместо фенола отбирают 5 мл дистиллята. Сделайте три определения и возьмите среднее значение.

Обработка результатов. Содержание фенола (X) в г/л рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0015 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 5},$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование исследуемого вещества, мл;

K — поправка для 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

0,001568 — количество фенола, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (теоретический титр), г/мл; m — навеска исследуемого вещества (около 1,0 г фенола);

1000 — разведение навески фенола, мл;

5 — аликвотная часть исследуемого раствора, мл.

Примечание: Фенолы легко вступают в реакции замещения с бромом и йодом. Описанный Скоттом в литературе метод определения фенола с применением растворов бромид-бромата или йодид-йодата калия используют для количественного определения фенольных гидроксильных групп в разных фенолах, а также для определения аминов, крезолов, некоторых гидразинов и ксиленолов. Благодаря простоте этим методом можно определять резорцин, *n*-третамил, *n*-требутил, анилин. При этом надо принимать во внимание правила замещения. Для определения фенольных групп в веществах неизвестного состава следует применять несколько разных методов.

Определение бромного числа в углеводородах бензольного ряда

Метод основан на взаимодействии брома с ненасыщенными заместителями бензола (например, стирол) и последующем определении расхода брома титрованием. Методика распространяется на ароматические углеводороды бензольного ряда и устанавливает метод определения бромного числа.

Для анализа непредельных соединений используют реакцию с бромом:



Поскольку водный раствор брома неустойчив, применяют бромид-броматный раствора или раствора солей $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$ (5 : 1). Такой раствор при подкислении дает 0,1 н. раствор брома: $\text{KBrO}_3 + 5\text{KBr} + 6\text{HCl} = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl}$

Бром, выделившийся при подкислении бромид-броматного раствора, взаимодействует с непредельными соединениями. Реакционная смесь должна содержать избыток брома, тогда $\text{Br}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KBr} + \text{I}_2$. Йод титруют свежеприготовленным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Реактивы и оборудование:

1. Кислота серная, водный раствор 1 : 5.

2. Калия йодид, 25%-ный водный раствор.

3. Натрий тиосульфат, 0,1 н. раствор.

4. Исследуемое вещество.

5. Бромид-бромат калия, 0,1 н. раствор. Способ приготовления: в мерной колбе на 1000 мл с небольшим количеством воды растворяют 9,9167 г бромистого калия «чда» и 2,7833 г бромноватокислого калия «хч». Затем объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и проверяют его титр точно 0,1 н. раствором тиосульфата калия.

6. Крахмал, 1%-ный свежеприготовленный водный раствор.

7. Колба на 250 мл с притертой пробкой.

8. Пипетки вместимостью 2 и 5 мл.

9. Бюретка для титрования вместимостью 50 мл.

10. Темная ткань.

11. Груша резиновая.

Проведение анализа. Определение делают дважды. В коническую колбу на 250 мл с притертой пробкой помещают 10 мл раствора серной кислоты (разведенной водой 1 : 5), 5 мл исследуемого вещества, и из бюретки добавляют 0,1 н. раствор бромид-бромата калия в таком количестве, чтобы избыток его составлял не меньше 0,5 мл. Избыток раствора бромид-бромата калия устанавливают предварительно по отдельной пробе продукта ($V = 20$ мл). После добавления раствора бромид-бромата пипетку ополаскивают водой, которую затем приливают в реакционную колбу. Колбу

обертывают темной тканью и закрывают притертой пробкой. Содержимое колбы тщательно взбалтывают 5 минут и оставляют в покое на 1 минуту. При этом верхний углеводородный слой должен окраситься в желтый цвет. После энергичного встряхивания в колбе должен оставаться заметный избыток элементарного брома (только в этом случае можно быть уверенным в количественном протекании реакции). К содержимому колбы приливают 2 мл 25%-ного раствора KI и вводят 10 мл воды (для исключения потери паров брома). Смесь энергично встряхивают. Желтая окраска углеводородного слоя переходит в красно-фиолетовую. Выделившийся свободный йод в количестве, эквивалентном избыточному бром, титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. При этом основной объем добавляют в один прием, а затем, тщательно перемешивая, по каплям приливают избыток до обесцвечивания раствора.

