

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.
ЧАСТЬ II**

БУХАРА 2016

Органическая химия. Лабораторный практикум. Часть II // Ниязов Л.Н. и др. , 2016. – Ч. II. – 56 с.

Составители:

Ниязов Л.Н., старший преподаватель;
Бердиева З.М., старший преподаватель.

Рецензенты:

Зав. кафедры химии БухГУ, д.т.н., профессор Амонов М.Р.;
Доцент кафедры химии БухИТИ, к.х.н. Мавланов Б.А..

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом БухИТИ (протокол № 4 от 4 апреля 2016 г.).

Лабораторный практикум предназначен для студентов направления 5321400 – «Химическая технология» и включает в себя описание лабораторных работ, контрольные вопросы и опыты для самостоятельной работы, список рекомендуемой литературы по изучаемым темам в соответствии с учебной программой и тематическим планом дисциплины «Органическая химия».

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Опыт 1. Образование ацетальдегида при окислении спирта

Реактивы: этиловый спирт, бихромат калия (в порошке)

В пробирку с отводной трубкой всыпают 0,5 г бихромата калия, а затем приливают 2 мл разбавленной серной кислоты и 2 мл спирта и смесь встряхивают. Наблюдается разогревание и изменение окраски смеси.

Закрепляют пробирку наклонно в лапке штатива и присоединяют отводную трубку, конец которой погружают почти до дна второй пробирки приемника, содержащей 2 мл холодной воды. Приемник помещают в стаканчик с холодной водой. Осторожно нагревают смесь пламенем горелки, регулируя равномерное кипение смеси, избегая переброса. В течение 2-3 мин объем жидкости в приемнике увеличивается почти вдвое, после чего прекращают нагревание и разбирают прибор.

Отгон в приемнике имеет резкий запах ацетальдегида. Раствор используют для последующих опытов (3-4).

Опыт 2. Образование альдегидов из спиртов при отщеплении водорода

Реактивы: этиловый спирт, медь металлическая (в виде тонкой проволочной сетки)

К обычной пробирке подбирают корковую пробку. Затем полоску тонкой медной сетки сворачивают в плотный цилиндр длиной 4-5 см, свободно входящий в ту же пробирку, но заполняющий весь ее просвет.

Помещают в сухую пробирку 3 мл исследуемого спирта и 2 мл воды. Затем сильно накаливают свернутую сетку, держа ее тигельными щипцами в пламени горелки, при этом медь чернеет. Быстро вкладывают горячую сетку в пробирку со спиртом и тотчас же **неплотно** закрывают пробирку пробкой. Спирт бурно вскипает, появляется характерный запах альдегида, а медная сетка становится ярко-красной.

Когда бурное кипение спирта прекратится, вставляют пробку плотнее и охлаждают пробирку в стакане с холодной водой. Затем вынимают пробку, переливают жидкость в другую пробирку и добавляют к ней примерно равный объем воды, которой предварительно ополаскивают свернутую сетку в первой пробирке.

Получают водноспиртовой раствор ацетальдегида (из этилового спирта), который дает все характерные для альдегидов реакции (см. опыты 3,

4). Применяя такой раствор для последующих опытов, полезно в параллельных пробах убедиться, что исходный спирт не дает этих реакций.

Опыт 3. Восстановление альдегидами соединений двухвалентной меди

Реактивы: формальдегид, ацетальдегид, полученный в опыте 2

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

Опыт 4. Восстановление альдегидами соединений серебра

Реактивы: формальдегид, ацетальдегид, полученный в опыте 2

Предварительно готовят аммиачный раствор окиси серебра, добавляя к 4-5 мл раствора нитрата серебра разбавленный водный аммиак по каплям до растворения первоначально образующегося осадка.

Раствор альдегида наливают (по 1 мл) в две пробирки и добавляют в каждую пробирку по 1 мл свежеприготовленного аммиачного раствора окиси серебра. В одну из пробирок добавляют еще 2-3 капли разбавленного раствора щелочи. Встряхнув пробирки, ставят их в штатив.

Отмечают, в какой пробирке изменение наблюдается раньше. Если серебро не выделяется, то нагревают пробирки с жидкостью несколько минут на водяной бане до 50-60°C.

Чтобы получить осадок серебра в виде зеркального слоя на стенках пробирки, перед проведением опыта следует тщательно вымыть пробирку горячим раствором щелочи и затем ополоснуть дистиллированной водой.

По окончании работы с аммиачным раствором окиси серебра необходимо сразу же вымыть посуду, находившуюся в работе, а образовавшиеся осадки и налеты на стенках растворить в разбавленной азотной кислоте.

Опыт 5. Образование ацетона

Реактивы: ацетат кальция (безводный, в порошке)

Для получения безводного ацетата кальция кристаллическую соль $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обезвоживают нагреванием до 120-130°C, после чего измельчают.

Опыт следует проводить в вытяжном шкафу!

В пробирку помещают 4-5 г сухого ацетата кальция, присоединяют отводную трубку и укрепляют пробирку в лапке штатива **почти**

горизонтально так, чтобы дно пробирки было несколько выше, чем ее отверстие. Легким постукиванием достигают образования канала над слоем соли в пробирке. Отводную трубку погружают почти до дна в пробирку-приемник с 2 мл холодной воды, помещенную в стаканчик с водой.

Пробирку с ацетатом кальция нагревают пламенем горелки сначала осторожно, затем сильнее и, наконец, до красного каления; соль при этом частично обугливается и чернеет. Летучие продукты разложения соли переходят в приемник и первоначальный объем жидкости в нем увеличивается примерно вдвое, после чего прекращают нагревание, и сразу же разбирают прибор.

Отгон имеет резкий запах, желтую окраску и дает для ацетона характерную иодоформную реакцию. Если отгон мутный (от частичек смолистых примесей), то фильтруют через маленький складчатый фильтр, предварительно смоченный водой.

После полного остывания реакционной пробирки к ее содержимому добавляют 2-3 мл разбавленной соляной кислоты. Наблюдается обильное выделение двуокиси углерода. При подкислении исходного ацетата кальция газ не выделяется.

Опыт 6. Получение оксима ацетона

Реактивы: ацетон (чистый), гидроксилamina гидро-хлорид, карбонат натрия (безводный, в порошке)

В широкую пробирку наливают 7 мл воды и растворяют в ней 2 г солянокислого гидроксилamina и 1,5 г безводной соды, при этом выделяется много двуокиси углерода. Полученный раствор хорошо охлаждают (лучше в ледяной воде) и при встряхивании добавляют к нему 1,5 мл ацетона. Наблюдается разогревание смеси и снова обильное выделение пузырьков углекислого газа; одновременно из раствора выпадают легкие белые кристаллы оксима ацетона, имеющие своеобразный запах. Смесь охлаждают еще несколько минут, после чего отсасывают и отжимают кристаллы в маленькой воронке с вкладышем, промывают их 2-3 каплями холодного спирта и сушат между листами фильтровальной бумаги. Выход - 1 г.

Опыт 7. Взаимодействие ацетона с сульфитом натрия

Реактивы: ацетон (чистый), сульфит натрия (сухое вещество), серная кислота (0,1-0,2 н)

0,1 г твердого сульфита натрия растворить в минимальном количестве воды и добавить 1 каплю раствора фенолфталеина; если появляется розовая

окраска, то ее уничтожают, осторожно добавляя несколько капель (без избытка) разбавленной кислоты.

В другую пробирку помещают 1 мл воды и 1 каплю раствора фенолфталеина. Затем вносят в обе пробирки по 1-2 капли ацетона. Интенсивное покраснение жидкости, т.е. появление гидроксильных ионов, наблюдается лишь в смеси, содержащей сульфит натрия.

Опыт 8. Образование йодоформа из альдегидов и кетонов

Реактивы: ацетон (полученный в опыте 5), ацетальдегид (полученный в опытах 1, 2), формальдегид

Вместо растворов альдегидов и ацетона, полученных в предыдущих опытах, можно применять растворы 1-2 капель чистых веществ - ацетона, ацетальдегида, а также формалина - в 1-2 мл воды.

К 1-2 мл разбавленного водного раствора исследуемого вещества добавляют 1 мл раствора йода и затем несколько капель раствора щелочи до исчезновения окраски. В некоторых растворах немедленно и без нагревания образуется желтый осадок йодоформа с характерным запахом.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Цель работы: изучить физические и химические свойства карбоновых кислот; сравнить химическое поведение карбоновых и минеральных кислот.

Задание: исследовать химическую активность карбоновых кислот в реакциях замещения; установить взаимосвязь химического поведения карбоновых кислот и их электронного строения; сравнить кислотные свойства спиртов, одноосновных и многоосновных карбоновых кислот и минеральных кислот.

Реактивы и оборудование: муравьиная кислота, ледяная уксусная кислота, акриловая кислота, винная кислота, янтарная кислота, стеариновая кислота, щавелевая кислота, пропиловый спирт, раствор гидрокарбоната натрия, гидроксид натрия 10% раствор, пробирки, спиртовки, спички, держатели, штативы, предметные стекла, газоотводные трубки, индикаторная бумага, стеклянные палочки, пипетки, этиловый спирт, концентрированная серная кислота, насыщенный раствор хлорида натрия, диэтиловый эфир щавелевой кислоты, концентрированный раствор аммиака, дистиллированная вода.

Опыт 1. Растворимость в воде карбоновых кислот и их солей

Поместите в пробирки по несколько капель или кристалликов исследуемых кислот (муравьиной, уксусной, щавелевой, акриловой, винной, янтарной, стеариновой). Добавьте в каждую пробирку 1-2 мл воды и хорошо встряхните.

Для всех параллельных проб берите примерно одинаковые количества кислоты и воды. Если кислота не растворяется при обычной температуре, нагрейте смесь на пламени горелки.

Охладив нагретые смеси, отметьте, выделяются ли снова кристаллы кислоты, растворившиеся лишь при нагревании. Пробы, содержащие осадок малорастворимой кислоты, встряхните и добавьте по 2-3 капли разбавленного раствора щелочи.

Какие изменения происходят в каждой пробирке? Как они объясняются? Подтвердите это уравнениями реакций.

Опыт 2. Определение кислых свойств карбоновых кислот по индикатору.

Сравнение кислых свойств кислот и спиртов.

В три пробирки налейте по 0,5 мл воды. В первую пробирку добавьте 0,5 мл уксусной кислоты (*Осторожно! сильный запах, вызывает ожоги*), во вторую – несколько кристаллов щавелевой кислоты, в третью – 0,5 мл пропилового спирта. В каждой пробирке определите кислотность раствора с помощью индикаторной бумаги. Объясните причину наблюдаемых результатов, различие в кислых свойствах кислот и спиртов.

Опыт 3. Сравнение силы органических кислот и угольной кислоты

В каждую из трех пробирок из первого опыта добавьте несколько капель раствора гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$. Отметьте наблюдаемый эффект и объясните его. Приведите уравнения реакций.

Опыт 4. Получение сложных эфиров

В пробирку поместите 2 мл этилового спирта, 2 мл ледяной уксусной кислоты, 0,5 мл концентрированной серной кислоты (катализатор). Закройте пробирку газоотводной трубкой и закрепите пробирку в лапке штатива. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку-приемник под насыщенный раствор хлорида натрия. Медленно нагревайте пробирку над пламенем спиртовки до расслаивания жидкости в приемнике.

Приведите уравнения реакции, объясните роль серной кислоты как катализатора реакции этерификации.

Опыт 5. Получение амидов кислот из сложных эфиров

На предметное стекло поместите 2 капли диэтилового эфира щавелевой кислоты, добавьте 2 капли концентрированного раствора аммиака. Отметьте происходящие изменения, напишите уравнение реакции, учитывая, что в реакцию вступает одна сложноэфирная группа.

Опыт 6. Гидролиз жиров в водно-спиртовом растворе

В пробирку помещают немного твердого жира и 3 мл спиртового раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивают стеклянной палочкой, помещают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 4–5 мин до образования однородной жидкости. Реакцию можно считать законченной, если взятая стеклянной палочкой капля реакционной массы полностью растворится в 4–5 мл воды (на поверхности не образуются капельки жира) с образованием обильной пены при встряхивании.

После этого к полученной густой жидкости добавляют 3–4 мл насыщенного раствора хлорида натрия.

