

Министерство образования Российской Федерации

Владивостокский государственный университет
экономики и сервиса

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ, УГЛЕВОДОРОДЫ

**Методические указания
к лабораторному практикуму по химии (часть I)**

Владивосток
Издательство ВГУЭС
2004

Методические указания состоят из двух частей: теоретической и экспериментальной.

Изучение теоретического материала способствует усвоению данной темы, что позволяет грамотно выполнить эксперимент. Методика выполнения опытов подробно описана в экспериментальной части. С целью закрепления изученного материала приводятся контрольные вопросы.

Методические указания к лабораторному практикуму являются руководством для подготовки и проведения лабораторных работ по курсу химия (раздел II) для студентов I курса специальностей: 013100 – экология, 280900 – конструирование швейных изделий, 351100 – товароведение и экспертиза товаров, 280800 – технология швейных изделий.

Составитель: Саверченко А.Н., канд. хим. наук, доцент

Рецензент: Михальченко Т.К., канд. хим. наук, доцент

Печатается по решению РИСО ВГУЭС

ББК 24

© Издательство Владивостокского
государственного университета
экономики и сервиса, 2004

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ И ВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Подготовка к каждому лабораторному занятию проводится учащимися дома по учебнику, лекционным записям и по руководству к лабораторным работам.

Перед началом работы в лаборатории следует получить и подготовить все необходимое оборудование и материалы.

Реактивы размещаются в специальных настольных реактивных ящиках.

Во время проведения опыта на рабочем месте не должно быть ничего лишнего; необходимо поддерживать на нем чистоту и порядок.

Некоторые опыты следует проводить в вытяжном шкафу, о чем при описании работы сделаны соответствующие указания.

По окончании работы учащиеся проверяют расположение реактивов в настольном реактивном ящике (порядковые номера на склянках должны совпадать с порядковыми номерами на гнездах ящика), сдают лаборанту полученные реактивы, материалы и оборудование, тщательно моют посуду и убирают свое рабочее место.

При подготовке к лабораторным работам и при проведении их учащиеся должны вести записи в специальной тетради – лабораторном журнале. В лабораторном журнале отмечаются дата, номер и наименование темы, номер и название опыта, краткое описание опыта: условия его проведения, количество реактивов, все наблюдаемые явления и изменения, химизм процесса и краткие выводы.

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

Особое внимание следует обратить на запись наблюдений, отмечать изменение окраски, выпадение и растворение осадка, появление характерного запаха и т.д., а также на краткие выводы. Правильно сделанные выводы на основе результата опыта или группы опытов говорят об усвоении теоретического материала по данной теме. Наблюдения и краткие выводы учащиеся записывают при проведении опыта в лаборатории, все остальные записи делаются предварительно при подготовке к лабораторным работам.

Для иллюстрации приведем образец записи в лабораторном журнале.

Дата: 10.X

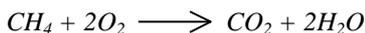
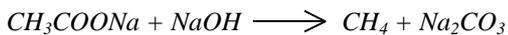
Тема: Алканы

Название лабораторной работы: Получение метана и изучение его свойств.

Опыт 1. Получение метана и его горение.

Краткое описание опыта: В сухую пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой поместили смесь из обезвоженного CH_3COONa и натронной извести в соотношении примерно 1:2 (слой высотой 4–6 мм). Нагрели пробирку в пламени горелки. Подождли выделяющийся метан у конца газоотводной трубки. Метан горит голубоватым несветящимся пламенем.

Химизм процесса:



Вывод: При нагревании натриевой соли уксусной кислоты с натронной известью происходит расщепление соли с образованием метана. Метан – горючий газ.

Лабораторная работа № 1

ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: изучить методы очистки органических соединений.
Установить качественный состав органического вещества.

1. Теоретическая часть

Важнейшая задача органического синтеза – получение чистых веществ. Обычно органические препараты, получаемые в результате той или иной реакции представляют собой "сырые" продукты, загрязненные примесями. "Сырые" продукты подвергаются очистке, при этом используются различными методами очистки органических веществ: кристаллизация; возгонка (сублимация); экстракция; перегонка; хроматография.

1.1. Кристаллизация

Кристаллизацией называется переход вещества из любого агрегатного состояния в твердое. При растворении загрязненного вещества и последующей кристаллизации примеси обычно остаются в растворе. Нерастворимые примеси легко отделить фильтрованием горячего раствора. Выбор наиболее подходящего растворителя имеет решающее значение при очистке вещества кристаллизацией. Вещества с неполярными и малополярными молекулами лучше растворяются в неполярных растворителях. Вещества, молекулы которых полярны или построены по ионному типу, лучше растворимы в полярных растворителях. Выбранный для перекристаллизации растворитель должен либо хорошо растворять примеси, либо совсем не растворять их и не должен взаимодействовать с очищаемым веществом.

После фильтрования горячий раствор (маточник) охлаждают. При быстром охлаждении получают мелкие кристаллы, а при медленном – крупные. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, удобнее всего отсасывать жидкость, используя фарфоровую воронку с дырчатым дном ("воронка Бюхнера").

1.2. Возгонка

Возгонка – это процесс испарения твердого вещества с последующей конденсацией пара в твердое состояние, минуя жидкую фазу. Этим способом пользуются для очистки твердых веществ, имеющих достаточно большое давление пара при сравнительно невысокой температуре. Возгонка применима особенно в тех случаях, когда очистка твердого

органического вещества от смолистых примесей путем кристаллизации не достигается. Возгонка представляет собой относительно медленный процесс.

1.3. Качественный элементный анализ органических соединений

В состав органических веществ, кроме углерода, чаще всего входят еще водород, кислород и азот. Наряду с ними в молекулу органического вещества могут входить и другие элементы, например сера, галогены, фосфор.

Для определения элементов, входящих в состав органических веществ, их необходимо предварительно перевести в неорганические соединения, для дальнейшего исследования которых применяют методы обычного качественного анализа. Например, специальными методами углерод переводят в оксид углерода (IV), водород – в воду, азот – в цианистый натрий и т.д. Для определения кислорода обычно не пользуются качественными реакциями. О его присутствии судят по данным количественного анализа.

2. Экспериментальная часть

2.1. Перекристаллизация

В пробирку внесите немного (~0,2 г) бензойной кислоты, прилейте 5-8 мл воды. Смесь нагрейте до кипения. Кислота должна полностью раствориться. Горячий раствор быстро профильтруйте через складчатый фильтр и разделите на две части. Одну часть быстро охладите, погружая пробирку в холодную воду. Другую часть горячего раствора оставьте медленно охлаждаться на воздухе (20-25 мин.).