Обработка результатов. Бромное число (X) в граммах брома на 100 мл продукта рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,008 \cdot 100}{5} \cdot \frac{[100]}{m},$$

где V_1 — объем точно 0,1 н. раствора бромид-бромата калия, взятый для анализа, мл;

V_2 — объем точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование, мл;

K — поправка для 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

0,008 — масса брома (г), соответствующая 1 мл точно 0,1 н. раствора бромид-бромата калия (теоретический титр) г/мл;

5 — объем жидкого продукта, взятый для анализа, мл.

Если для анализа берется твердое вещество, то в расчет вводится m (навеска вещества в граммах) и разведение (на 100 мл).

Определение содержания этилендиамина

Количественное определение аминов базируется на их основности. Амины, pH которых $\leq 9-11$, можно титровать раствором серной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Содержание этилендиамина $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ определяют по количеству раствора серной кислоты, израсходованной на титрование в присутствии метилоранжа.

Проведение анализа. Для анализа в коническую колбу на 100 мл отбирают 1,0 мл исследуемого раствора этилендиамина. Пробу титруют 0,1 н. раствором серной кислоты в присутствии 0,5%-ного водного раствора метилоранжа (5—6 капель) до перехода окраски из оранжевой в розовую. Сделайте три определения и возьмите среднее значение.

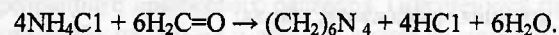
Обработка результатов. Содержание этилендиамина (X) в г/л рассчитывают:

$$X = \frac{V \cdot 0,003 \cdot 1000}{n},$$

где V — объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 , израсходованного на титрование пробы раствора $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, мл; 0,003 — масса этилендиамина, соответствующая 1 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 — теоретический титр 0,1 н. раствора H_2SO_4 по этилендиамину, г / мл; n — объем этилендиамина, взятый на анализ, мл.

Определение общего азота в органических соединениях без отгонки аммиака

Метод заключается в разложении пробы органического вещества серной кислотой до сульфата аммония, нейтрализации избытка серной кислоты, добавлении формалина и титровании раствором гидроокиси натрия с фенолфталеином выделившейся во время реакции серной кислоты в количестве, эквивалентном количеству азота:



Реактивы и оборудование:

1. Кислота серная концентрированная и разбавленная водой 1 : 1.
2. Натрия гидроксид 1 н. и 20%-ный растворы.
3. Формалин технический, нейтрализованный по фенолфталеину до слабо-розовой окраски.
4. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор; индикатор кислотно-основной (pH 5,4).
5. Карбамид, высушенный при 100—105 °C в течение 1 часа.
6. Вода дистиллированная.
7. Колба коническая вместимостью 250 мл.
8. Цилиндр вместимостью 50 мл.
9. Пипетки вместимостью 5 мл и 20 мл.
10. Пробка стеклянная для колбы.
11. Бюретка для титрования вместимостью 50 мл.
12. Груша резиновая.

Проведение анализа. Исследуемое вещество в количестве 1 г (взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака) помещают в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 250 мл и растворяют в 20 мл воды. Прибавляют из пипетки 5 мл серной концентрированной кислоты, закрывают колбу стеклянной пробкой, осторожно нагревают до кипения (работать под тягой!). Кипятят до полного прекращения выделения углекислого газа и появления едких белых дымов серной кислоты. Затем содержимое колбы охлаждают, обмывают водой пробку, собирая промывные воды в колбу, добавляют 50 мл воды, 5 капель смешанного индикатора

и нейтрализуют избыток кислоты 20%-ным раствором натрия гидроксида (20—23 мл), избегая избытка. Далее нейтрализуют 1 н. раствором натрия гидроксида до перехода окраски раствора в серую.

К нейтрализованному раствору прибавляют 20 мл раствора формалина, перемешивают и дают раствору постоять в течение 2 минут. Затем добавляют 5 капель раствора фенолфталеина и титруют выделившуюся кислоту 1 н. раствором натрия гидроксида до перехода окраски раствора в малиновую, не исчезающую в течение 1—2 минут.