После расслоения жидкости смесь охлаждают и отделяют затвердевший кусочек мыла. Его используют для следующих опытов.

Вопросы и задания

1. Составьте уравнение гидролиза жира. Как доказать, что образуется мыло? Почему используется спиртовой раствор щелочи?
2. Зачем используется насыщенный раствор хлорида натрия? Какой вид мыла образуется?

Опыт 7. Выделение свободных жирных кислот из мыла и изучение их свойств

В пробирке смешивают 0,5 мл насыщенного раствора мыла с 2 каплями раствора серной кислоты и полученную смесь нагревают в пламени спиртовки.

К полученной смеси приливают 2–3 капли бромной воды и встряхивают пробирку.

В две пробирки наливают по 0,5 мл раствора мыла и добавляют по 2–3 капли в одну пробирку – раствор хлорида кальция, в другую – раствор нитрата (ацетата) свинца.

К 0,5 мл раствора мыла приливают 2 мл раствора сульфата меди (II). Раствор с голубым осадком нагревают до кипения.

Вопросы и задания

1. Что образуется при добавлении растворов солей кальция и свинца к раствору мыла? Напишите уравнения образования нерастворимых солей жирных кислот и назовите их.
2. Что образуется при взаимодействии мыла с сульфатом меди (II)? Напишите уравнение реакции.
3. Укажите тип протекаемых реакций.

Опыт 9. Эмульгирующее действие мыла

Вносят в пробирку каплю растительного масла, 5 капель дистиллированной воды и энергично встряхивают. Образуется эмульсия – мутная жидкость, где во взвешенном состоянии находятся мелкие капельки масла.

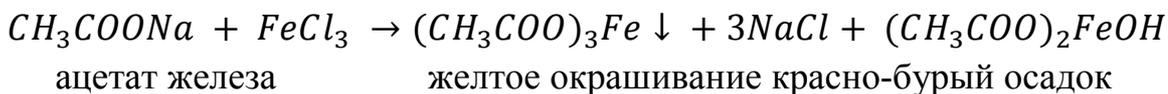
К эмульсии добавляют 5 капель раствора мыла и снова энергично встряхивают.

Опыт 17. Открытие уксусной кислоты. Получение комплексной железной соли и разложение ее при кипячении

Реактивы и оборудование: ацетат натрия (CH_3COONa), вода, 0,1 раствор хлорида железа ($FeCl_3$), 1 пробирка, водяная баня, электроплитка.

Выполнение опыта: в пробирку внесите 1 лопатку ацетата натрия, добавьте 10 капель воды и 2 капли раствора хлорида железа. Нагрейте пробирку.

Ход реакции:



Фактически ацетат железа частично гидролизуеться с образованием комплексного соединения, имеющего гораздо более сложное строение. При нагревании немедленно происходит гидролиз железной соли. Выделяется краснобурый осадок нерастворимого в воде основного ацетата железа

Получающийся над ним раствор, не содержащий ионов железа, становится бесцветным.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства сложных эфиров.

Задание: получить сложные эфиры и охарактеризовать их физические свойства; исследовать их химическую активность в реакциях гидролиза; установить взаимосвязь химического поведения сложных эфиров и

электронного строения; сравнить особенности химического поведения простых и сложных эфиров.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, конц. серная кислота, конц. соляная кислота, 10% раствор гидроксида натрия, 30% раствор гидроксида натрия, насыщ. Раствор хлорида натрия, ледяная уксусная кислота, изоамиловый спирт, 2% раствор сульфата меди, растительное масло, индикатор Конго, дистиллированная вода, лед, пробирки, пинцеты, спиртовки, спички, держатели, водяная баня, обратные холодильники, широкие пробирки, газоотводные трубки, бумажные фильтры, стеклянные палочки, фарфоровые чашечки, пипетки

Опыт 1. Получение этилацетата

Катализаторами реакции этерификации служат минеральные кислоты.

Для выяснения роли минеральных кислот реакцию этерификации проводят в двух вариантах – с катализатором и без него.

В сухую пробирку налейте 2 мл этилового спирта, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 1 каплю концентрированной серной кислоты. В другую сухую пробирку к аналогичной смеси серную кислоту (катализатор) не добавляйте. Обе пробирки закройте пробками с обратными холодильниками. Смеси в обеих пробирках встряхните и нагревайте 8-10 минут на водяной бане при температуре 65-70 °С (реакционная смесь не должна кипеть). Затем обе пробирки охладите. Для выделения этилацетата из раствора к содержимому обеих пробирок добавьте по 3 мл насыщенного раствора хлорида натрия. Этилацетат всплывает в виде бесцветной жидкости с приятным запахом.

В одинаковых ли количествах образуется этилацетат в обеих пробирках?

Напишите уравнение реакции образования этилацетата и рассмотрите механизм реакции этерификации. В чем заключается роль минеральной кислоты? Почему при добавлении избытка минеральной кислоты сложный эфир органической кислоты не образуется?

Опыт 2. Получение изоамилацетата (грушевой эссенции)

В сухую пробирку налейте 1 мл изоамилового спирта, 1 мл ледяной уксусной кислоты, 1 каплю концентрированной серной кислоты. Пробирку соедините с обратным холодильником. Реакционную смесь нагревайте в кипящей водяной бане 8-10 минут, затем охладите и вылейте в пробирку с холодной водой. Изоамилацетат всплывает. Обратите внимание на его запах

(осторожно, пары вызывают раздражение дыхательных путей). Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Гидролиз сложных эфиров (омыление жиров)

В широкую пробирку поместите 3 мл растительного масла, 3 мл этилового спирта, 3 мл 30%-го раствора гидроксида натрия, перемешайте стеклянной палочкой. Нагрейте пробирку на водяной бане до начала кипения. Смесь быстро становится однородной и через 5 минут омыление полностью заканчивается. К реакционной смеси добавьте при перемешивании горячий насыщенный раствор хлорида натрия. Жидкость мутнеет и на ее поверхности выделяется слой мыла. Раствором соли заполните почти всю пробирку, чтобы слой мыла поднялся до ее отверстия. Дайте смеси отстояться несколько минут на водяной бане, затем погрузите пробирку почти до краев в стакан с холодной водой.

Верхний слой (мыло) при этом твердеет.

После извлечения мыла к оставшемуся водному раствору добавьте концентрированную кислоту по каплям до нейтрализации по Конго и профильтруйте жидкость через маленький складчатый фильтр, предварительно смоченный водой. Фильтрат выпарьте в чашечке до консистенции сиропа и испытайте его на присутствие глицерина. Напишите уравнения реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4.

АМИНЫ ЖИРНОГО РЯДА

Цель работы: изучить некоторые физические и химические свойства алифатических и ароматических аминов. Отметить их характерные свойства. Получить метиламин, анилин, диазосоединения и оценить область их применения.

Реактивы и оборудование: ацетамид, диэтиламин, триэтилмин, N,N-диметиланилин, хлороформ, нитробензол, свежеперегнанный анилин, β-нафтол, спиртовой раствор иодметана; концентрированная соляная кислота, 10 %-ный раствор серной кислоты; 2 М и 40 %-ный растворы гидроксида натрия, 15 %-ный спиртовой раствор гидроксида натрия; концентрированный раствор гексацианоферрата (II) калия, хромовая смесь, олово, 20 %-ный раствор нитрита натрия, 3 %-ные растворы хлорида железа (III) и сульфата меди (II), бромная вода; универсальная индикаторная бумага, иодкрахмальная бумага; лед, дистиллированная вода, набор пробирок,

пробка с газоотводной трубкой, стеклянная палочка, спиртовка, водяная баня, плитка.

Опыт 1. Получение метиламина из ацетамида

В пробирку помещают на кончике шпателя ацетамид и 0,5 мл бромной воды (*опыт проводят в вытяжном шкафу!*). После охлаждения водой к смеси приливают по каплям концентрированный раствор гидроксида натрия до обесцвечивания брома и добавляют еще 2–3 капли разбавленного раствора щелочи. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, помещенной в охлаждаемую льдом пробирку с водой. Нагревают содержимое на пламени спиртовки. Отмечают запах.

К отверстию газоотводной трубки подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой.

Раствор метиламина сохраняют для следующего опыта.

Отметьте растворимость метиламина и взаимодействие с соляной кислотой. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 2. Изучение свойств алифатических аминов

А) Среда водных растворов. С помощью универсальной индикаторной бумаги проверяют реакцию среды в полученном в опыте 1 водном растворе метиламина. На другие полоски бумаги, также смоченные водой, капают каплю диэтиламина и аммиака.

Б) Реакция диэтиламина с соляной кислотой. В пробирку помещают 2 капли диэтиламина и прибавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты.

В) Изонитрильная проба. К 1–2 каплям метиламина прибавляют 1 мл 15 %-ного спиртового раствора NaOH и 2–3 капли хлороформа. Быстро нагревают до кипения. Отмечают сильный неприятный запах изонитрила (*нюхать осторожно!*). Аналогично проводят опыт с диэтиламином.

Г) Реакция с сульфатом меди (II). В одну пробирку помещают 2 капли водного раствора метиламина, в другую – 2 капли диэтиламина. В каждую добавляют по 2 капли раствора сульфата меди (II). К выпавшим осадкам по каплям добавляют избыток соответствующих аминов.

Д) Реакция с хлоридом железа (III). В две пробирки помещают по 3 капли водных растворов метиламина и диэтиламина. В каждую добавляют по несколько капель раствора хлорида железа (III).

Е) Реакция диазотирования. В две пробирки помещают по 3 капли водных растворов метиламина и диэтиламина и приливают по 1 мл

концентрированной соляной кислоты, а затем при охлаждении добавляют 3 капли охлажденного раствора нитрита натрия (*тяга!*).

Сравните значения рН для аминов и аммиака. Опишите наблюдаемые явления и приведите соответствующие уравнения реакций. Отметьте различия в реакциях первичных и вторичных алифатических аминов.

Опыт 3. Реакция первичного амина с азотистой кислотой.

В пробирку с раствором амина (1 мл) добавьте несколько капель раствора нитрита натрия и несколько капель соляной кислоты (2 Н). Наблюдайте выделение пузырьков молекулярного азота и образование спирта.

Напишите схему реакции первичного амина с азотистой кислотой.

Опыт 4. Качественные реакции третичных аминов

А) Реакция с азотистой кислотой. В пробирку помещают 1–2 капли N,N-диметиланилина и двойной объем концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают на льду и прибавляют двойной объем (3–6 капель) охлажденного раствора нитрита натрия. Смесь закрывают пробкой и сильно встряхивают. В пробирку добавляют 5 %-ный раствор карбоната натрия до изменения окраски раствора, а затем приливают 0,5 мл диэтилового эфира и встряхивают.

Б) Реакция с гексацаноферратом (II) калия. К 2 каплям триэтиламина приливают 2 мл дистиллированной воды, смесь тщательно встряхивают. Затем добавляют 1–2 мл концентрированного раствора желтой кровяной соли и несколько капель концентрированной соляной кислоты.

В) Реакция с иодметаном. К 2 каплям триэтиламина прибавляют по каплям спиртовой раствор иодистого метила.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Опыт 1. Определение строения аминов.

В три пробирки внесите по капле или по несколько кристалликов испытуемых аминов (анилин, дифениламин, диметиланилин), две капли соляной кислоты и три капли раствора нитрита натрия ($NaNO_2$). Слегка встряхивая, перемешайте содержимое пробирок и добавьте в каждую по 1 капле щелочного раствора α -нафтола. Появление окраски доказывает, что в данной пробирке находится первичный амин.

Содержимое двух пробирок, в которых не появилась окраска, подщелачивают, добавляя по 4 капли раствора щелочи.

Появление зеленой окраски свидетельствует о том, что данный амин является третичным жирно-ароматическим амином, который в этих условиях дает пара-нитрозамин.

Напишите уравнения протекающих реакций.

Опыт 2. Основные свойства аминов.

А) Взаимодействие аминов с водой.

В две пробирки поместите по 10 капель воды и по одной капле фенолфталеина. В одну из пробирок прибавьте каплю анилина, в другую – каплю раствора аммиака.

Отметьте происходящие изменения. Объясните наблюдаемые различия.

Б) Образование солей аминов.