Что наблюдаете при охлаждении растворов? Обратите внимание на размеры кристаллов в обеих частях.

Полученные кристаллы бензойной кислоты отфильтруйте на воронке Бюхнера.

2.2. Возгонка

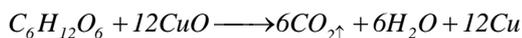
В небольшую фарфоровую чашку поместите 0,2 г бензойной кислоты, чашку накройте фильтровальной бумагой, в которой проделаны небольшие отверстия. Накройте фарфоровую чашку опрокинутой стеклянной воронкой. Отводную трубку воронки закройте тампоном из ваты. Чашку с веществом нагревайте на плитке. Внешнюю поверхность воронки охлаждают, помещая на нее влажную ткань. Нагревать чашку с веществом нужно осторожно, небольшое перегревание может способствовать быстрому термическому разложению возгоняемого вещества.

2.3. Определение углерода и водорода сожжением вещества с оксидом меди (II)

В сухую пробирку поместите тщательно перемешанную смесь, состоящую из 1 весовой части глюкозы и 8 весовых частей оксида меди (II). В верхнюю часть пробирки поместите небольшой кусочек ваты, на который поместите немного белого порошка безводного сульфата меди (II). Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с баритовой (или известковой) водой. Пробирку с исследуемым веществом нагрейте в пламени спиртовки. Через несколько секунд из газоотводной трубки начинают выходить пузырьки газа и баритовая вода мутнеет вследствие выделения белого осадка карбоната бария.

Продолжайте нагревать пробирку с исследуемым веществом, пока пары воды не достигнут белого порошка обезвоженного медного купороса и не вызовут изменения его окраски вследствие образования кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

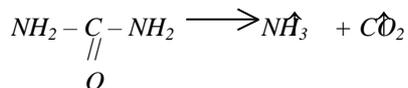
Химизм процесса:



2.4. Открытие азота нагреванием азотсодержащего органического вещества с натронной известью

В сухую пробирку поместите тщательно перемешанную смесь, состоящую из 1 части мочевины и 2 частей натронной извести. Смесь слегка нагрейте. Внесите влажную лакмусовую бумажку в пробирку, не касаясь стенок пробирки. Лакмусовая бумажка синее вследствие выделения аммиака.

Химизм процесса:

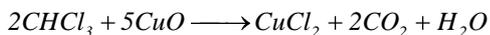


2.5. Проба Бейльштейна на галогены

Медную проволоку длиной 10 см с петлей на конце прокалите в пламени спиртовки до исчезновения посторонней окраски пламени. Остудите петлю, покрывшуюся черным налетом оксида меди (II), и опус-

тите в пробирку с испытуемым веществом. Внесите петлю в пламя спиртовки. Немедленно появляется характерная ярко-зеленая окраска пламени. При прокаливании кислород оксида меди (II) окисляет углерод и водород органического вещества в оксид углерода (IV) и воду, медь же образует с галогеном летучие соединения, которые и окрашивают пламя горелки в зеленый цвет. Появление зеленого окрашивания указывает на присутствие в органическом соединении галогена.

Химизм процесса:



Контрольные вопросы

1. Перечислите методы очистки органических веществ.
2. Охарактеризуйте следующие методы очистки органических соединений: перекристаллизация, возгонка, экстракция.
3. Что такое качественный элементный анализ органических соединений?

Лабораторная работа № 2

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

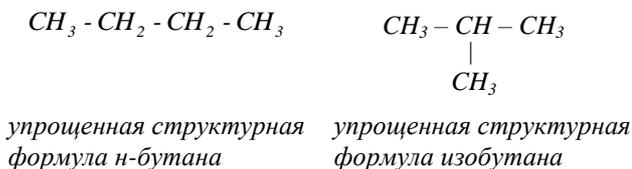
Цель работы: получение метана и изучение свойств предельных углеводородов.

1. Теоретическая часть

1.1. Строение. Изомерия

К классу предельных углеводородов относят такие углеводороды, в молекулах которых углеродные атомы соединены друг с другом простыми связями, а все валентности углеродных атомов, не участвующие в их взаимном соединении, образуют связи с атомами водорода. Общая формула предельных углеводородов C_nH_{2n+2} . Простейшим предельным углеводородом является метан, состав которого выражается формулой CH_4 . В алканах атомы углерода находятся в первом валентном состоянии (sp^3 -гибридизация) и образуют четыре прочные σ -связи.

Изомерия алканов проявляется в наиболее простом виде – структурной изомерии. Она зависит от характера углеродной цепи – прямой или разветвленной. Например, изомеры бутана (C_4H_{10}):



1.2. Химические свойства

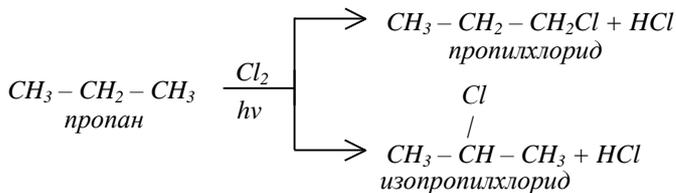
Предельные углеводороды химически малоактивны. Реакции могут протекать в особых условиях за счет разрыва связей в предельных углеводородах $C - C$ или $C - H$. В зависимости от характера разрыва связей в предельных углеводородах различают два основных типа реакций:

- реакции замещения водорода (с разрывом $C-H$ связи);
- реакции расщепления (с разрывом $C-H$ связи или $C-C$ связи).

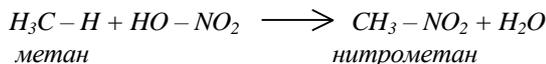
1.2.1. Реакции замещения

Легче всего происходит замещение водорода при третичном атоме углерода и труднее всего – при первичном.