Обработка результатов. Массовую долю азота (X) в % вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot K \cdot 14,0067 \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot m_1 \cdot (100 - X_{H_2O})} = \frac{V_1 \cdot K \cdot 14,0067 \cdot 10}{m_1 \cdot (100 - X_{H_2O})},$$

где V_1 — объем 1 н. раствора натрия гидроксида, израсходованный на титрование, мл;

K — коэффициент поправки 1 н. раствора натрия гидроксида;

m_1 — масса испытуемой пробы вещества, г;

14,0067 — атомная масса азота, г/моль;

X_{H_2O} — массовая доля воды в карбамиде, %.

Для установления коэффициента поправки раствора натрия гидроксида проводят испытания в соответствии с методикой, применяя карбамид, высушенный при температуре 100—105 °С в течение 1 часа. Коэффициент поправки (K) вычисляют по формуле

$$K = \frac{46,65 \cdot m \cdot 1000}{V \cdot 14,0067 \cdot 100} = \frac{46,65 \cdot m \cdot 10}{V \cdot 14,0067},$$

где m — масса карбамида, г; V — объем 1 н. раствора натрия гидроксида, израсходованный на титрование.

За результат определения принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Расхождение между ними не должно превышать 0,2 %. $P = 0,95$. Результат определения округляют до первого десятичного знака.

Определение свинца

в органических соединениях фотоколориметрическим методом

Настоящая методика распространяется на пробы бензина, анализируемые на содержание свинца.

Подготовка к испытанию.

Стекланную лабораторную посуду, используемую при анализе, обрабатывают хромовой смесью, моют горячей и холодной водой, затем ополаскивают дистиллированной водой. Сушат в сушильном шкафу.

Растворы для построения градуировочной характеристики и проведения испытания готовят в соответствии с методикой.

Фотоколориметр подготавливают согласно инструкции по эксплуатации. Кюветы промывают дистиллированной водой. Перед каждым измерением кюветы промывают дистиллированной водой, затем спиртом.

Приготовление базовых растворов для построения градуировочной характеристики и проведения испытания.

Раствор А: $Pb(NO_3)_2$ 1 г/мл. В мерной колбе на 1000 мл в небольшом количестве воды растворяют 1 мл HNO_3 и $1,6 \pm 0,05$ г $Pb(NO_3)_2$ и доводят объем водой до метки. Срок хранения 1 год.

Раствор 1: $Pb(NO_3)_2$ 0,1 г/мл. В мерную колбу на 100 мл помещают 10 мл раствора А и доводят дистиллированной водой до метки. Срок хранения 1 месяц.

Раствор 2: Монохлорид йода, 1 моль/л. В стакан на 400 мл помещают $22,5 \pm 0,5$ г KI, приливают 90 мл воды и осторожно добавляют 90 мл концентрированной HCl. Охлаждают раствор до температуры окружающей среды. К раствору добавляют $15,0 \pm 0,5$ г KIO_3 и перемешивают до образования прозрачного оранжевого раствора. Полученный раствор переливают в мерную колбу на 200 мл и доводят водой до метки. Перемешивают. Срок хранения 3 месяца.

Раствор 3: Аммиак водный, разбавленный водой 1 : 1. Готовят перед анализом.

Раствор 4: Натрия тиосульфат, концентрация 100 г/л. Срок хранения 7 суток в склянке из темного стекла.

Раствор 5: Сульфарсазен (или индикатор ПАР), 1 мг/л. В мерной колбе на 1000 мл растворяют 1 г сульфарсазена в 700 мл воды и 7 мл раствора № 3. Доводят до метки водой. Срок хранения 15 дней в склянке из темного стекла.

Построение градуировочной характеристики.