В две пробирки поместите по 1 капле анилина. В первую прибавьте 3 капли концентрированной соляной кислоты, во вторую – 3 капли серной кислоты. Добавьте в каждую пробирку по 5 мл воды и перемешайте стеклянной палочкой. Какая соль растворяется лучше? Напишите уравнения реакций образования солей.

Опыт 3. Бромирование анилина.

В пробирке смешайте одну каплю анилина с 5-6 каплями воды и прибавьте по каплям бромную воду до образования белого осадка триброманилина.

Напишите реакцию бромирования анилина. Объясните, почему анилин, в отличие от бензола, может взаимодействовать с бромом при обычных условиях.

Опыт 4. Окисление анилина.

К одному миллилитру анилиновой воды добавьте 2-3 капли насыщенного раствора бихромата калия и 0,5 мл разбавленной серной кислоты. Отметьте изменение окраски раствора. Продукт глубокого окисления анилина бихроматом калия – черный анилин – очень стоек к кислотам и щелочам и часто применяется для крашения тканей.

Напишите уравнение реакции окисления анилина.

Опыт 5. Приготовление соли диазония.

В фарфоровом стаканчике размешайте 2 мл анилина с 30 г льда. Затем при интенсивном перемешивании по каплям внесите 2 мл

концентрированной серной кислоты. К образовавшемуся раствору соли анилина при энергичном перемешивании прибавьте по каплям 10 мл 14%-ного раствора нитрита натрия ($NaNO_2$). Образуется раствор соли диазония, который следует сохранить для последующих опытов.

Так как соли диазония неустойчивы, температура во время реакции не должна подниматься выше 0°C . Поэтому надо следить, чтобы в стаканчике всегда были кусочки льда.

Напишите уравнения протекающих реакций.

Опыт 6. Отношение солей диазония к нагреванию.

2-3 мл полученного в опыте 5 раствора сульфата фенилдиазония осторожно подогрейте в пробирке. Отметьте наблюдаемые изменения. Напишите уравнение протекающей реакции.

Опыт 7. Реакции сочетания солей диазония с аминами и фенолами.

А) 1-2 капли анилина растворите в пробирке в нескольких каплях концентрированной уксусной кислоты. Затем в эту же пробирку добавьте 1-2 мл ранее полученной соли диазония.

Образуется азокраситель.

Напишите уравнение протекающей реакции азосочетания.

Б) К 1-2 мл щелочного раствора α -нафтола добавьте 1-2 мл раствора сульфата фенилдиазония, полученного в опыте 5.

Отметьте наблюдаемые изменения и напишите уравнение протекающей реакции.

В) Ледяное крашение.

В щелочной раствор α -нафтола погрузите на несколько минут полоску белой ткани. В отдельную пробирку или стаканчик налейте 5-10 мл раствора соли диазония, полученного в опыте 5. Туда же добавьте 1-2 кусочка льда и 1-2 мл раствора ацетата натрия. Пропитанную щелочным раствором α -нафтола ткань слегка отожмите и затем погрузите в подготовленный раствор соли диазония. Ткань окрашивается образующимся на ней азокрасителем. Окрашенную ткань хорошо промойте и высушите. Полученный образец приложите к отчету.

Напишите уравнение реакции образования красителя. Объясните, зачем в процессе крашения используется лед.

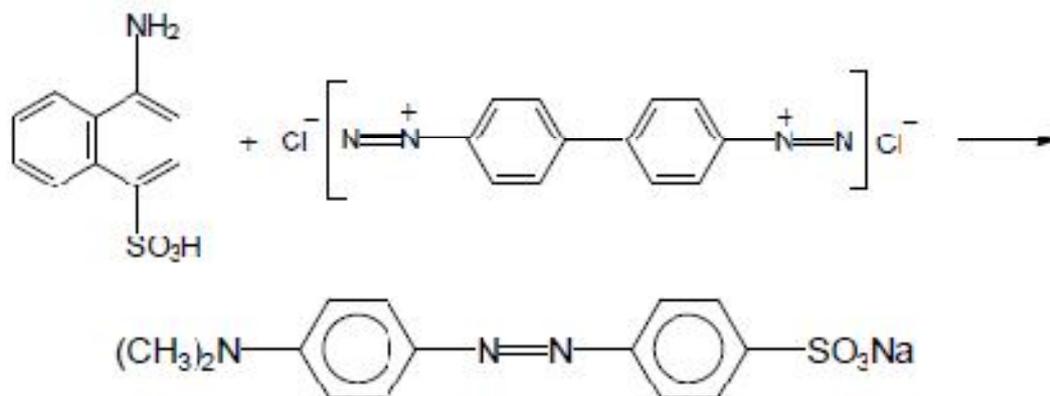
Г) Субстантивное крашение.

В стакан налейте 30 мл раствора Конго красного, погрузите в него полоску хлопчатобумажной ткани и нагрейте раствор до кипения. После кипячения ткань, окрасившуюся в красный цвет, промойте холодной водой.

Конго красный меняет свой цвет в зависимости от реакции среды. На этом свойстве основано применение красителя конго в качестве индикатора.

Окрашенную полоску ткани опустите в стакан с разбавленной серной кислотой. Что происходит?

Затем ткань перенесите в раствор соды (10%). Отметьте наблюдаемые изменения окраски. Объясните, как и почему изменилась реакция среды и, как следствие этого, окраска ткани. Допишите реакцию получения красителя конго красного из нафтионовой кислоты и диазосоединения бензидина:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. ГИДРОКСИ- И КЕТОКИСЛОТЫ

Цель работы: провести качественные реакции на гидрокси- и кетокислоты, изучить кето-енольную таутомерию на примере ацетоуксусного эфира. Доказать с помощью качественных реакций наличие углеводов, а также строение альдоз и кетоз. Изучить кислотный гидролиз ди- и полисахаридов.

Реактивы и оборудование: молочная кислота и ее 5 %-ный раствор, фуксинсернистая кислота; 1 М раствор винной кислоты, 35 %-ный раствор сегнетовой соли, ледяная уксусная кислота, ацетоуксусный эфир, концентрированные и 1 %-ные растворы глюкозы, арабинозы, фруктозы, лактозы, сахарозы и крахмала, солянокислый фенилгидразин, ацетат натрия, α -нафтол, резорцин, анилин; концентрированная и 10 %-ный раствор соляной кислоты, концентрированная, 10 и 30 %-ные растворы серной кислоты; 2 М раствор гидроксида калия, 10 и 15 %-ные растворы гидроксида натрия, концентрированный и 10 %-ный растворы аммиака; 1 %-ный раствор хлорида железа (III), 10 %-ные растворы карбоната натрия и перманганата калия, 2 %-ный раствор нитропруссид натрия, бромная вода (насыщенный раствор), 1 %-ный раствор нитрата серебра, реактив Фелинга, 5 %-ные растворы хлорида кальция и сульфата меди (II), раствор иода в иодиде калия;

лакмусовая бумага, универсальная индикаторная бумага; лед, вата (или фильтровальная бумага); дистиллированная вода, набор пробирок, кипятильники, пробка с изогнутой газоотводной трубкой, стакан (100 мл); фильтровальная бумага, воронка, фарфоровая ступка с пестиком, асбестовая сетка, спиртовка, плитка.

Опыт 1. Некоторые свойства молочной кислоты

В две пробирки вносят по 2–3 капли раствора хлорида железа (III) и по 1 мл дистиллированной воды. В одну пробирку добавляют 1 каплю молочной кислоты. Вторая пробирка служит для контроля.

В пробирку помещают кипятильники и наливают 1 мл молочной кислоты и 3 мл 30 %-ного раствора серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с изогнутой трубкой, конец которой погружают в пробирку с фуксинсернистой кислотой, охлаждаемую в стакане со льдом. Реакционную смесь нагревают до кипения.

Напишите уравнения реакций. Сравните образование лактата и ацетата железа (III), разложение серной кислотой молочную и щавелевую кислоты.

Опыт 2. Некоторые свойства винной кислоты

К 3 мл 1 М раствора винной кислоты приливают 1,5 мл 2 М раствора КОН. При встряхивании выпадает осадок. Если осадок не выпадает, необходимо потереть стеклянной палочкой по стенке пробирки. Добавляют избыток раствора щелочи.

В пробирку наливают 1 мл 5 %-ного раствора винной кислоты и нейтрализуют ее, добавляя по каплям 10 %-ный раствор аммиака (контроль по лакмусовой бумаге). Затем в пробирку приливают по каплям раствор хлорида кальция.

К 3 мл раствора сегнетовой соли (тарtrat натрия–калия) приливают 3 мл 15 %-ного раствора гидроксида натрия. Полученный раствор хорошо перемешивают и по каплям, энергично встряхивая, добавляют раствор сульфата меди (II).

Образовавшуюся жидкость сохраняют для опыта 8.

Напишите уравнения реакций. В качестве чего используется винная кислота? Как еще называют гидротартрат калия? Сравните образование калиевых солей винной и щавелевой кислот.

Опыт 3. Получение пировиноградной кислоты окислением молочной кислоты

В пробирку наливают 0,5 мл раствора молочной кислоты, которую нейтрализуют, прибавляя по каплям 10 %-ный раствор карбоната натрия (контроль pH среды осуществляют по универсальной индикаторной бумаге). Затем добавляют 2–3 мл раствора перманганата калия. Содержимое пробирки тщательно взбалтывают и доводят до кипения на пламени спиртовки.

Полученный раствор фильтруют. Для обнаружения пировиноградной кислоты проводят качественную реакцию на кетогруппу. Для этого к фильтрату приливают 1 мл раствора нитропруссид натрия и 1 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия. При добавлении нескольких капель концентрированной уксусной кислоты раствор изменяет свой цвет.

Напишите соответствующие уравнения реакций. Отметьте наблюдаемые явления.

Опыт 4. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира

В пробирку вносят 1–2 капли ацетоуксусного эфира и приливают 2 мл дистиллированной воды. Смесь энергично встряхивают и добавляют 2 капли раствора хлорида железа (III). Постепенно развивается окрашивание, свидетельствующее о наличии енольной группы, которая в свою очередь образует комплексное соединение с хлоридом железа (III).

Затем добавляют несколько капель бромной воды (до обесцвечивания) и дают постоять некоторое время (до появления окрашивания). Вновь добавляют несколько капель бромной воды. Операцию повторяют несколько раз.

Напишите уравнения реакций. Отметьте наблюдаемые явления. Почему при добавлении бромной воды окраска раствора исчезает, затем вновь образуется? До какого момента это может продолжаться?

Опыт 5. Качественная реакция на углеводы с α -нафтолом (реакция Молиша)

В четыре пробирки наливают по 1 мл концентрированных растворов углеводов: в первую – арабинозы, во вторую – глюкозы, в третью – сахарозы, в четвертую – крахмала. В каждую пробирку добавляют по 2 капли 15 %-ного спиртового раствора α -нафтола, а затем осторожно по стенке при помощи пипетки приливают по 1 мл концентрированной серной кислоты. Через некоторое время отмечают цвет кольца на границе раздела двух слоев.

Отметьте наблюдения и напишите реакции образования фурфурола и гидроксиметилфурфурола и их реакции конденсации с α -нафтолом.

В общем **выводе** о работе ответьте на следующие вопросы:

1. В чем особенность свойств гидрокси- и кетокарбоновых кислот?

2. Каково практическое применение жидкости сегнетовой соли с гидроксидом меди (II)?

3. Почему ацетоуксусный эфир имеет большое практическое значение в препаративных синтезах?

4. Почему возникло название класса «углеводы»? На какие классы они делятся?

5. Какая реакция является качественной на пентозы и гексозы?

6. Какие функциональные группы входят в состав углеводов? Как это доказать? Почему происходит окисление гидроксидом меди (II) и гидроксидом диаминсеребра как альдоз (глюкозы), так и кетоз (фруктозы)?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7.

УГЛЕВОДЫ

Цель работы: изучить физические и химические свойства углеводов, как бифункциональных соединений; изучить качественные реакции.

Задание: доказать наличие в молекулах моносахаридов различных функциональных групп; сравнить свойства моносахаридов и свойства карбонильных соединений и многоатомных спиртов; исследовать химическую активность восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов в реакциях окисления и гидролиза; установить взаимосвязь химического поведения углеводов и строения; сравнить особенности химического поведения крахмала и целлюлозы.

Моносахариды.