На солнечном свете или при специальном освещении алканы вступают в реакцию замещения с галогенами. Замещение происходит постепенно, с образованием смеси галогенпроизводных и соответствующего галогеноводорода:

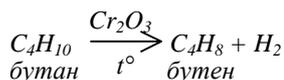


Под действием разбавленной азотной кислоты при нагревании и под давлением возможно замещение водорода в углеводородах на остаток азотной кислоты – NO_2 (нитрогруппу):

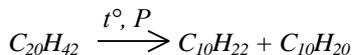


1.2.2. Реакции расщепления

При нагревании алканов в присутствии катализаторов может происходить отщепление водорода с образованием непредельных углеводородов:



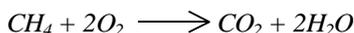
При высокой температуре высокомолекулярные углеводороды расщепляются на более простые углеводороды (предельные и непредельные):



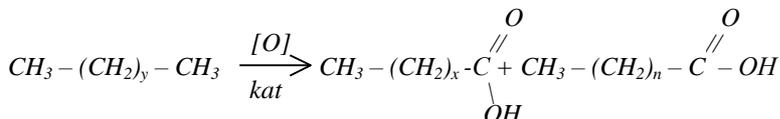
1.2.3. Реакции окисления

При обычной температуре предельные углеводороды устойчивы к действию даже самых сильных окислителей.

На воздухе предельные углеводороды горят с образованием диоксида углерода и воды:



При каталитическом окислении и сравнительно невысоких температурах высшие углеводороды образуют кислородсодержащие соединения (спирты, кислоты):



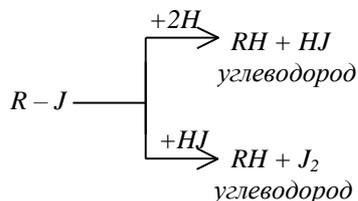
где y больше x и больше n .

1.3. Способы получения алканов

Наиболее распространены следующие способы получения алканов.

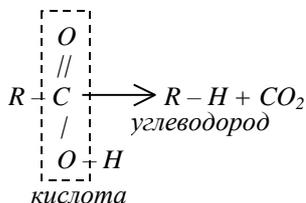
1.3.1. Восстановление галогенпроизводных

При замещении атомов галогенов в молекулах предельных галогенпроизводных на водород образуются предельные углеводороды. По этому способу получают углеводороды с тем же числом углеродных атомов, какое было в исходном галогенпроизводном. Наиболее удобно действие водорода в момент выделения или иодистоводородной кислоты на иодпроизводные:



1.3.2. Получение из органических кислот

Органические карбоновые кислоты в различных условиях могут разлагаться с образованием предельного углеводорода по общей схеме:



1.3.3. Синтез Вюрца

При взаимодействии галогенпроизводных с металлическим натрием образуются предельные углеводороды.



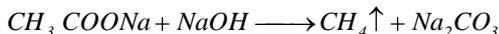
Из смеси двух галогенпроизводных по реакции Вюрца всегда образуется смесь трех углеводородов, каждый из которых содержит большее число углеродных атомов, чем исходные галогенпроизводные.

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение метана и изучение его свойств

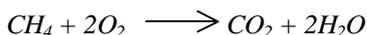
В сухую пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, поместите смесь из обезвоженного ацетата натрия и натронной извести (примерно 1:2). Укрепите пробирку горизонтально и нагрейте смесь в пламени горелки.

Химизм процесса:



Подожгите выделяющийся газообразный метан у конца газоотводной трубки. Метан горит голубоватым несветящимся пламенем.

Химизм процесса:



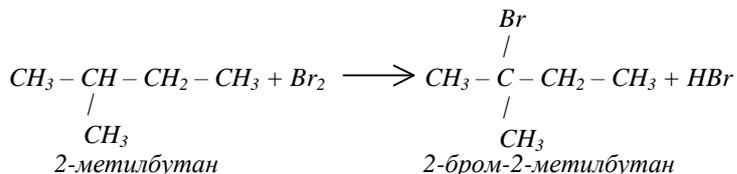
Налейте в одну пробирку 1-1,5 мл подкисленного раствора перманганата калия, а в другую – такой же объем бромной воды. Выделяющийся метан последовательно пропустите через раствор перманганата калия и бромную воду. Обесцвечивания растворов перманганата калия и бромной воды не происходит. В обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей.

2.2. Бромирование предельных углеводородов

В сухую пробирку поместите 4 капли смеси жидких алканов и добавьте 1-2 капли раствора брома. Содержимое пробирки перемешайте. Окраска брома при этом не исчезает.

Нагрейте содержимое пробирки до исчезновения окраски. В отверстие пробирки внесите стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака. Появляется белый дымок NH_4Br . Пинцетом внесите в пробирку синюю лакмусовую бумагу, смоченную водой. Лакмусовая бумага краснеет, так как реакция бромирования жидких алканов сопровождается выделением бромистого водорода.

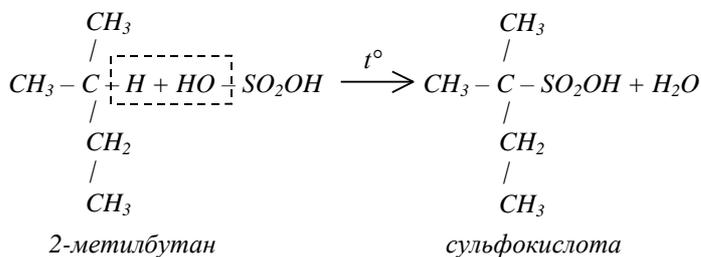
Химизм процесса:



2.3. Действие концентрированной серной кислоты на предельные углеводороды

В пробирку поместите 2 капли жидкого алкана и 2 капли серной кислоты. Содержимое пробирки энергично перемешайте, охлаждая пробирку проточной водой. В условиях опыта алканы с серной кислотой не реагируют. Содержимое пробирки слегка нагрейте. При небольшом нагревании дымящая серная кислота образует с алканами, содержащими третичный атом углерода, сульфокислоты.

Химизм процесса:



2.4. Окисление предельных углеводородов

В пробирку поместите 1 каплю исследуемого алкана (или смеси алканов), 1 каплю раствора карбоната натрия и 2-3 капли раствора перманганата калия. Содержимое пробирки энергично перемешайте. Фиолетовая окраска водного слоя не изменяется, так как алканы в этих условиях не окисляются.

Контрольные вопросы

1. Какие углеводороды называют насыщенными, или предельными?
2. Что такое гомологический ряд? Какова гомологическая формула предельных углеводородов?
3. Какие вещества называются изомерами? Какой вид изомерии называют структурной?
4. Какие атомы углерода называют первичными, вторичными, третичными? Напишите формулы соединений, содержащих указанные атомы углерода.
5. Сформулируйте основные правила Международной номенклатуры для предельных углеводородов.
6. Химические свойства и способы получения предельных углеводородов.

Лабораторная работа № 3

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЭТИЛЕНА

Цель работы: получение непредельных углеводородов и изучение их свойств.