В пять стаканов вместимостью 100 мл вносят соответственно 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл раствора 1, что соответствует 0,0001 г; 0,0002 г; 0,0003 г; 0,0004 г и 0,0005 г свинца. Шестой стакан используют для холостого опыта. Затем во все шесть стаканов добавляют по 5 мл монохлорида йода (раствор 2), по 10 мл водного раствора аммиака (раствор 3), при этом выпадает густой черный осадок, и при постоянном перемешивании вводят 5—10 мл раствора тиосульфата натрия (раствор 4) до полного перемешивания, растворения осадка и обесцвечивания раствора. Образование легкой мути (из-за присутствия коллоидной серы) свидетельствует о загрязнении посуды. В этом случае испытание повторяют в чистой посуде. Полученные бесцветные растворы из стаканчиков переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл и ополаскивают каждый стаканчик дистиллированной водой (5—6 мл), которую затем также переносят в соответствующие колбы. До-

бавляют пипеткой по 5 мл раствора индикатора сульфарсазена. Перемешивают содержимое мерных колб в течение 30 секунд и доводят их объем дистиллированной водой до метки. Полученные растворы выдерживают 5 минут в темном месте.

В приготовленных растворах фотоколориметрически определяют свинец в области длин волн 500—540 нм в виде комплекса с сульфарсазеном. Определение проводят в кюветах относительно холостой пробы. Фотоколориметрирование проводят два раза для каждого раствора. По полученным данным строят градуировочную характеристику зависимости оптической плотности от массы свинца.

Периодичность проверки градуировочной характеристики — не реже 1 раза в 2 месяца.

Проведение испытаний.

Аликвотную часть исследуемого вещества (5 мл) вносят пипеткой в делительную воронку, добавляют 5 мл раствора монохлорида йода (раствор 2) и встряхивают смесь в течение 3 минут. После разделения смеси нижний слой переносят в стаканчик вместимостью 100 мл. К содержимому делительной воронки добавляют 2 мл воды, смесь встряхивают 2 минуты и переносят нижний слой в стаканчик с анализируемым экстрактом. Повторяют промывку 3 раза для получения бесцветного нижнего слоя. В стаканчик с анализируемым раствором добавляют 10 мл аммиака (раствор 3), при этом выпадает густой черный осадок; при постоянном перемешивании по каплям вводят 5—10 мл раствора тиосульфата натрия (раствор 4) до полного растворения осадка и обесцвечивания раствора. Если же при добавлении раствора аммиака черный осадок не выпадает, в анализируемый раствор добавляют 5 капель раствора тиосульфата натрия. Раствор из стакана переносят в мерную колбу на 100 мл, ополаскивают стакан водой, которую также сливают в мерную колбу. Добавляют пипеткой 5 мл раствора сульфарсазена (раствор 5). Перемешивают содержимое колбы в течение 30 секунд и доводят объем дистиллированной водой до метки. Полученный раствор выдерживают 3—5 минут.

Фотоколориметрирование проводят относительно холостой пробы, в которую входят все реактивы, кроме содержащих свинец, в области длин волн 500—540 нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм.

Обработка результатов.

Концентрацию свинца, в г/л, вычисляют по формуле

$$Pb = 1000 \cdot m / V,$$

где m — масса свинца, найденная по градуировочной характеристике, г;
 V — объем пробы, взятый для анализа, мл.

3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Препаративная тонкослойная хроматография может быть использована только для малых количеств веществ. Для проведения операций разбавленный анализируемый раствор (1—2 %) в летучем растворителе наносят с помощью капилляра на стартовую линию пластинки («силуфол»). Стартовую линию проводят карандашом на расстоянии 1 см от нижнего края пластинки, причем она не должна погружаться в проявляющий растворитель (элюент). После нанесения 3 капель пластинку сушат на воздухе и погружают в стакан с проявляющим растворителем, стараясь расположить ее вертикально. В стакан предварительно наливают столько растворителя, чтобы стартовая линия оказалась над его поверхностью. Когда фронт растворителя поднимется почти до верха пластины, ее вынимают из стакана и сразу же карандашом отмечают положение фронта растворителя.