Реактивы и оборудование: 1% раствор глюкозы, 1% раствор фруктозы, 10% раствор гидроксида натрия, 5 % раствор сульфат меди, конц. соляная кислота, резорцин, дистиллированная вода, пробирки, спиртовки, спички, держатели.

Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе

В пробирку поместите 2 мл раствора глюкозы и 1 мл раствора гидроксида натрия. К полученной смеси добавьте по каплям раствор сульфата меди и встряхните содержимое пробирки. Сначала образуется голубой студенистый осадок гидроксида меди (II), который при встряхивании растворяется, получается синий прозрачный раствор комплексного глюконата меди. Объясните происходящие явления, напишите уравнения реакций, сделайте вывод. Полученный раствор оставьте для следующего опыта.

Опыт 2. Окисление глюкозы гидроксидом меди (II) в щелочной среде

К полученному в первом опыте раствору глюконата меди добавьте 3 мл воды (высота слоя жидкости должна быть 10 см). Содержимое пробирки нагрейте над пламенем спиртовки под наклоном так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась без нагревания (для контроля).

При осторожном нагревании до кипения нагретая часть синего раствора окрашивается в оранжевый цвет вследствие образования гидроксида меди (I). При продолжительном нагревании образуется красный осадок оксида меди (I).

Напишите уравнение реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту гидроксидом меди(II).

Опыт 3. Реакция Селиванова на кетозы

В пробирку поместите несколько кристалликов резорцина, добавьте 2 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл раствора фруктозы. Содержимое пробирки нагрейте до начала кипения. Жидкость окрашивается в красный цвет.

При нагревании с концентрированными минеральными кислотами молекулы гексоз постепенно расщепляются, образуя смесь различных продуктов. В числе других веществ они образуют оксиметилфурфурол, который конденсируется с резорцином, образуя окрашенное соединение. Эта реакция позволяет обнаружить в смеси сахаров наличие кетогексоз.

Олигосахариды

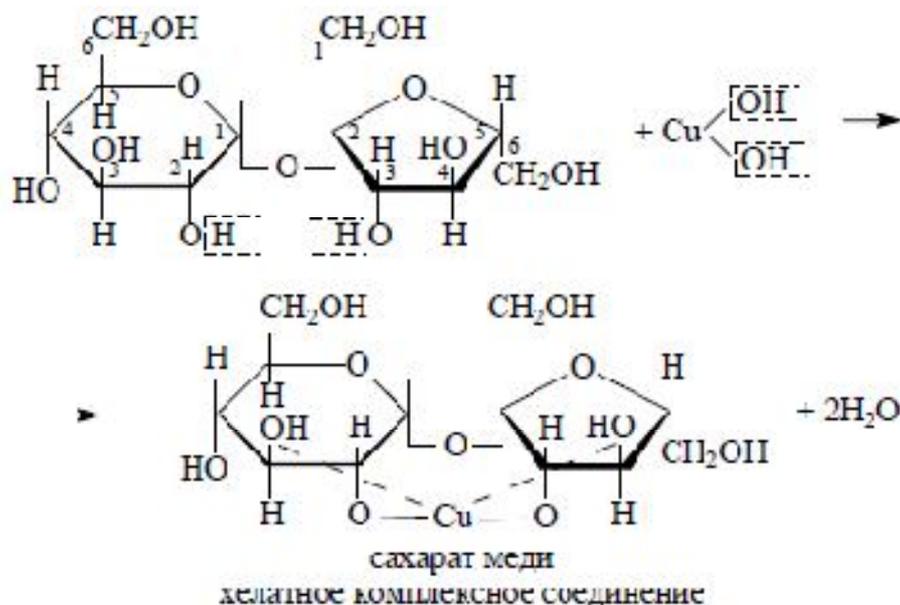
Реактивы и оборудование: 1% раствор сахарозы, 1% раствор лактозы, 10% раствор гидроксида натрия, 5% раствор сульфата меди, конц. соляная кислота, 10% раствор соляной кислоты, резорцин, дистиллированная вода, пробирки, спиртовки, спички, держатели

Опыт 4. Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы

В пробирку налейте 1 мл раствора сахарозы, 1 мл раствора щелочи и 2 мл воды. Добавьте по каплям раствор сульфата меди. Полученный раствор осторожно нагрейте до кипения, держа пробирку так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась холодной для контроля. Объясните причину, почему в этих условиях глюкоза окисляется, а сахароза не проявляет восстанавливающей способности.

Опыт 5. Доказательство наличия гидроксильных групп в сахарозе

В пробирку внесите 6 капель раствора гидроксида натрия и 2 капли раствора сульфата меди. К полученному раствору добавьте 2 капли раствора сахарозы. Вместо осадка гидроксида меди (II) получается раствор сахарата меди. Как он выглядит? Для каких соединений характерно растворение $\text{Cu}(\text{OH})_2$?



Опыт 6. Наличие восстанавливающей способности у лактозы

В пробирку налейте 1 мл раствора лактозы, 1 мл раствора гидроксида натрия и по каплям добавляйте раствор сульфата меди. Голубой студенистый осадок гидроксида меди (II) при встряхивании растворяется, образуя синий раствор, что служит доказательством наличия в растворе гидроксильных групп. В пробирку добавьте 2-5 мл воды и нагрейте верхнюю часть раствора до кипения.

Через несколько секунд в нагретой части пробирки появляется оранжевокрасное окрашивание. Из этого следует, что молочный сахар обладает восстанавливающей способностью (способен окисляться) в отличие от сахарозы.

Объясните причину изменений, напишите уравнения реакций, сделайте вывод.

Опыт 7. Гидролиз сахарозы

В пробирку налейте 2 мл раствора сахарозы, 1 мл раствора соляной кислоты. Осторожно нагрейте и немного покипятите. При этом происходит расщепление сахарозы на глюкозу и фруктозу. Для доказательства прошедшего гидролиза содержимое пробирки делят на две части: в одной

проводят пробу на глюкозу (см. опыт 2), в другой – пробу на фруктозу (опыт 3). Напишите уравнения реакций.

Полисахариды

Реактивы и оборудование: 1 % раствор крахмального клейстера, целлюлоза (фильтровальная бумага и вата), конц. серная кислота, 70 % раствор серной кислоты, 30 % раствор серной кислоты, 10 % раствор гидроксида натрия, пробирки, спиртовки, спички, держатели, стеклянные палочки, пипетки, 30% раствор гидроксид натрия, реактив Фелинга, реактив Швейцера $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, 10 % раствор соляной кислоты, конц. HCl, конц. азотная кислота, уксусный ангидрид, ледяная уксусная кислота, ацетон, дистиллированная вода, предметные стекла, водяная баня, фарфоровые чашки, стаканы, микроскоп

Опыт 8. Кислотный гидролиз крахмала

В пробирку налейте 2 мл крахмального клейстера и 1 мл 30 %-ной серной кислоты. Кипятите в течение 10 минут. Затем смесь нейтрализуйте щелочью.

Далее добавьте 1 мл фелинговой жидкости и нагрейте до кипения. Для сравнения подействуйте фелинговой жидкостью на негидролизированный крахмал.

Объясните разницу в поведении.

Опыт 9. Взаимодействие целлюлозы со щелочью

Налейте в одну пробирку 5 мл щелочи, в другую – 5 мл воды. Опустите в каждую пробирку одинаковые по длине и ширине полоски фильтровальной бумаги на 5 минут. Установите пробирки в штативе. В третью пробирку налейте 5 мл разбавленного раствора соляной кислоты. Выньте бумажную полоску из воды, отожмите ее на фильтровальной бумаге и оставьте сохнуть. Выньте бумажную полоску из раствора щелочи, промойте водой, соляной кислотой и снова водой, высушите. Высушенные полоски сравните по ширине, плотности и характеру поверхности (с помощью микроскопа). Объясните причину наблюдаемых изменений в мерсеризованной полоске бумаги.

Опыт 10. Растворение целлюлозы в аммиачном растворе гидроксида меди

В пробирку поместите маленький кусочек гигроскопической ваты (целлюлозы) и добавьте 2 мл медноаммиачного реактива Швейцера.

Содержимое пробирки перемешивайте стеклянной палочкой до полного растворения ваты. К полученному вязкому раствору прилейте 2 мл воды и перемешайте. Добавьте 2 мл концентрированной соляной кислоты. Выпадает белый студенистый осадок.

Отметьте характерные структурные изменения клетчатки.

Опыт 11. Растворение и гидролиз целлюлозы кислотами

В пробирку налейте 4 мл холодной 70%-ной серной кислоты и поместите в нее кусочек свернутой жгутом фильтровальной бумаги или ваты, перемешайте стеклянной палочкой. Волокна целлюлозы постепенно растворяются и полностью исчезают. Образуется густой бесцветный раствор. Пробирки с содержимым нагрейте в течение нескольких минут в горячей воде. С помощью пипетки 1 мл раствора гидролизованной целлюлозы поместите в отдельную пробирку, добавьте 2 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия и 1 мл реактива Фелинга. Встряхните содержимое пробирки и слегка нагрейте в пламени горелки.

Появляется желтое окрашивание, вызванное восстановлением двухвалентной меди с образованием гидроксида меди(I).

При нагревании кислотного раствора целлюлоза подвергается постепенному гидролизу с образованием все более простых полисахаридов. В конечном итоге из целлюлозы образуются целлобиоза и глюкоза, которые энергично восстанавливают соединения окисной меди в щелочной среде. Напишите уравнение реакции восстановления двухвалентной меди целлобиозой и глюкозой, содержащими свободные глюкозидные гидроксильные группы.

Опыт 12. Получение азотнокислых эфиров целлюлозы

В пробирку налейте 2 мл концентрированной азотной кислоты и осторожно при размешивании добавьте 4 мл концентрированной серной кислоты.

Разогревшуюся смесь несколько охладите и погрузите в него маленький кусочек ваты. Пробирку нагрейте на водяной бане при температуре 60-70 °С, осторожно помешивая содержимое стеклянной палочкой. Через 5 минут выньте образовавшийся нитрат целлюлозы – коллоксилин – палочкой, тщательно промойте холодной водой и высушите на фильтровальной бумаге, а затем в фарфоровой чашечке над кипящей водяной баней. Кусочек коллоксилиновой ваты поднесите к пламени горелки, она мгновенно вспыхивает.

Опыт 13. Получение и свойства триацетата целлюлозы

В пробирку поместите 2 мл уксусного ангидрида и 2 мл ледяной уксусной кислоты, 1 каплю концентрированной серной кислоты. В эту смесь внесите немного ваты, смоченную водой в течение 5 минут, хорошо отжатую и расщипанную. В приготовленную смесь вату вносите в несколько приемов, при этом смесь сильно разогревается, ее охлаждайте холодной водой. Когда разогревание окончится, пробирку поставьте в горячую воду и перемешайте содержимое до полного растворения клетчатки. Полученный раствор вылейте в стакан с 25 мл холодной воды. Выпавшие хлопья отожмите на фильтровальной бумаге, расщипите и подсушите над кипящей водяной баней.

Небольшое количество ацетата целлюлозы смешайте с 2 мл ацетона и осторожно нагрейте до слабого кипения при перемешивании. Полученный раствор слейте с осадка на стеклянную пластину и дайте ацетону испариться. Образовалась ли пленка? Проверьте ее на горючесть. Напишите уравнения реакций ацетилирования целлюлозы с образованием триацетата.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ И НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Получение нитрометана.

Реактивы и оборудование: монохлоруксусная кислота; гидрокарбонат натрия; азотистокислый натрий, стакан, круглодонная колба, пипетки, нисходящий воздушный холодильник.

В небольшом стаканчике отвешивают 5 г хлоруксусной кислоты и добавляют к ней 10 г снега или толченого льда. Ставят стаканчик в ледяную воду и понемногу всыпают в него 5 г порошка $NaHCO_3$, все время тщательно перемешивая вспенивающуюся смесь стеклянной палочкой. По окончании выделения двуокиси углерода добавляют к смеси раствор 10 г азотистокислого натрия в 6 мл воды, снова перемешивают и переливают всю жидкость из стаканчика в большую пробирку или в круглодонную колбочку; жидкость должна занимать не более половины ее объема. Добавив кипяtilьный камешек, укрепляют сосуд наклонно в держателе штатива, вставляют пробку с отводной трубкой и присоединяют к ней длинный нисходящий воздушный холодильник.