1. Теоретическая часть

1.1. Строение. Изомерия

Углеводороды ряда этилена содержат в себе одну двойную связь между двумя соседними атомами углерода. По названию простейшего представителя (этилен) углеводороды этого ряда называются этиленовыми. Они носят еще название олефины, а по международной номенклатуре – алкены. Общая формула гомологического ряда алкенов C_nH_{2n} . В простейшем алкене $n = 2$. Это этилен C_2H_4 .

Для алкенов наряду с изомерией углеродной цепи, как и у алканов, еще характерна изомерия положения двойной связи. Наличие двойной связи в алкенах и ее характер обуславливает появление нового вида изомерии, не наблюдаемого у алканов. В молекулах алканов одинарная связь между углеродными атомами допускает свободное вращение отдельных звеньев углеродной цепи. В этиленовых же углеводородах по месту двойной связи вращение невозможно. Поэтому водородные атомы и группы атомов у кратной связи в пространстве могут быть расположены различно. При этом возникают пространственные, или геометрические изомеры, иначе называемые цис-, транс -изомерами.

Изомерия, которая основана на различном пространственном расположении атомов или групп при атомах, соединенных двойной связью, называется геометрической изомерией.

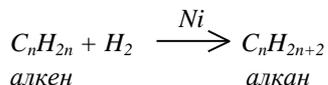
1.2. Химические свойства

Химические свойства этиленовых углеводородов определяются наличием двойной связи. Для этиленовых углеводородов характерны реакции присоединения, окисления, полимеризации.

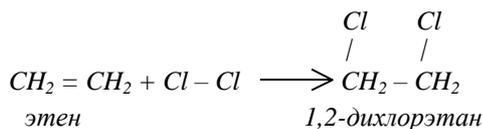
1.2.1. Реакции присоединения

Все реакции присоединения носят электрофильный характер и приводят к образованию предельных соединений.

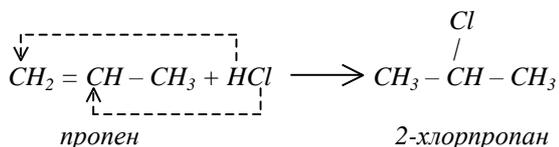
При присоединении к алкенам по месту двойной связи водорода в присутствии катализаторов образуются алканы:



Также происходит присоединение галогенов по месту двойной связи с образованием дигалогенпроизводных предельных углеводородов:



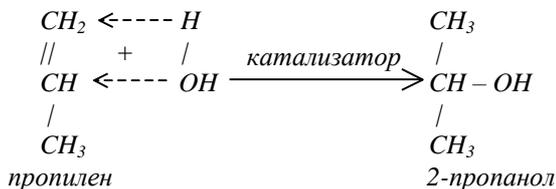
При взаимодействии алкенов с галогеноводородами образуются моногалогенпроизводные алканов:



Присоединение галогеноводорода к гомологам этилена протекает по правилу Марковникова.

1.2.2. Присоединение воды (реакция гидратации)

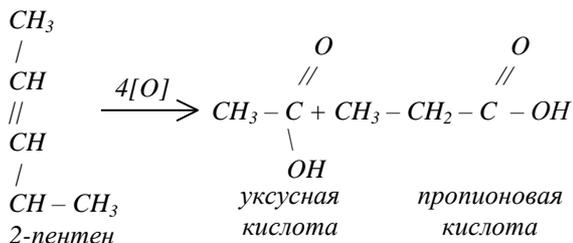
В обычных условиях алкены не реагируют с водой, но при нагревании в присутствии катализаторов элементы воды (водород и гидроксил) присоединяются к углеродным атомам по месту двойной связи с образованием спиртов. С гомологами этилена реакция протекает по правилу Марковникова.



1.2.3. Реакции окисления

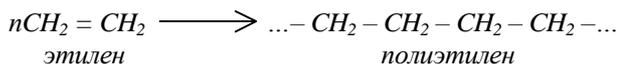
В зависимости от условий непредельные углеводороды окисляются в различной степени. При обычной температуре окисление протекает по месту двойной связи. При действии разбавленного раствора $KMnO_4$ образуются двухатомные спирты – гликоли.

При действии $KMnO_4$ с H_2SO_4 на алкены происходит разрыв углеродной цепи по месту двойной связи с образованием кислородных соединений – кислот или кетонов, или их смеси:



1.2.3. Реакция полимеризации

Полимеризация – процесс присоединения мономеров друг к другу с образованием нового, значительно более сложного вещества, например:



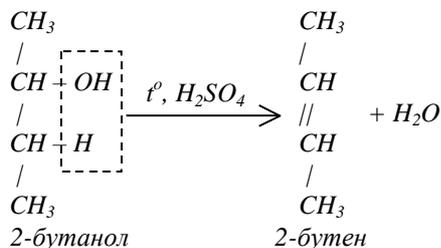
1.3. Способы получения

Олефины в природе в свободном состоянии встречаются редко. Рассмотрим наиболее распространенные лабораторные способы.

1.3.1. Дегидратация спиртов

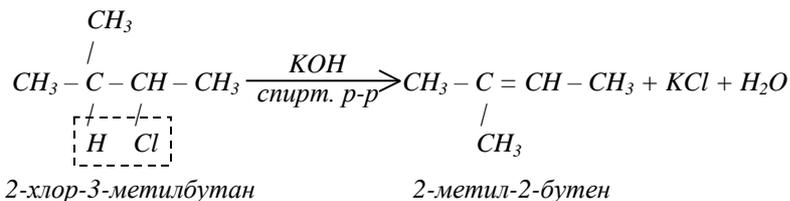
При действии различных водоотнимающих средств на одноатомные спирты происходит отщепление молекулы воды.

Реакция протекает по правилу Зайцева:



1.3.2. Отщепление галогеноводорода от моногалогенпроизводных алканов

При нагревании моногалогенпроизводных со спиртовым раствором щелочи происходит отнятие от их молекул галогеноводорода. В этой реакции также проявляется правило Зайцева:

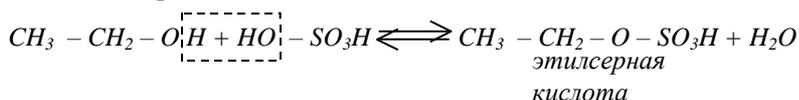


2. Экспериментальная часть

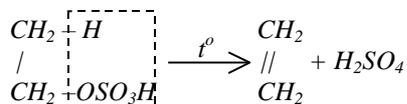
2.1. Получение этилена и изучение его свойств

В сухую пробирку поместите 2 мл этилового спирта, 5-6 капель концентрированной серной кислоты и всыпьте щепотку песка. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагрейте пробирку с реакционной смесью на пламени спиртовки. Выделяющийся газ подожгите у конца газоотводной трубки – он горит светящимся пламенем.