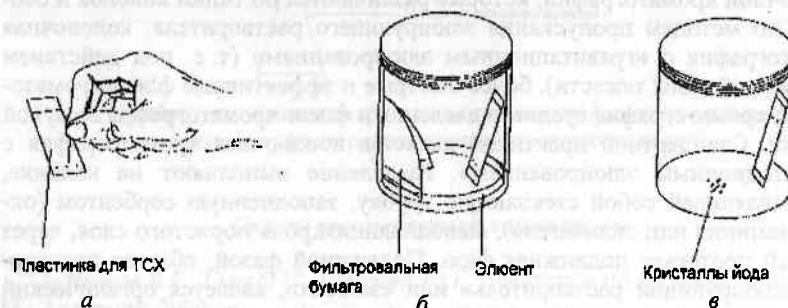


Рис. 1. Прибор для проведения контроля за чистотой и идентичностью полученных продуктов, а также за течением реакции:

a — нанесение вещества; b — проявление хроматограммы элюентом;
 c — определение веществ с помощью йодной камеры

Пластинку сушат и проявляют. Затем определяют расположение пятен веществ, помещая ее в сосуд с несколькими кристалликами йода. Пары йода растворяются в органических «пятнах», окрашивая их в желтый цвет. Высота, на которую поднимается по пластинке «пятно» соединения, зависит от сродства последнего к сорбенту и полярности проявляющего рас-

творителя или смеси растворителей (элюентов). Для чистых растворителей предусматривается элюотропный ряд, в котором элюенты располагаются по увеличивающейся полярности: *n*-пентан, циклогексан, четыреххлористый углерод, толуол, дихлорметан, диэтиловый эфир, этилацетат, ацетон, метанол, вода, уксусная кислота, пиридин.

Характеристикой каждого вещества при ТСХ служит значение R_f :

$$R_f = \frac{\text{удаление пятна вещества от старта}}{\text{Удаление фронта растворителя от старта}}$$

Различные соединения, находящиеся в смеси, поднимаются с разными скоростями в зависимости от их сродства к сорбенту. Идентичность значения R_f соединения, находящегося в смеси, со значением R_f вещества сравнения дает полное основание считать, что они одинаковы. Однако поскольку сорбенты различны, а состав смеси растворителей трудно воспроизвести точно, необходимо доказать, что значения R_f равны. Для этого смесь и вещество сравнения хроматографируют рядом на одной и той же пластинке, чтобы удостовериться в точном совпадении пятен.

Колоночная хроматография

Колоночная хроматография — это метод для разделения смесей в препаративных целях. Существует несколько разновидностей препаративной колоночной хроматографии, которые различаются по типам колонок и особенно по методам пропускания элюирующего растворителя: колоночная хроматография с «гравитационным элюированием» (т. е. под действием собственной силы тяжести), более быстрые и эффективные флеш-хроматография, хроматография среднего давления и флеш-хроматография на сухой колонке. Стандартной практикой является колоночная хроматография с «гравитационным элюированием». Разделение выполняют на колонке, представляющей собой стеклянную трубку, заполненную сорбентом (оксид алюминия или силикагель), выполняющим роль пористого слоя, через который протекает подвижная фаза. Подвижной фазой, обычно называемой «элюирующий растворитель» или «элюент», является органический растворитель типа гексана или петролейного эфира. Разделяемая смесь с помощью растворителя помещается в верхнюю часть колонки, где сорбируется неподвижной фазой, а затем через колонку непрерывно пропускают элюент. Каждый компонент смеси переносится вниз по колонке элюентом со скоростью, которая зависит от его сродства к сорбенту. В идеальном случае смесь разделяется на отдельные компоненты (слои), которые медленно опускаются вниз и в конечном итоге собираются в приемник. Обычно элюент собирают порциями. Каждую порцию проверяют с помощью ТСХ на присутствие того или иного компонента смеси. Затем соответствующие порции объединяют, удаляют растворитель на роторном испарителе и выделяют соединение. Для того чтобы не потерять какое-либо со-

единение из разделяемой смеси, ее взвешивают перед началом хроматографирования, а после разделения взвешивают каждый компонент. Сильно адсорбирующиеся полярные соединения (спирты, амины, карбоновые кислоты) продвигаются медленнее, чем менее полярные (карбонильные соединения, простые эфиры, углеводороды), которые адсорбируются слабее.