Приемником служит пробирка, охлаждаемая в воде.

Нагревают реакционную смесь пламенем горелки сначала осторожно, затем сильнее. Жидкость постепенно чернеет и сильно пенится от выделения двуокси углерода; отгоняется вода и тяжелое бесцветное масло. Отгонку заканчивают, когда в приемник начнет переходить вода без масла.

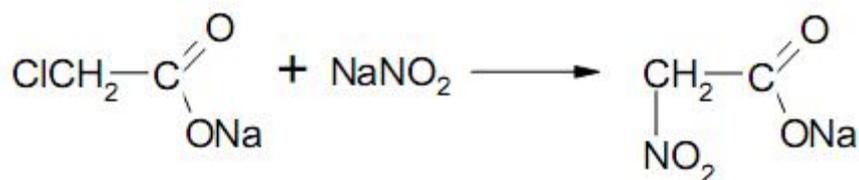
Отслоившийся нитрометан (плотность 1,14 г/см³) отделяют и используют для следующих опытов. Выход 1,5 г.

Для очистки продукт сушат хлористым кальцием и перегоняют.

При взаимодействии с гидрокарбонатом натрия на холоду хлоруксусная кислота нейтрализуется:

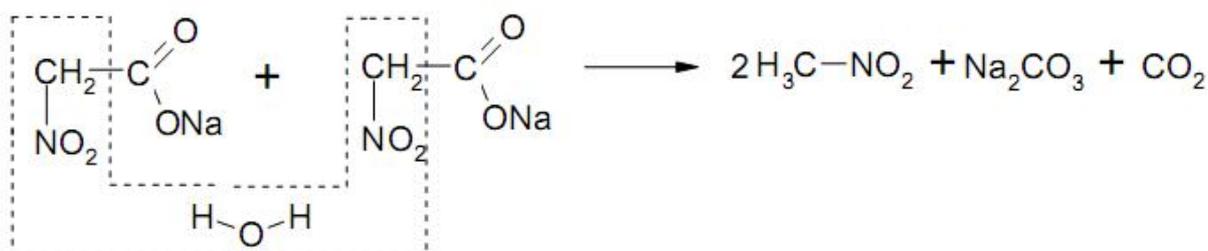


При этом необходимо охлаждение во избежание гидролиза - замещения хлора на гидроксильную группу с образованием гликолевой кислоты. Дальнейшее взаимодействие хлорацетата натрия с азотисто-кислым натрием при нагревании ведет к замене хлора на нитрогруппу, и получается соль нитроуксусной кислоты:



(В условиях опыта остаток азотистой кислоты ONO изомеризуется в нитрогруппу NO₂).

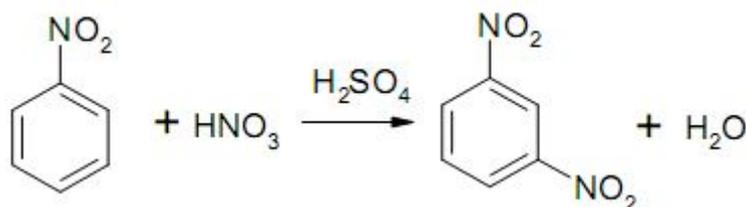
Соль нитроуксусной кислоты затем подвергается гидролизу и распадается с образованием нитрометана:



Одновременно происходит ряд других, более сложных превращений, вследствие чего выход нитрометана не превышает 30-40% от теоретического количества.

Опыт 2. Получение динитробензола.

Реактивы и оборудование: нитробензол, азотная кислота, серная кислота, этиловый спирт, круглодонная колба на 100 мл, стакан, пипетки, воздушный холодильник, термометр, водяная баня, пробирки.



В круглодонную колбу наливают 17 мл концентрированной серной кислоты.

Затем постепенно, при взбалтывании добавляют 12,5 мл концентрированной азотной кислоты. К полученной смеси добавляют по каплям 4,1 мл нитробензола и закрывают колбу пробкой с воздушным холодильником. Содержимое колбы при частом перемешивании нагревают 1 ч на водяной бане. После этого делают пробу на окончание реакции, для чего в пробирку с холодной водой помещают с помощью стеклянной палочки несколько капель реакционной массы. Она должна застыть в кристаллы м-динитробензола без примесей маслянистого нитробензола.

В случае наличия последнего смесь нагревают еще 15 минут.

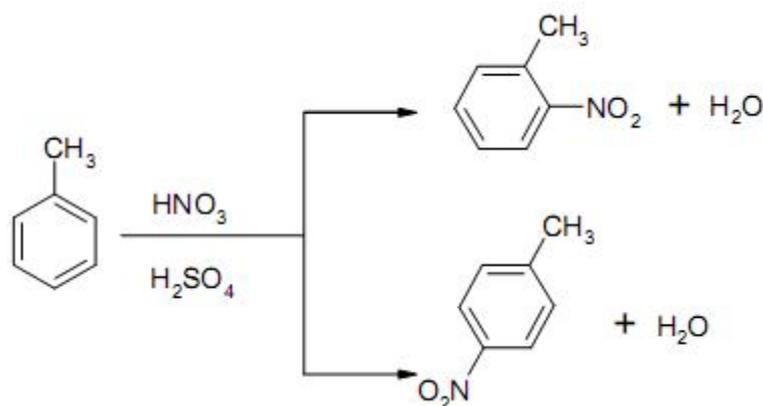
Охлажденную реакционную смесь выливают при перемешивании в стакан с холодной водой, отфильтровывают затвердевший м-динитробензол и промывают водой. Очищают м-динитробензол перекристаллизацией из этилового спирта.

Выход 5-6 г (75-90%), т. пл. 89,5°C.

м-Динитробензол растворяется в бензоле, эфире, ацетоне, спирте.

Опыт 3. Получение о- и п- нитротолуола

Реактивы и оборудование: толуол, азотная кислота, серная кислота, трехгорлая колба вместимостью 250 мл; капельная воронка; термометр; делительная воронка; холодильник воздушный; мешалка.



В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой, готовят нитрующую смесь, приливая порциями к 24,3 мл (34 г) азотной кислоты 25 мл серной кислоты и следя, чтобы температура не превышала 60°C.

При этой температуре добавляют по каплям 25 г (29 мл) толуола. Затем смесь перемешивают еще 30 мин, охлаждают до комнатной температуры и переносят содержимое колбы в делительную воронку. Нижний кислотный слой отделяют, а верхний, масляный слой несколько раз промывают водой и сушат прокаленным хлоридом кальция. Масло отделяют от хлорида кальция и в стаканчике или колбе охлаждают льдом. Через некоторое время выпавшие кристаллы п-нитротолуола отфильтровывают от масла.

Выход 23 г (60% от теоретического).

п-Нитротолуол - бледно-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 51-54°C, т. кип. 238°C; легко растворяется в этиловом спирте, эфире, ацетоне, бензоле, трудно - в воде. Для полной очистки его перегоняют, собирая фракцию 232-236°C.

Маслянистый маточник перегоняют из того же прибора, собирая фракцию с т. кип. 216-222°C. Полученная желтая жидкость состоит в основном из о-нитротолуола.

Выход 16,7 г (35% от теоретического).

Т. пл. - 9,5°C (α -форма), -3,8°C (β -форма); т. кип. 219-219,5°C (α -форма), 222-223 °C (β -форма). о-Нитротолуол очень хорошо растворим в большинстве органических растворителей (этаноле, эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе), трудно – в воде.

Опыт 4. Реакции нитрометана.

Реактивы и оборудование: нитрометан; едкий натр (0,1 н раствор); азотистокислый натрий, цинк (гранулированный); эфир, пробирки, лакмусовая бумага.

А) К нескольким каплям нитрометана добавляют воду по каплям при встряхивании до полного растворения. Проверяют реакцию раствора лакмусовыми бумажками, добавляют к нему каплю раствора фенолфталеина и затем, медленно, - 0,1 н щелочь по каплям до устойчивого покраснения жидкости.

К розовому раствору добавляют несколько капель раствора (хлорида железа (III)); при встряхивании с эфиром (1-2 мл) появившаяся интенсивная окраска переходит в эфирный слой.

Б) Смешивают несколько капель нитрометана, 1 мл воды и 2-3 капли концентрированного раствора щелочи. Полученную прозрачную жидкость охлаждают в воде или в снеге, прибавляют 0,5-1 мл раствора азотистокислого натрия и затем разбавленную серную кислоту по каплям до появления оранжевокрасного окрашивания и последующего его исчезновения. При добавлении щелочи снова появляется окрашивание.

В) Несколько капель нитрометана растворяют в 1-2 мл конц. щелочи; вносят 2-3 кусочка цинка и нагревают смесь. Отмечают появление характерного запаха и посинение поднесенной к отверстию пробирки влажной красной лакмусовой бумажки.

Нитрометан, как и все первичные и вторичные нитросоединения, является «псевдокислотой», т. е. обнаруживает таутомерию:

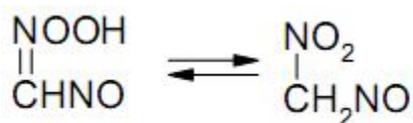


Изонитросоединение, имеющее группу -NOOH, является кислотой (ацинитросоединение). Щелочь, связывая эту кислоту, сдвигает равновесие в сторону образования изо-формы, и первые порции щелочи быстро исчезают, нейтрализуясь. При действии хлорного железа натриевая соль нитрометана $\text{CH}_2=\text{NOONa}$ переходит в комплексную железную соль, интенсивно окрашенную и, подобно роданиду железа, растворимую в эфире. Эта реакция, характерная для первичных и вторичных нитросоединений предложена в 1895 г. М. И. Коноваловым.

Под действием азотистой кислоты соль нитрометана переходит в интенсивно окрашенную соль метилнитроловой кислоты:



Свободная метилнитроловая кислота, как и нитрометан, способна к таутомерии и в нейтральных, и кислых растворах бесцветна:



В результате подщелачивания равновесие снова смещается в сторону образования окрашенной соли ациформы. Эта цветная реакция характерна только для первичных нитросоединений.

При восстановлении нитрометана в щелочном растворе в качестве конечного продукта получается свободный газообразный метиламин.

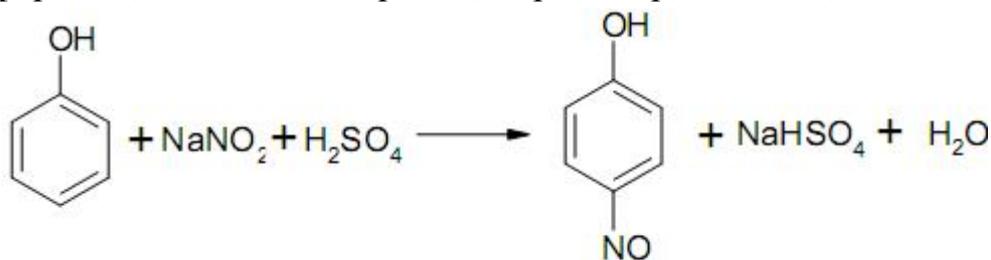
Опыт 5. Восстановление нитробензола.

Реактивы и оборудование: нитробензол, концентрированная соляная кислота, кусочек олова, бромная вода, пробирки, водяная баня.

В пробирку помещают 0,5 мл концентрированной соляной кислоты, 1 каплю нитробензола и кусочек олова. Бурно протекающая реакция ослабевает через 2-3 мин. Смесь нагревают на водяной бане до исчезновения запаха нитробензола (запах горького миндаля). Одну каплю полученного раствора переносят в другую пробирку, добавляют несколько капель бромной воды. Появление белой мути свидетельствует об образовании анилина.

Опыт 6. Получение п-нитрозофенола.

Реактивы и оборудование: фенол, нитрит натрия, серная кислота, стакан фарфоровый, капельная воронка, термометр, мешалка, водяная баня.



В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 45 мл воды, растворяют в ней 4,6 г нитрита натрия и прибавляют 5 г фенола, расплавленного в 15 мл воды. В эту смесь вводят 60 г измельченного льда и из капельной воронки в течение 1 ч по каплям прибавляют холодный раствор серной кислоты, полученный отдельным смешением 2 мл концентрированной кислоты с 7 мл воды. Прибавление ведут при энергичном перемешивании и наружном охлаждении реакционной массы льдом с солью, чтобы температура во время реакции была около 0°C. При этой температуре

содержимое перемешивают еще в течение 2 ч, после чего п-нитрозофенол отфильтровывают, промывают холодной водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге и высушивают при 50-60°C.