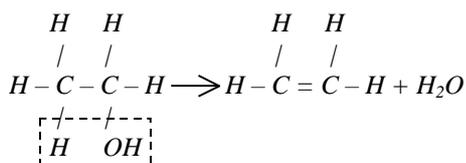
Химизм процесса:



Этилсерная кислота – моноэфир неорганической двухосновной кислоты – при нагревании разлагается:



Таким образом, при взаимодействии этилового спирта с серной кислотой происходит дегидратация спирта:



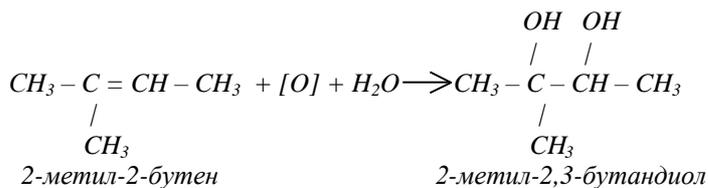
Дегидратация спиртов является общим способом получения непредельных углеводородов.

2.2. Присоединение к этилену брома

Не прекращая нагревания пробирки со смесью спирта и серной кислоты (см. 2.1), опустите конец газоотводной трубки в пробирку с 5 кап-

раствора $KMnO_4$. Фиолетовый цвет исчезает и появляется коричневая окраска от образовавшегося оксида марганца (IV).

Химизм процесса:



Реакция окисления алкенов раствором перманганата калия в нейтральном или щелочном водных растворах служит в качестве аналитической реакции на двойную связь.

Контрольные вопросы

1. Какие углеводороды называют ненасыщенными?
2. Какой состав и какую структурную формулу имеет этилен?
3. Какого типа реакции характерны для непредельных углеводородов? Приведите примеры этих реакций.
4. Приведите примеры лабораторных способов получения этиленовых углеводородов.

Лабораторная работа № 4

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

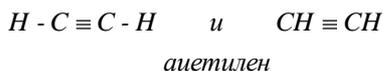
РЯДА АЦЕТИЛЕНА

Цель работы: получение ацетилена и изучение его свойств.

1. Теоретическая часть

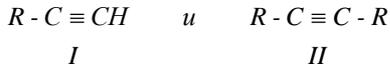
1.1. Строение. Изомерия

Ацетиленовыми углеводородами называют непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется тройная связь между углеродными атомами, т.е. группировка $-C \equiv C-$. Состав каждого члена гомологического ряда ацетиленовых углеводородов может быть выражен общей эмпирической формулой C_nH_{2n-2} . Простейшим членом этого ряда является углеводород ацетилен состава C_2H_2 , строение которого выражают структурная и упрощенная структурная формулы



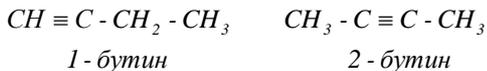
Гомологи ацетилена можно рассматривать как его производные, образовавшиеся в результате замещения одного или обоих атомов водорода в молекуле ацетилена на углеводородные радикалы.

Возможно два типа ацетиленовых соединений:



В соединениях первого типа при углероде с тройной связью имеется водород, в соединениях второго типа при атомах углерода с тройной связью его нет.

Изомерия ацетиленовых углеводородов обусловлена изомерией углеродного скелета и изомерией положения кратной связи.



1.2. Химические свойства

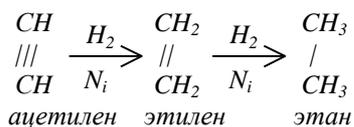
Ацетиленовым углеводородом, так же как и этиленовым, свойственны реакции присоединения по месту кратной связи, в данном случае тройной. Реакции присоединения по месту тройной связи идут ступенчато: вначале тройная связь разрывается, превращаясь в двойную, и образуются производные этиленовых углеводородов; затем разрывается и

двойная связь, превращаясь в простую с образованием производных предельных углеводородов. При энергичном химическом воздействии возможен распад молекул с разрывом углеродной цепи по месту тройной связи.

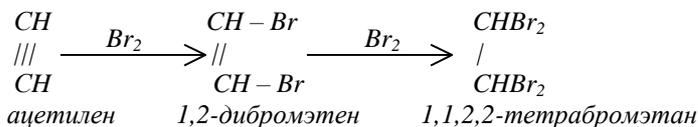
1.2.1. Реакции присоединения

Ацетиленовые углеводороды вступают в реакции присоединения как с простыми, так и сложными веществами.

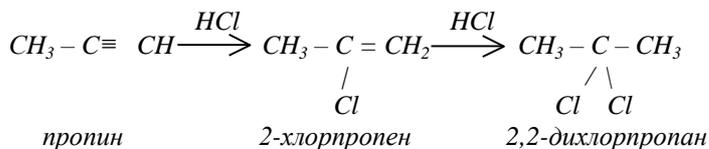
Присоединение водорода (реакция гидрирования). В присутствии катализаторов ацетиленовые углеводороды присоединяют по месту тройной связи водород. При этом вначале образуется этиленовый, а затем предельный углеводород:



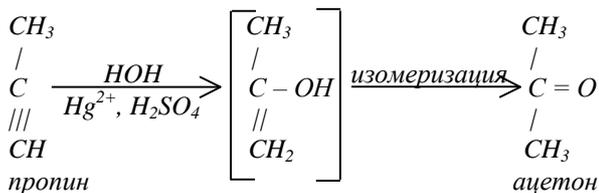
Присоединение галогенов. При взаимодействии ацетиленовых углеводородов с галогенами последние присоединяются по месту тройной связи. Реакция с бромом может быть использована как качественная реакция на тройную связь; в результате реакции бурая окраска брома или его растворов исчезает:



Присоединение галогеноводородов. Присоединение галогеноводородов также протекает ступенчато. При реакциях с ацетиленовыми углеводородами, построенными по типу $R-C \equiv C-H$ галогеноводород присоединяется в соответствии с правилом Марковникова в обеих стадиях:



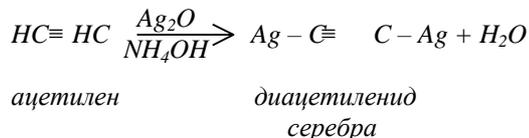
Присоединение воды (реакция гидратации). Присоединение воды (реакция Кучерова) происходит в присутствии солей ртути (II) в серно-кислом растворе по месту тройной связи:



Таким образом, в результате реакции образуется соединение с карбонильной группой. В частности, из ацетилена при гидратации получается уксусный альдегид.