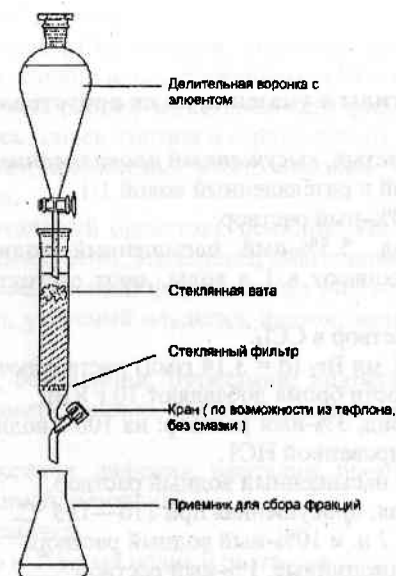


Рис. 2. Прибор для очистки посредством хроматографического разделения на колонке (фильтрование через короткую колонку)

Список рекомендуемой литературы

1. Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии. М.: Академия, 2000.
2. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2: Методы анализа. М.: Госхимиздат, 1963.
3. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. Пособие для вузов / Н.Н. Артемьева, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян и др.; Под ред. Н.А. Тюкавкиной. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2002. (Высшее образование: Современный учебник).
4. Лабораторные работы по органической химии / Под ред. О.Ф. Гинзбурга. М.: Высш. шк., 1967.
5. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1993.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Реактивы и указания по их приготовлению

Алюминий хлористый, *высушенный прокаливанием*.
Аммиак, 25%-ный и разбавленный водой 1:1.
Барий хлорид, 10%-ный раствор.
Барий гидроксид, 5,5%-ный насыщенный водный раствор: 70 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ встряхивают в 1 л воды, дают отстояться и сливают прозрачный раствор.
Бром, 5%-ный раствор в CCl_4 .
Бромная вода: 11 мл Br_2 ($d = 3,14$ г/мл) растворяют в 1 л воды, для повышения растворимости брома добавляют 10 г KBr .
Железо (III) хлорид, 3%-ный раствор: на 100 г водного раствора добавляют 2 мл концентрированной HCl .
Известь хлорная; насыщенный водный раствор.
Известь натронная, просушенная при 110—115 °С.
Калий дихромат, 2 н. и 10%-ный водный раствор.
Квасцы железоаммонийные, 1%-ный раствор.
Калий гидроксид кристаллический.
Калий йодид, 10%-ный водный раствор.
Калий йодат, 4%-ный водный раствор.
Калий перманганат, кристаллический и 2%-ный водный раствор.
Карбид кальция.
Кальций карбонат кристаллический.
Медная проволока.
Медь серноокислая кристаллогидрат, 5%-ный водный раствор.
Натрий металлический.
Натрий нитрит, кристаллический, 5%-ный и 0,1%-ный водные растворы.
Натрий карбонат, 5%-ный и насыщенный водный раствор.
Натрий тетраборат, 20%-ный водный раствор.
Натрий гидроксид, концентрированный, 0,1 н., 10%-ный водный и 10%-ный спиртовый растворы.
Натрий гидросульфит NaHSO_3 , насыщенный водно-спиртовый раствор.
Натрия нитропруссид (пентацианонитрозоферроат натрия $\text{a}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$), водный свежеприготовленный 5%-ный и 0,5%-ный растворы, содержащие 10 % по объему ацетальдегида.

Серебро азотнокислое, 3%-ный водный раствор свежеприготовленный.
Свинец ацетат, 2%-ный раствор.

Цинк, пыль.

Индикаторы: 1%-ные спиртовые растворы — фенолфталеина, метилоранжа, метилового красного; бумажные — универсальный, лакмус синий, лакмус красный.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Кислоты: азотная, серная, соляная, уксусная, щавелевая, олеиновая, молочная, бензойная, салициловая, стеариновая (10%-ный спиртовый раствор), лимонная (2%-ный раствор в уксусном ангидриде)

Нитрующая смесь: смесь азотной и серной кислот конц. (1 : 1).

Спирты: этиловый, пропиловый, изопропиловый, третбутиловый, этиленгликоль, глицерин.

Эфиры: фенил-этиловый (фенетол), бензойно-этиловый, бутилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат, этилацетат, диэтиловый.

Карбонильные соединения: формальдегид (40%-ный и 10%-ный растворы), бензальдегид, уксусный альдегид, ацетон, метилэтилкетон, ацетофенон.