Выход 5,2 г (80%)

п-Нитрозофенол – бесцветные кристаллы с т. пл. 133 °С, легко растворятся в эфире, ацетоне, этаноле, трудно – в холодной воде.

Вопросы коллоквиума:

1. Какие продукты образуются при нитровании этана, пропана и изобутана? Напишите уравнения реакций. Какой из этих углеводородов нитруется легче и почему?

2. Как разделить с помощью реакции нитрозирования N-метиланилин и N,N-диметиланилин?

3. Приведите механизм нитрования бензола и толуола.

4. Восстановление ароматических нитросоединений в нейтральной, щелочной и кислой средах. Привести примеры.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

Цель работы: познакомиться с основными химическими свойствами аминокислот. Изучить качественные реакции на белок.

Реактивы и оборудование: 1%-ный раствор глицина; 0,2%-ный раствор метилового красного; оксид меди (II); 0,2 н раствор гидроксид натрия; 2 н раствор соляной кислоты; водный раствор белка; концентрированный раствор гидроксида натрия; азотная кислота ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$); кристаллический и 10%-ный раствор сульфата меди (II); ацетат натрия; 1%-ный раствор хлорида железа (III); 40%-ный раствор формальдегида; этанол; 10%-ный раствор ацетата свинца; белая шерсть, набор пробирок, спиртовка.

Опыт 1. Действие аминокислот на индикаторы.

В две пробирки поместите по 1 мл раствора аминокислоты и добавьте по 1 капле индикатора: метилового оранжевого и лакмуса. Определите кислотность – значение рН – водного раствора гликокола.

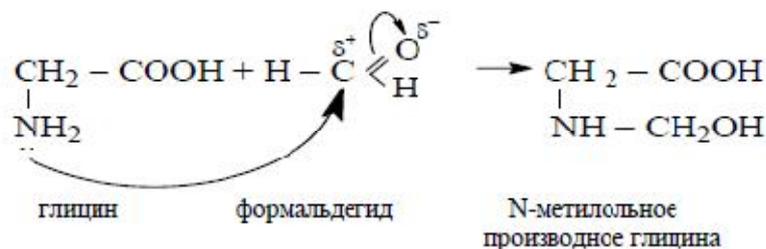
Напишите уравнение диссоциации аминокислоты в водном растворе.

Опыт 2. Образование комплексных солей меди (II)

В пробирку внесите 20 капель раствора глицина.

В пробирку внесите 10 капель раствора глицина и 1 каплю индикатора метиловый оранжевый. Добавьте 5 капель формальдегида.

Ход реакции:



Опыт 5. Свертывание белков

В четыре пробирки помещают по 0,5 мл раствора яичного белка.

Содержимое первой пробирки нагревают до кипения, охлаждают и растворяют в воде.

В остальные пробирки добавляют соответственно раствор формальдегида, этанол и уксусную кислоту.

Опыт 6. Реакция аминокислот с хлоридом железа (III)

К 1 мл раствора глицина добавляют 2 капли раствора хлорида железа (III).

Вопросы и задания

Что доказывает данная реакция? Напишите уравнение реакции.

Опыт 7. Осаждение белка солями тяжелых металлов

Берут две пробирки и помещают в них по 1 мл раствора яичного белка. В первую пробирку добавляют 1 каплю раствора сульфата меди (II), во вторую – 1 каплю раствора ацетата свинца.

Опыт 8. Биуретовая реакция на белки

В пробирку помещают 1 мл раствора яичного белка, 1 мл раствора гидроксида натрия и 1–2 капли раствора сульфата меди.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции биурета с гидроксидом меди (II). Наличие какого структурного фрагмента в молекуле необходимо для положительной биуретовой реакции?

2. Можно ли считать данную реакцию качественной на белок?

Опыт 9. Цветные реакции на аминокислоты.

А) Ксантопротеиновая реакция.

В пробирку налейте 1–2 мл раствора белка и прилейте 0,5 мл концентрированной азотной кислоты. Выпадает осадок свернувшегося белка (осадочная реакция). Содержимое пробирки нагрейте на спиртовке, не доводя до кипения.

Отметьте происходящие изменения. После охлаждения в пробирку добавьте по каплям 2н раствор NaOH до появления оранжевого окрашивания.

Эта реакция основана на образовании нитропроизводных ароматических аминокислот (фенилаланин, тирозин, триптофан). Нитропроизводные имеют желтую окраску в кислой среде и оранжевую – в нейтральной и щелочных средах (*ксантос* – по-гречески – желтый).

Б) Реакция на серосодержащие аминокислоты (реакция Фоля).

В пробирку налейте 1–2 мл раствора белка и прилейте 1 мл раствора гидроксида натрия NaOH. Полученную смесь прокипятите на спиртовке в течение 1–2 минут и прибавьте 5–8 капель раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$.

Опишите наблюдаемые явления.

В состав белков входят серосодержащие аминокислоты, например, цистеин $HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$. При щелочном гидролизе происходит отщепление сероводорода с образованием сульфида натрия Na_2S , который взаимодействует с ионом свинца, образуя осадок черного или буро-черного цвета.

Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфида натрия с ацетатом свинца.

Сделайте вывод об аминокислотном составе белков.

Вопросы и задания

1. Какие аминокислоты можно обнаружить с помощью данной реакции?

На примере соответствующей аминокислоты напишите реакцию ее взаимодействия с азотной кислотой.

2. Чем объясняется изменение окраски (какой?) после добавления раствора аммиака? Можно ли считать данную реакцию качественной на белки?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы: получить из растительного материала фурфурол. Познакомиться с основными свойствами фурфурола, пиридина и хинолина.

Реактивы и оборудование: древесные опилки, листья чая, концентрированная и разбавленная соляная кислота (1:1), свежеперегнанный фурфурол, пиридин, хинолин, анилин, ледяная уксусная кислота, насыщенный раствор пикриновой кислоты (свежеприготовленный), индиго, мочевая кислота, этанол; концентрированная азотная кислота; 10 и 40 %-ные растворы гидроксида натрия, концентрированный и 5 %-ный растворы аммиака; 1 %-ный раствор нитрата серебра, 3 %-ные растворы хлорида железа (III) и сульфата меди (II), 1 %-ный раствор перманганата калия, 5 %-ный раствор карбоната натрия, раствор гидросульфита натрия, раствор иода в иодиде калия, 30 %-ный раствор пероксида водорода; универсальная индикаторная бумага; дистиллированная вода, набор пробирок, стеклянная палочка, пробки с обратным холодильником и изогнутой газоотводной трубкой, штатив с лапками, предметное стекло, фильтровальная бумага, кусочки белой хлопчатобумажной ткани, пинцет, пипетка, водяная баня, спиртовка, электроплитка.

Опыт 1. Получение фурфурола и его свойства

Пробирку заполняют на 1/10 часть сухими древесинными опилками и добавляют разбавленную соляную кислоту (1:1) таким образом, чтобы они полностью покрылись и пропитались кислотой. Пробирку закрывают пробкой с обратным воздушным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане 10 мин. Затем холодильник меняют на пробку с изогнутой газоотводной трубкой, пробирку закрепляют в лапке штатива и нагревают на пламени спиртовки. Отгоняют в пустую пробирку-приемник 1–2 мл жидкости, которую используют для следующего опыта.

Напишите схему получения фурфурола. Отметьте растворимость фурфурола в воде.

Опыт 2. Свойства фурфурола

А) Реакция серебряного зеркала. Две капли раствора гидроксида диамминсеребра (I) помещают на предметное стекло и добавляют 1–2 капли полученного раствора фурфурола. При необходимости стекло нагревают.

Б) Реакция с анилином. На полоске фильтровальной бумаги смешивают каплю анилина с каплей уксусной кислоты и вносят в смесь каплю раствора фурфурола.

Опишите наблюдаемые явления и напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 3. Получение «белого» индиго и кубовое крашение

К нескольким крупинкам индиго добавляют несколько капель EtOH и растирают стеклянной палочкой, затем приливают 1–2 мл теплой дистиллированной воды и встряхивают. К полученной суспензии добавляют раствор гидросульфита натрия и несколько капель 40 %-ного раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь нагревают на небольшом пламени спиртовки. Раствор светлеет и становится желто-коричневым. Если цвет раствора грязно-зеленый, то необходимо добавить еще немного гидросульфита натрия.

Полоску белой хлопчатобумажной ткани смачивают водой, отжимают, а затем опускают в раствор «белого» индиго. Через несколько минут ткань вынимают, отжимают от избытка раствора и оставляют развешенной на воздухе.

Опишите наблюдаемые явления и напишите соответствующие окислительно-восстановительные уравнения реакций. Что означают термины «лейкосоединения» и «кубовое крашение»?

Опыт 4. Свойства пиридина

А) Растворимость в воде и основные свойства. В пробирку помещают 2 капли пиридина, 10 капель воды и при помощи пинцета вносят полоску универсальной индикаторной бумаги. Раствор пиридина используют для следующих опытов.

К капле пиридина осторожно прибавляют по каплям концентрированную соляную кислоту. Содержимое пробирки при этом разогревается. К полученному осадку приливают воду.

Б) Образование солей. В две пробирки наливают по 0,5 мл растворов хлорида железа (III) и сульфата меди (II) и добавляют по 1–2 капли раствора пиридина, полученного ранее. К образовавшимся осадкам добавляют еще по 1 капле раствора пиридина.

В) Образование пикрата пиридина. К 0,5 мл насыщенного раствора пикриновой кислоты приливают 3–4 капли раствора пиридина, содержимое пробирки встряхивают.

Г) Устойчивость к окислителям. В пробирку помещают по 1 капле растворов пиридина, перманганата калия и карбоната натрия. Содержимое пробирки тщательно встряхивают и нагревают в пламени спиртовки.

Отметьте растворимость пиридина и его солей в воде. Опишите наблюдаемые явления. Что происходит при добавлении избытка пиридина к образующимся гидроксидам? Где используется реакция с пикриновой кислотой? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 5. Свойства хинолина

А) Растворимость в воде и основные свойства. В пробирку помещают 1 каплю хинолина и 5 капель воды, смесь встряхивают. Полученную эмульсию отстаивают и при помощи пипетки переносят в другую пробирку для следующих опытов.

В пробирку помещают 2 капли раствора хинолина, 3–4 капли воды и по каплям (3–4 капли) до полного растворения хинолина приливают концентрированную соляную кислоту. Реакционная смесь при этом разогревается.

К солянокислому хинолину добавляют 2–3 капли 40 %-ного раствора гидроксида натрия.

Б) Взаимодействие с окислителями. В пробирку помещают по 1 капле растворов хинолина, перманганата калия и карбоната натрия. Содержимое пробирки нагревают в пламени спиртовки.

Отметьте растворимость хинолина в воде. Опишите наблюдаемые явления и напишите уравнения происходящих реакций.

Опыт 6. Мочевая кислота

Несколько кристаллов мочево́й кислоты растворяют в 1–2 мл воды. Смесь нагревают на пламени спиртовки.

После охлаждения пробирки в нее приливают 10 %-ный раствор гидроксида натрия до полного растворения мочево́й кислоты. Полученный щелочной раствор разливают на две пробирки, одну каплю оставляют для следующего опыта.

В первую пробирку по каплям добавляют разбавленную соляную кислоту. Во вторую вносят равный объем фелинговой жидкости. Содержимое пробирки нагревают на пламени спиртовки.

Какова растворимость мочево́й кислоты в воде? Отметьте основность мочево́й кислоты. Как называются ее соли? Какую форму имеют кристаллы мочево́й кислоты? Опишите наблюдаемые явления и напишите уравнения происходящих реакций.

Опыт 7. Качественная реакция на производные пурина (мурексидная проба)

Эта проба применяется для открытия производных пурина – мочево́й кислоты, кофеина, теобромина, теофилина и др.

На предметное стекло наносят 1 каплю щелочного раствора мочево́й кислоты (или несколько кристаллов) и 1 каплю концентрированной азотной

кислоты. Стекло осторожно подогревают в пламени спиртовки до полного испарения смеси и образования коричнево-оранжевого пятна аллоксантина.