1.2.2. Замещение водорода при атомах углерода с тройной связью на металл

Отличительной особенностью ацетиленовых углеводородов является подвижность атомов водорода, соединенных с углеродными атомами при тройной связи. Под влиянием тройной связи атомы водорода проявляют способность замещаться на металл. При этом образуются металлические производные – ацетилениды. При взаимодействии ацетилена с аммиачным раствором оксида серебра образуется желтоватый осадок ацетиленида серебра:

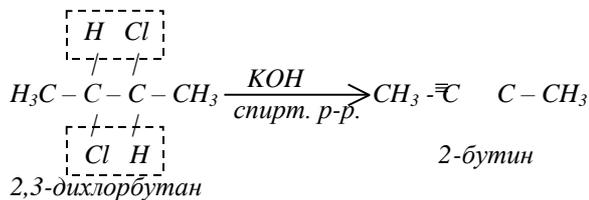


Соединения типа $R - C \equiv C - R'$, не имеющие водорода при тройной связи, ацетиленидов не образуют.

1.3. Способы получения ацетиленовых углеводородов

1.3.1. Отщепление галогеноводорода от дигалогенпроизводных

В исходном дигалогенпроизводном атомы галогена могут быть расположены либо при одном и том же углеродном атоме, либо при двух различных, но обязательно соседних углеродных атомах. При действии спиртового раствора щелочи на дигалогенпроизводные происходит отнятие двух молекул галогеноводорода:



1.3.2. Действие галогенпроизводных на ацетилены

Этот метод является удобным для получения гомологов ацетилена и дает возможность переходить от простых ацетиленовых углеводородов к более сложным.



2. Экспериментальная часть

2.1. Получение ацетилена и его горение

Работу с ацетиленом необходимо проводить в вытяжном шкафу, так как неочищенный ацетилен, полученный из карбида кальция, содержит вредные, неприятно пахнущие примеси.

В пробирку поместите маленький кусочек карбида кальция, добавьте 2 капли воды и закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Что наблюдаете?

Химизм процесса:

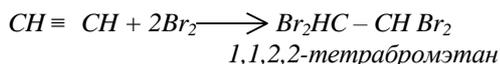


Подожгите ацетилен у конца газоотводной трубки. Он горит светящимся, коптящим пламенем.

2.2. Присоединение к ацетилену брома

Добавьте в пробирку с карбидом кальция (см. 2.1) ещё 2 капли воды и закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с 5 каплями бромной воды. Бромная вода обесцвечивается вследствие присоединения атомов брома по месту тройной связи.

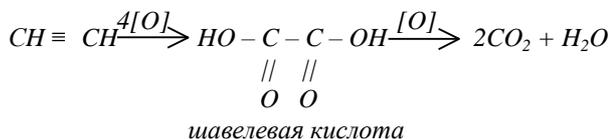
Химизм процесса:



2.3. Отношение ацетилена к окислителям

В пробирку поместите 5-7 капель перманганата калия и пропустите ток ацетилена (см. 2.1). Розовый раствор быстро обесцвечивается: происходит окисление ацетилена по месту разрыва тройной связи с образованием промежуточного продукта окисления – щавелевой кислоты, которая окисляется дальше до оксида углерода (IV) и воды.

Химизм процесса:

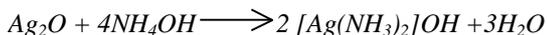
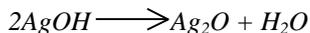


Обесцвечиванием бромной воды и раствора перманганата калия доказывается неопределенность ацетилена.

2.4. Образование металлических производных ацетилена

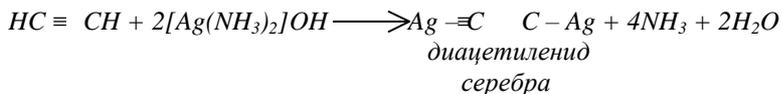
В пробирку внесите 2 капли раствора нитрата серебра и прибавьте 1 каплю раствора аммиака – образуется осадок гидроксида серебра. При добавлении 1-2 капли раствора аммиака осадок $AgOH$ легко растворяется с образованием аммиачного раствора оксида серебра.

Реакция протекает по следующим уравнениям:



Через аммиачный раствор оксида серебра пропустите ацетилен (см. 2.1). В пробирке образуется светло-желтый осадок ацетиленида серебра, который затем становится серым.

Химизм процесса:



Ацетиленид серебра опасен в обращении и отфильтровывать его не следует.

Контрольные вопросы

1. Какие углеводороды называют алкинами?
2. Общая формула ацетиленовых углеводородов.
3. Какие виды изомерии возможны у алкинов?
4. Способы получения ацетилена и его гомологов.
5. Химические свойства ацетиленовых углеводородов.

Лабораторная работа № 5

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Цель работы: получить бензол, изучить его свойства, а так же свойства гомологов бензола. Сравнить химические свойства ароматических углеводородов со свойствами углеводородов жирного ряда.

1. Теоретическая часть

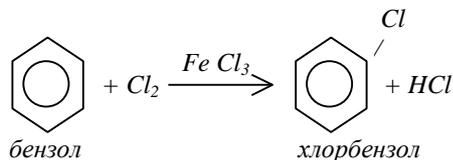
Ароматическими соединениями обычно называют карбоциклические соединения, в молекулах которых имеется особая циклическая группировка из шести углеродных атомов – бензольное ядро. Простейшим соединением, содержащим такую группировку, является углеводород бензол; все остальные ароматические соединения этого типа рассматривают как производные бензола.

Благодаря наличию в ароматических соединениях бензольного ядра они по некоторым свойствам значительно отличаются от предельных и непредельных алициклических соединений, а так же от соединений с открытой цепью. Отличительные свойства ароматических соединений, обусловленные наличием в них бензольного ядра, обычно называют ароматическими свойствами, а бензольное ядро – соответственно ароматическим ядром. Бензол (C_6H_6), несмотря на то, что по составу он является ненасыщенным соединением, проявляет склонность преимущественно к реакциям замещения, и бензольное ядро очень устойчиво. В этом заключается свойство бензола, которое называют ароматическими свойствами. Последние характерны и для других ароматических соединений; однако различные заместители в бензольном ядре влияют на его устойчивость и реакционную способность; в свою очередь бензольное ядро оказывает влияние на реакционную способность соединений с ним заместителей. Ароматические углеводороды вступают в реакции замещения, присоединения, окисления.