Амины: анилин, бензиламин, бутиламин, диэтиламин, диметиламин, триэтиламин, N,N -диметиланилин, гидроксиламин солянокислый (3%-ный раствор).

Бензол, толуол, ксилол, дифенил, нафталин, бромнафталин антрацен, n -бензохинон, бромхинон, резорцин.

Стирол, водный раствор.

Фенол, «жидкий» и 1%-ный водный растворы, свежеприготовленные.

Резорцин, гидрохинон, пирагаллол, пирокатехин (1%-ные водные растворы).

α -Нафтол и β -нафтол, 1%-ные спиртовые растворы.

Тетрахлорметан; бромистый этил; хлороформ, *высушенный* безводным CaCl_2 .

Уксусный ангидрид.

Фталевый ангидрид.

Вазелиновое масло.

Смесь непредельных углеводородов (керосин или бензин).

Сероуглерод.

Пиперидин.

Пероксид водорода, 0,3%-ный водный раствор: 1,5 мл 30%-ного раствора H_2O_2 разбавляют водой до 100 мл. Хранят в темной склянке.

2,4-Динитрофенилгидразин, свежеприготовленный 3%-ный водный раствор: 3 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяют в 20 мл H_2SO_4 (конц.), разбавляют водой до объема 100 мл и фильтруют.

Реактив Лукаса: 100 г ZnCl_2 растворяют в 100 мл HCl (конц.).

Раствор Люголя (йод в йодиде калия): в мерной колбе на 500 мл растворяют 30 г KI, прибавляют 10 г йода и доводят водой до метки.

Реагент Иолосвая. Раствор 1. Для ацетилена (газ) в мерную колбу на 1000 мл помещают 20 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 80 мл NH_4OH (20—21%-ный), 60 г гидроксилamina и доводят до 1000 мл водой. **Раствор 2.** Для ацетиленидов (жидк.) в мерную колбу на 1000 мл помещают 15 г $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 30 г NH_4Cl , 60 мл (по каплям) NH_4OH (20—21%-ный), 50 г гидрохлорида гидроксилamina и доводят до 1000 мл водой.

Фуксинсернистая кислота (реактив Шиффа): 0,2 г фуксина растворяют в 200 мл дистиллированной воды и вводят 2 г гидросульфита натрия и 2 мл соляной кислоты (конц.). Если через 15—20 минут жидкость не обесцветится, добавляют немного активированного угля, встряхивают смесь до обесцвечивания и затем фильтруют. Реактив хранят в плотно закрывающейся склянке из темного стекла заполненной доверху. Чем меньше избыток оксида серы (IV) в реактиве, тем он чувствительнее.

Аммиачный раствор хлорида меди (I): 25 г CuSO_4 (кристал.) растворяют в 80 мл воды при нагревании. К раствору прибавить 14 г NaCl, а затем медленно при перемешивании прилить сульфит натрия (12,6 г Na_2SO_3 кристал. в 20 мл воды). Охладить. Затем промывают белый осадок хлорида меди (I) водой (декантация), растворяют его в 30—40 мл 25%-ного раствора аммиака и добавляют 200 мл воды. Бесцветный раствор хранят в плотно закрытой склянке над очищенной медной проволокой. Для обесцвечивания можно добавить немного солянокислого гидроксилamina.

Бромид-бромат калия, 0,1 н. раствор. В мерной колбе на 1000 мл с небольшим количеством воды растворяют 9,9167 г бромистого калия «чда» и 2,7833 г бромноватокислого калия «хч». Затем объем раствора доводят водой до метки и проверяют его титр точно 0,1 н. раствором тиосульфата калия.

Учебное издание

Ольга Владимировна Мазова

ОРГАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
Практическое пособие

Редактор Д.А. Малеваная
Оригинал-макет подготовлен Е.В. Мироновой

Подписано в печать 29.06.2006 г.

Бумага для множительных аппаратов. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Гарнитура «Таймс». Ризограф. Усл. печ. л. 3,2. Уч.-изд. л. 2,6.
Тираж 120 экз. Заказ 133

Издательство Российского государственного университета им. Иммануила Канта
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14