После охлаждения стекла на него наносят 1 каплю концентрированного раствора аммиака. Образуется пленка пурпурно-красного цвета (мурексидная проба) вследствие получения пурпурата аммония – мурексида. Это название дано по сходству окраски с цветом античного пурпура, изготовлявшегося из моллюсков рода *Murex*.

Напишите уравнения происходящих реакций.

Опыт 8. Получение кофеина и качественные реакции на него

В фарфоровую чашку насыпают 0,5–1 г мелкорастертого сухого чая, накрывают ее воронкой с заткнутым ватным тампоном отверстием и нагревают на асбестовой сетке около 10 мин. Сначала на внутренней части воронки конденсируются капельки воды, а затем начинает возгоняться кофеин, белые тонкие кристаллы которого осаждаются на холодных стенках воронки. Нагревание прекращают и после полного охлаждения фарфоровой чашки кристаллы кофеина счищают со стенок воронки и растворяют в 1 мл воды.

На предметное стекло наносят 2 капли полученного раствора, причем они должны находиться на некотором расстоянии друг от друга. К первой капле сбоку добавляют 1 каплю раствора иода в иодиде калия, а ко второй – 1 каплю насыщенного раствора пикриновой кислоты. В обоих случаях образуются осадки в месте соприкосновения реактивов. Эти реактивы используют при судебно-медицинском исследовании, когда есть подозрение на отравление алкалоидами (хинин, никотин, кофеин и др.). В случае положительной реакции проводят ряд частных реакций на определенные алкалоиды.

Одну каплю ранее полученного раствора кофеина наносят на предметное стекло, добавляют 1 каплю разбавленной соляной кислоты. Смесь осторожно выпаривают досуха на пламени спиртовки. Стекло охлаждают и добавляют 1 каплю 30 %-ного раствора пероксида водорода и 1 каплю концентрированного раствора аммиака, затем стекло вновь нагревают до полного испарения воды. Пурпурно-красный цвет пятна указывает на наличие кофеина.

Предложите схемы реакций.

В общем **выводе** о работе дайте ответы на следующие вопросы:

1. Сравните растворимость в воде изучаемых гетероциклических соединений. От чего это зависит?
2. Почему пиридин и хинолин проявляют основные свойства? Сравните

их основность.

3. Оцените способность к окислению изучаемых гетероциклических соединений.

4. Дайте определение алкалоидам. Где они встречаются в природе и находят применение?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ САХАРА В РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Цель работы: с помощью рефрактометра ИРФ-454 Б2М определить содержание сахара и сухих веществ по сахарозе в напитках, плодах, ягодах (ГОСТ 28562–90).

Реактивы и материалы: напитки, содержащие сахарозу, фрукты, ягоды, этанол, дистиллированная вода.

Оборудование: центрифуга с набором пробирок, колба Бунзена, воронка Бюхнера, бумажные фильтры, фарфоровая ступка с пестиком, водяная баня, плитка, вата, рефрактометр ИРФ-454 Б2М, технические весы, пипетки, набор пробирок, стеклянная палочка, электроплитка.

1. Подготовка пробы продукта и рефрактометра к работе

Жидкие продукты, не содержащие большого количества взвешенных частиц, используют непосредственно для измерений.

Пюреобразные и жидкие продукты, содержащие большое количество взвешенных частиц, предварительно центрифугируют или фильтруют через бумажный фильтр (или через несколько слоев марли, или слой ваты). Первые порции фильтрата отбрасывают, а остальную часть используют для измерений.

Густые продукты с трудно отделимой жидкой фазой предварительно измельчают, берут навеску не менее 40 г и разбавляют дистиллированной водой (не более чем в два раза). Помещают в кипящую водяную баню и выдерживают не менее 15 мин. Затем смесь охлаждают, отфильтровывают как указано выше и взвешивают.

Темноокрашенные жидкие продукты разбавляют дистиллированной водой, определяют массу навески и смеси. Перед началом работы протирают призмы рефрактометра марлей или ватой, смоченной дистиллированной водой или этиловым спиртом, высушивают и проверяют юстировку рефрактометра в соответствии с требованиями.

2. Проведение измерений

Измерения проводят при интервале температур 10–40 °С, используя шкалу рефрактометра, градуированную в единицах массовой доли сахарозы. Во время измерений постоянно поддерживают температуру в пределах $\pm 0,5$ °С. При необходимости применяют систему термостатирования призм рефрактометра. Температуру измеряемого раствора доводят до значения, отличающегося от температуры призм рефрактометра не более чем на $\pm 2,0$ °С. Проводят два параллельных измерения. Показатель преломления прозрачных сред измеряют в проходящем свете, а окрашенных и мутных в отраженном.

3. Обработка результатов

Результаты измерений приводят к температуре 20 °С, для чего используют таблицу температурных поправок (см. таблицу).

Если продукт был разбавлен, то массовую долю растворимых сухих веществ в продукте (X) вычисляют по формуле

$$X = a \cdot \left[1 + \frac{100 \cdot m_1}{(100 - E) \cdot m_2} \right],$$

где a – значение массовой доли растворимых сухих веществ, полученное для разбавленного водой продукта, % (определяют по шкале рефрактометра с поправкой на температуру);

m_1 – масса добавленной воды, г;

E – массовая доля нерастворимых в воде сухих веществ в продукте, % ($E = 5,5$ % – для томатной пасты с массовой долей растворимых сухих веществ 25–30 %, $E = 5,0$ % – для сушеного винограда, $E = 1,8$ % – для джемов и повидла, $E = 0$ % – для темноокрашенных прозрачных жидких продуктов);

m_2 – масса навески продукта, г.

Результат измерений округляют до десятичного знака. За окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений двух проб, абсолютное расхождение между которыми должно составлять не более 0,5 % для жидких и пюреобразных светлоокрашенных продуктов и 1 % для густых и темноокрашенных продуктов, разбавленных водой ($P = 0,95$).

По окончании измерения **обязательно** очистить поверхность призм мягкой салфеткой, аккуратно (**без нажима**) удаляя основное количество жидкости с рабочих поверхностей призм и оправ. После этого призмы протирают ватой, смоченной спиртом, до тех пор, пока поверхность призм не

станет блестящей. Затем рефрактометрический блок оставляют на некоторое время открытым для просушки.

Таблица – Поправки к показателям рефрактометра, для которого юстировка нуля-пункта проводилась при температуре 20 °С

t, °С	Поправка к показаниям рефрактометра при значении массовой доли растворимых сухих веществ по сахарозе, %												
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
От показания рефрактометра следует вычесть:													
10	0,53	0,56	0,59	0,62	0,65	0,67	0,69	0,71	0,72	0,73	0,74	0,75	0,75
11	0,49	0,52	0,54	0,57	0,59	0,61	0,63	0,64	0,65	0,66	0,67	0,68	0,68
12	0,44	0,47	0,49	0,51	0,53	0,55	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60	0,60	0,61
13	0,40	0,41	0,43	0,45	0,47	0,48	0,50	0,51	0,52	0,52	0,53	0,53	0,53
14	0,34	0,36	0,38	0,39	0,40	0,42	0,43	0,44	0,44	0,45	0,45	0,46	0,46
15	0,29	0,31	0,32	0,33	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,38	0,38	0,38
16	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31
17	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
18	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
19	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
К показанию рефрактометра следует прибавить:													
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
22	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
23	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24
24	0,27	0,28	0,29	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32
25	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
26	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,46	0,47	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
27	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
28	0,58	0,59	0,60	0,61	0,62	0,63	0,64	0,64	0,64	0,65	0,65	0,64	0,64
29	0,66	0,67	0,68	0,69	0,70	0,71	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,72
30	0,74	0,75	0,77	0,78	0,79	0,80	0,81	0,81	0,81	0,82	0,81	0,81	0,81
31	0,83	0,84	0,85	0,87	0,88	0,89	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,89
32	0,91	0,93	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,97
33	1,00	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06	1,07	1,08	1,08	1,08	1,07	1,07	1,06
34	1,10	1,11	1,12	1,13	1,15	1,15	1,16	1,17	1,17	1,17	1,16	1,15	1,14
35	1,19	1,20	1,22	1,23	1,24	1,25	1,25	1,26	1,26	1,25	1,25	1,24	1,23
36	1,29	1,30	1,31	1,32	1,33	1,34	1,35	1,35	1,35	1,35	1,34	1,33	1,32
37	1,38	1,40	1,41	1,42	1,43	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,43	1,42	1,40
38	1,48	1,50	1,51	1,52	1,53	1,53	1,54	1,54	1,53	1,53	1,52	1,51	1,49
39	1,59	1,60	1,61	1,62	1,62	1,63	1,63	1,63	1,63	1,62	1,61	1,60	1,58
40	1,69	1,70	1,71	1,72	1,72	1,73	1,73	1,73	1,72	1,71	1,70	1,69	1,67

Лабораторные опыты, рекомендуемые в качестве самостоятельного задания

Опыт 1. Цветные реакции на моносахариды

А) **Реакция Селиванова на кетогексозы.** В пробирку помещают крупинку сухого резорцина, 2 капли концентрированной соляной кислоты и 1 мл раствора фруктозы. Жидкость осторожно нагревают до начала кипения (80 °С). Постепенно появляется окрашивание, цвет которого при стоянии изменяется.

Аналогично проводят данную реакцию с глюкозой, используя длительное кипячение.

Б) **Реакция на пентозы с анилином.** В сухую пробирку помещают несколько крупинок арабинозы, добавляют 1 мл раствора соляной кислоты (1:1) и 1 мл свежеперегнанного анилина. Реакционную смесь нагревают до кипения на пламени спиртовки. Через некоторое время отмечают появление интенсивного окрашивания раствора.

Что образуется при взаимодействии реактива Селиванова с фруктозой? Почему при длительном кипячении возможна слабая положительная реакция с глюкозой? Опишите наблюдения и составьте соответствующие уравнения реакций.

Опыт 2. Доказательство наличия вицинальных гидроксильных групп в моно- и дисахаридах

В пробирке смешивают 1 мл раствора глюкозы и 0,5 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия. Затем по каплям добавляют раствор сульфата меди (II). Содержимое пробирки взбалтывают.

Аналогичные опыты проводят с растворами фруктозы, сахарозы и лактозы.

Полученные растворы сахаратов меди оставляют для следующего опыта.

Опишите наблюдения и напишите уравнение реакции для лактозы.

Опыт 3. Окисление моно- и дисахаридов

А) **Реакция Троммера.** К полученным в предыдущем опыте щелочным растворам сахаратов меди добавляют по 0,5 мл воды, встряхивают содержимое пробирок и осторожно нагревают верхнюю часть реакционной смеси, не доводя до кипения. Нижнюю часть оставляют для контроля.

Б) **Реакция с реактивом Фелинга.** В две пробирки наливают по 1 мл растворов глюкозы и фруктозы. В каждую из них добавляют по 1 мл

реактива Фелинга, полученного в опыте 2. Содержимое пробирок тщательно встряхивают и нагревают верхнюю часть раствора до начинающегося кипения. Аналогично проводят опыты с лактозой и сахарозой.

В) Реакция Толленса. Две пробирки предварительно очищают кипячением с раствором щелочи. В одну пробирку помещают 1 мл раствора нитрата серебра и по каплям 10 %-ного раствора аммиака до растворения образующегося осадка оксида серебра (I). Полученный раствор делят на две части и добавляют соответственно по 5 капель растворов глюкозы и фруктозы. Пробирки нагревают на водяной бане (70–80 °С) в течение 5 мин. Следует помнить, что во время нагревания пробирки нельзя встряхивать, иначе серебро выпадет в виде черного осадка. Аналогичные опыты проводят с другими углеводами – сахарозой и лактозой.

Напишите уравнения окислений глюкозы и лактозы. Каким реактивом удобнее пользоваться для качественного и количественного определения моно- и дисахаридов? Почему? В каких случаях реакция не дала качественного изменения? Почему?