1.1. Химические свойства

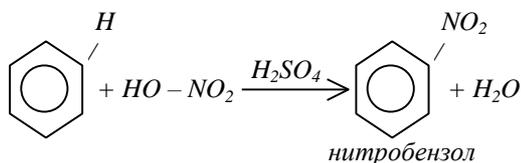
1.1.1. Реакция замещения

Галогенирование. В обычных условиях ароматические углеводороды практически не реагируют с галогенами. Чистый бензол не обесцвечивает бромную воду, но в присутствии катализаторов хлор и бром энергично вступают в реакцию с бензолом при комнатной температуре.



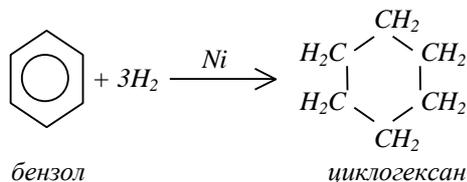
Гомологи бензола при обычной температуре и в присутствии катализатора реагируют с галогенами аналогично, образуя галогенпроизводные с галогеном в бензольном ядре; если же вести реакцию при нагревании в отсутствие катализатора, то галоген замещает атом водорода лишь в боковой цепи.

Действие азотной кислоты (реакция нитрования). Реакция заключается в замещении атомов водорода в бензольном ядре остатками азотной кислоты – нитрогруппами ($-NO_2$); в результате образуются ароматические нитросоединения и вода.



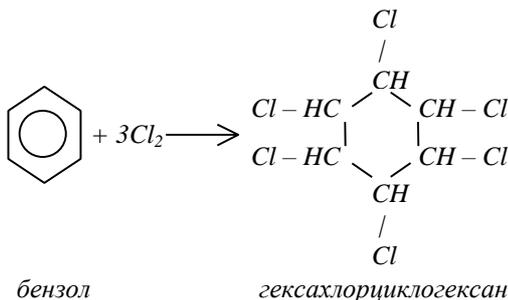
1.1.2. Реакции присоединения

Присоединение водорода (реакция гидрирования). Бензол присоединяет 6 атомов водорода; при этом получается циклогексан:



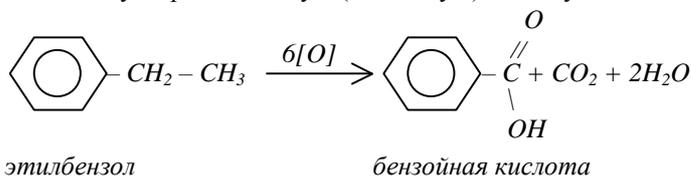
Гидрированию подвергаются и другие ароматические соединения ряда бензола, превращаясь в производные циклогексана.

Присоединение галогенов. Если действовать хлором или бромом на бензол при освещении ультрафиолетовыми лучами или прямым солнечным светом, происходит присоединение шести атомов галогена и образуются гексагалогенпроизводные циклогексана.



1.1.3. Действие окислителей

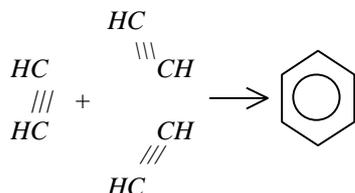
Бензол еще более стоек к действию окислителей, чем предельные углеводороды. Он не окисляется раствором перманганата калия, разбавленной азотной кислотой. Гомологи бензола окисляются значительно легче. Но и в них бензольное ядро относительно более устойчиво к действию окислителей, чем соединенные с ним углеводородные радикалы. Обычно в первую очередь окисляются боковые цепи, а бензольное ядро не изменяется. Как бы ни была сложна боковая цепь, она при действии сильных окислителей разрушается, и лишь углерод, непосредственно связанный с ядром, не отрывается от него и превращается в карбоксильную группу – $COOH$. Таким образом, любой гомолог с одной боковой цепью окисляется в одноосновную ароматическую (бензойную) кислоту.



1.2. Способы получения ароматических углеводородов ряда бензола

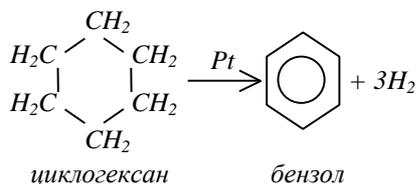
1.2.1. Синтез бензола из ацетилена

Бензол может быть получен из ацетилена при пропускании его над нагретым активированным углем. Реакция протекает по схеме:

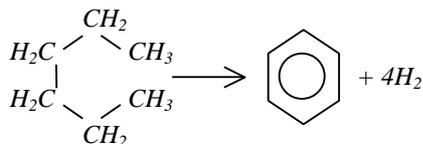


1.2.2. Ароматизация алициклических и ациклических углеводородов

Бензол получают из циклогексана (реакция дегидрирования). В качестве катализаторов применяют платину, палладий и др.



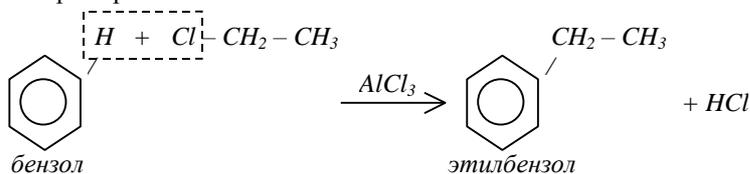
Из гомологов циклогексана таким путем могут быть получены гомологи бензола. При помощи специальных катализаторов ароматические углеводороды могут быть получены из предельных и непредельных углеводородов с открытой цепью. Процесс заключается в отщеплении водорода и замыкании цикла (реакция дегидроциклизации):



1.2.3. Синтез гомологов бензола алкилированием ароматических углеводородов

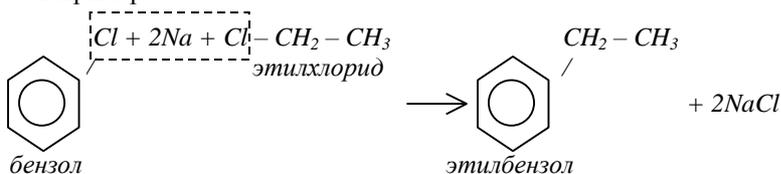
Алкилирование ароматических углеводородов имеет большое значение, так как при этом получают различные гомологи бензола. Алкилирование осуществляется различными методами. Например, при действии на бензол алкилхлоридов в присутствии безводного хлорида алюминия атомы водорода ядра замещаются радикалами и с выделением галогеноводорода образуются гомологи бензола (реакция Фриделя-Крафтса).

Например:



Другой способ синтеза гомологов бензола основан на действии металлического натрия на смесь алкилгалогенида с ароматическим галогенпроизводным (реакция Фиттига).

Например:



2. Экспериментальная часть

2.1. Проба на ароматическую структуру

В пробирку поместите 5 капель ароматического углеводорода, 4 капли хлороформа и внесите на кончике микропатки безводный

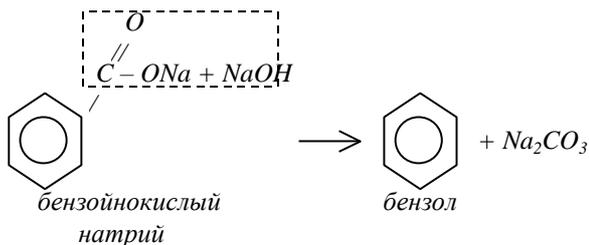
хлорид алюминия. Содержимое пробирки тщательно перемешайте. Постепенно появляется окраска самых разнообразных оттенков, при стоянии переходящая в коричневое окрашивание.

2.2. Получение бензола из бензоата натрия

В сухую пробирку поместите немного смеси из бензоата натрия и натронной извести (1:1). Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и закрепите в штативе горизонтально. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с водой, охлаждаемую льдом. Реакционную пробирку нагрейте. Чтобы бензол переходил в приемник, вначале нагрейте верхнюю часть пробирки, а затем уже реакцию смесь. Через некоторое время в приемнике на поверхности воды появляется маслянистое пятнышко бензола.

После того, как реакционная пробирка остынет, ее открывают. Ощущается характерный запах бензола.

Химизм процесса:



2.3. Свойства бензола

2.3.1. Действие бромной воды на бензол

В пробирку поместите 3 капли бромной воды и 2 капли бензола. Содержимое пробирки энергично перемешайте и дайте отстояться. Нижний слой (бромная вода) обесцвечивается, а верхний слой (бензол) окрашивается в коричневато-желтый цвет. Бром легче растворяется в бензоле, чем в воде, и поэтому переходит в верхний бензольный слой. Присоединение брома в этих условиях не происходит.

2.3.2. Действие перманганата калия

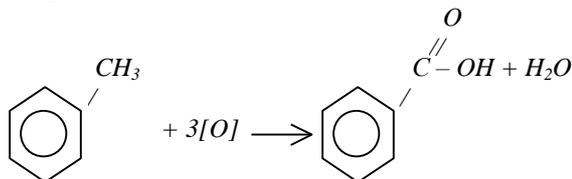
В пробирку поместите 3 капли воды, 1 каплю раствора перманганата калия и 1 каплю раствора серной кислоты. К полученному раствору добавьте 1 каплю бензола и встряхните содержимое пробирки. Розовый раствор перманганата калия при этом не обесцвечивается.

Одним из важнейших свойств бензола является его устойчивость к действию окислителей.

2.4. Окисление гомологов бензола

В пробирку поместите 3 капли воды, 1 каплю раствора перманганата калия и 1 каплю раствора серной кислоты. Затем добавьте 1 каплю толуола и энергично перемешайте. Розовая окраска постепенно исчезает и раствор обесцвечивается.

Химизм процесса:



Гомологи бензола окисляются значительно легче бензола.

2.5. Бромирование ароматических углеводородов

(Опыт проводят в вытяжном шкафу!)

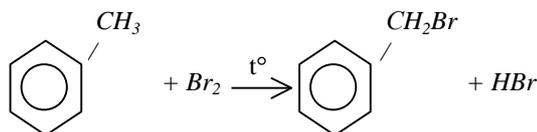
Для проведения опыта возьмите две пробирки. В одну пробирку поместите 2 капли бензола, в другую – 2 капли толуола. В обе пробирки прилейте по одной капле раствора брома и встряхните в течение 1-2 мин.

Признаком идущей реакции является выделение бромистого водорода, дымящего на воздухе, и обесцвечивание брома.

В пробирке с бензолом реакция бромирования не обнаруживается. Тoluол в этих условиях бромруется медленно, но вполне отчетливо.

Содержимое обеих пробирок нагрейте до кипения. Тoluол при этом бромруется очень легко, а бензол не бромруется даже при кипячении.

Химизм процесса:



Действие хлора и брома на ароматические соединения в условиях радикальной реакции (нагревание, освещение) приводит к замещению водорода в боковой цепи.

Контрольные вопросы

1. Какие углеводороды называются ароматическими?
2. Бензол и его строение.
3. Изомерия ароматических углеводородов ряда бензола.
4. Способы получения бензола и его гомологов.
5. Химические свойства ароматических углеводородов.
6. В чем сходство и отличие ароматических углеводородов от предельных и непредельных углеводородов?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии. – М.: Высшая школа, 1975,1985.
2. Потапов В.М., Татаринчик С.И. Органическая химия. – М.: Химия, 1976.
3. Грандберг И.И. Органическая химия. – М.: Дрофа, 2001.
4. Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии. – М.: АСАДЕМА, 2000.

Дополнительная

1. Некрасов В.В. Руководство к малому практикуму по органической химии. – М.: Химия, 1975.
2. Левитина Т.П. Справочник по органической химии: Учебное пособие. – СПб.: Паритет, 2002.

СОДЕРЖАНИЕ

Организация работы и ведение лабораторного журнала	1
Лабораторная работа № 1. Очистка органических соединений.	
Качественный элементный анализ органических соединений	5
Лабораторная работа № 2. Предельные углеводороды	9
Лабораторная работа № 3. Непредельные углеводороды ряда этилена	14
Лабораторная работа № 4. Непредельные углеводороды ряда ацетилена	20
Лабораторная работа № 5. Ароматические углеводороды	25
Список литературы	31

Учебное издание

Саверченко Ада Николаевна

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ, УГЛЕВОДОРОДЫ

Методические указания
к лабораторному практикуму по химии (часть I)

В авторской редакции
Компьютерная верстка С.Ю. Заворотной

Лицензия на издательскую деятельность ИД № 03816 от 22.01.2001

Подписано в печать 28.01.2004. Формат 60×84/16.
Бумага писчая. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86.
Уч.-изд. л. 1,6. Тираж 220 экз. Заказ

Издательство Владивостокского государственного университета
экономики и сервиса

690600, Владивосток, ул. Гоголя, 41
Отпечатано в типографии ВГУЭС
690600, Владивосток, ул. Державина, 57