Опыт 4. Получение фенилозаонов моно- и дисахаридов

В три сухие пробирки вносят на кончике шпателя смесь солянокислого фенилгидразина и ацетата натрия (соотношение 1:3), а затем добавляют по 1 мл растворов в первую – глюкозы, во вторую – фруктозы, в третью – лактозы. Содержимое пробирок тщательно встряхивают и помещают на 15–20 мин на кипящую водяную баню. При охлаждении на воздухе, а потом в стакане со льдом в реакционной смеси увеличивается количество осадка. С каждой пробирки переносят на предметное стекло по капле жидкости с осадком, накрывают его покровным и рассматривают форму кристаллов фенилозаонов под микроскопом.

Напишите схему получения фенилозаонов фруктозы и лактозы. Зарисуйте формы кристаллов образующихся фенилозаонов.

Опыт 5. Гидролиз (инверсия) сахарозы

В пробирке смешивают 0,5 мл раствора сахарозы, 2 капли раствора соляной кислоты и 0,5 мл воды. Смесь осторожно нагревают в пламени спиртовки в течение 30 с, не допуская выброса раствора из пробирки. Содержимое пробирки делят на две части.

Первую часть раствора нейтрализуют по каплям 10 %-ным раствором гидроксида натрия (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и добавляют равный объем реактива Фелинга. Верхнюю часть жидкости

осторожно нагревают до начинающегося кипения.

Ко второй части гидролизата добавляют крупинку резорцина и 2 капли концентрированной соляной кислоты. Жидкость осторожно нагревают до начала кипения (80 °С).

Объясните результаты проведения опыта в присутствии и без добавления соляной кислоты (см. опыт 3). Напишите схему гидролиза сахарозы.

Опыт 6. Кислотный гидролиз крахмала

В пробирку наливают 2 мл крахмального клейстера и добавляют 2 мл 10 %-ного раствора серной кислоты. Смесь нагревают до кипения над небольшим пламенем спиртовки и через равные промежутки времени (2 мин) пипеткой отбирают пробы раствора (по 0,5 мл) в 5–6 пробирок. В охлажденные пробы добавляют по 1–2 капли раствора иода в иодиде калия (реактив Люголя). Нагревание раствора прекращают, когда проба раствора с иодом становится слабо-желтой (не изменяет цвета).

После охлаждения остаток гидролизата нейтрализуют 10 %-ным раствором гидроксида натрия (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и проводят качественную реакцию на глюкозу с реактивом Фелинга (см. опыт 3).

Что образуется при добавлении иода к крахмалу? Составьте схему этого взаимодействия. Напишите схему гидролиза крахмала? Отметьте окраску раствора иода в процессе гидролиза, какому продукту она соответствует? Составьте уравнение реакции мальтозы с реактивом Фелинга.

Опыт 7. Гидролиз целлюлозы

В фарфоровую ступку помещают небольшой кусочек ваты (или фильтровальной бумаги), приливают 1 мл концентрированной серной кислоты и растирают вату (бумагу) пестиком до получения густой кашицы. Если необходимо, добавляют еще несколько капель кислоты. В ступку осторожно, по каплям прибавляют 4–5 мл воды, растворяют в ней кашицу и выливают раствор в стаканчик. Полученный раствор кипятят около 10 мин.

Гидролизат нейтрализуют 10 %-ным раствором гидроксида натрия (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и проверяют на присутствие восстанавливающихся сахаров – реакция с реактивом Фелинга (см. опыт 3).

Составьте схему гидролиза целлюлозы и объясните результаты опыта.

1. Какими свойствами отличаются моно-, ди- и полисахариды? Какие из углеводов можно назвать восстанавливающими, а какие невосстанавливающими? Приведите примеры.

Какие продукты обнаруживаются при гидролизе сахарозы, крахмала, целлюлозы? Какой вывод можно сделать о строении данных соединений?

Литература

1. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии.
2. Органический синтез. – М.: Высшая школа, 1991.
3. Грандберг И.И. Органическая химия. –М.: Дрофа, 2002.
4. Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии.- М.: Академия, 2000.
5. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. – М.: Изд. Московского университета, 1992.

Приложение 1.

Методика приготовления реактивов для проведения лабораторных работ по органической химии

Аммиачный раствор оксида меди (I). К раствору 1 г медного купороса в 50 мл воды прибавляют 4 мл концентрированного раствора аммиака, затем раствор 3 г солянокислого гидроксилamina в 50 мл воды и хорошо перемешивают. Полученный раствор можно хранить несколько дней в хорошо закрытой склянке (в темноте). Срок хранения можно увеличить, добавив в раствор медную стружку.

Раствор можно приготовить другим способом. Для этого предварительно готовят два раствора: а) 1,5 г хлорида меди (II) и 3 г хлорида аммония растворяют в 20 мл концентрированного раствора аммиака и добавляют воды до общего объема 50 мл; б) 5 г солянокислого гидроксилamina растворяют в 50 мл воды.

Перед употреблением растворы (а) и (б) смешивают в объемном соотношении 1 : 2.

Аммиачный раствор оксида серебра. К 100 мл 0,1 н раствора нитрата серебра добавляют 0,5 мл 25%-ного раствора аммиака. Полученный раствор хранят в темной склянке не более 1 месяца. По истечении этого срока реактив, если он полностью не израсходован, осторожно нейтрализуют азотной кислотой и готовят новую порцию. Нельзя допускать испарения реактива и готовить его впрок в больших количествах.

Аммиачный раствор хлорида меди (I). 25 г кристаллического сульфата меди (II) растворяют при нагревании в 80 мл воды. К раствору прибавляют 14 г хлорида натрия. К смеси медленно при перемешивании доливают раствор 12,6 г кристаллического сульфита натрия в 20 мл воды. Смеси дают охладиться, затем промывают белый осадок хлорида меди (I) водой (декантацией), растворяют его в 30-40 мл концентрированного раствора аммиака и добавляют 200 мл воды.

Бесцветный раствор хранят в плотно закрывающейся склянке над очищенной медной проволокой.

Анилин. Для очистки перегоняют (т. кип. 184°C) с воздушным холодильником из колбы Вюрца, в которую добавляют 0,5-1 г цинковой пыли.

Полученную бесцветную жидкость со слабым запахом хранят в плотно закрытой склянке (желательно заполненной почти до пробки). Добавка небольшого количества цинковой пыли стабилизирует анилин.

Анилиновая вода. Для проведения опытов по экстракции анилина его перемешивают с водой в объемном соотношении 1 : 20 и оставляют, не разделяя слои. Для исследования химических свойств анилина достаточно его растворить в воде в объемном соотношении 1 : 100.

Баритовая вода, насыщенный раствор. 70 г кристаллического гидроксида бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ растворяют при кипячении в 200 мл воды. Затем разбавляют водой до 1 л и дают отстояться. Через несколько часов прозрачный раствор осторожно сливают.

Бензол. Бензол марки ч. д. а. достаточно чист для большинства работ. Для удаления следов воды бензол перегоняют, отбрасывая первые 10-20% дистиллата. Т. кип. $80,2^{\circ}C$.

Бром, раствор в хлороформе или тетрахлориде углерода. В склянку с притертой пробкой вносят 5 мл брома (под тягой!) и осторожно добавляют 95 мл растворителя. Склянку хранят в эксикаторе. Работать с бромом нужно в резиновых перчатках и защитных очках. Случайно разлившийся бром засыпают сульфитом или тиосульфатом натрия.

Бромид-броматная смесь. 2,8 г бромата калия в 12 г бромида калия растворяют в воде и доводят объем до 1 л (в мерной колбе).

Бромоводородная кислота. Раствор, образующийся при поглощении бромоводорода, перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую при $122-126^{\circ}C$. Эта фракция (ρ 1,47-1,49) представляет собой примерно 47%-ную бромоводородную кислоту. При перегонке сильно разбавленных растворов может получаться кислота меньшей плотности, которую при необходимости повышают повторной перегонкой. Кислоту хранят в хорошо закупоренной склянке в темноте.

Бромная вода. Для получения насыщенного раствора брома в воде в склянку с притертой пробкой вместимостью 1 л вносят 6 мл брома, добавляют 500 мл воды и энергично перемешивают. Небольшое количество брома при этом остается нерастворенным (при длительном хранении он исчезает). Для опытов используется раствор, разбавленный водой (1 : 2). Необходимо соблюдать меры предосторожности.

Глюкоза, 5%-ный раствор. Готовят не менее чем за 12 ч до начала работы с раствором. Раствор необходимо прокипятить.

2,4-Динитрофенилгидразин солянокислый. 0,2 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании на водяной бане в 100 мл 2 н раствора соляной кислоты.

Диэтиловый эфир, содержащий пероксиды. В склянку из белого стекла вместимостью 0,5 л помещают 100 мл диэтилового эфира. Добавляют примерно 10 мл концентрированной серной кислоты, взбалтывают смесь и

ставят в светлое место (на окно). Ежедневно встряхивают склянку и открывают пробку для доступа воздуха. Через 8-10 дней в эфире можно обнаружить гидропероксид и уксусный альдегид. На склянке делают надпись «Диэтиловый эфир, загрязненный пероксидом. Осторожно!».

Железа (III) хлорид, 0,1 н раствор. 9 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды. При помутнении добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты. Банку с кристаллическим хлоридом железа необходимо снова залить парафином.

Известь натронная. Насыщенный раствор гидроксида натрия перемешивают с негашеной известью (массовое отношение 2 : 1), выпаривают досуха в железном сосуде, затем прокаливают при температуре около 500°C и измельчают. Препарат хранят в плотно закупоренных банках. Готовую натронную известь перед использованием высушивают при 115°C (при значительном содержании карбонатов прокаливают в муфельной печи).

Иода раствор в иодиде калия (раствор Люголя). 6 г иодида калия растворяют в 6 мл воды, размешивают в этом растворе 2 г иода и разбавляют водой до 100 мл.

Известковая вода. Гашеную известь (гидроксид кальция) перемешивают с водой. Хранят вместе с нерастворенным остатком, чтобы раствор был насыщен гидроксидом кальция. Перед использованием прозрачный раствор сливают с осадка в небольшие склянки.

Иод крахмальная бумага. 0,5 г крахмала тщательно перемешивают с 10 мл холодной воды. Полученную массу вливают в 100 мл кипящей воды и продолжают кипячение до образования однородного клейстера. После охлаждения добавляют 0,5 г иодида калия и 0,5 г кристаллического карбоната натрия, растворенных в небольшом количестве воды. Полученным раствором пропитывают фильтровальную бумагу и сушат ее на воздухе, избегая попадания солнечных лучей. Высушенную бумагу режут на полоски и хранят в плотно закрытых банках.

Калия гидроксид, 0,5 н спиртовой раствор. Этиловый спирт кипятят 30 мин с гидроксидом калия (10 г КОН в 1 л спирта) в колбе с обратным холодильником, а потом спирт перегоняют (над той же щелочью). Затем в этот спирт при перемешивании добавляют 30-35 г гидроксида калия и через сутки быстро сливают прозрачную жидкость с осадка. Раствор хранят в темной склянке с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью.

Калия карбонат (поташ). Перед использованием прокаливают при 200°C.

Калия перманганат, кислый раствор. К 100 мл 1%-ного раствора перманганата калия осторожно при перемешивании добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты.

Кальция карбид. Технический продукт разбивают молотком на кусочки размером около 3-5 мм. Продукт обычно хранят в банке, залитой парафином.

Кальция хлорид. Отработанный хлорид кальция регенерируют, расплавляя его на железном противне. Слой должен быть не толще 2 см (пары воды, испаряясь, вызывают разбрызгивание, особенно большое, если слой соли толстый). После испарения всей воды нагревание продолжают еще некоторое время (при температуре 250-300°C). Спекшуюся соль разбивают на куски и еще теплой кладут в сухую банку. Для заполнения хлоркальциевых трубок используют кусочки размером 2-5 мм.

Конго красный. Готовят 0,1%-ный раствор в воде. Раствор конго красного (для крашения). Растворяют 1 г конго красного, 1 г карбоната натрия и 10 г сульфата натрия в 400 мл воды.

Крахмал, 1%-ный раствор. 1 г сухого крахмала взбалтывают с 5 мл воды, после отстаивания воду сливают. Промывание крахмала повторяют 2-3 раза. Добавив новую порцию воды, взмучивают крахмал и выливают при помешивании в 100 мл кипящей воды.

Крахмальный клейстер. 2 г растворимого крахмала смешивают с 10 мл холодной воды и вливают эту кашицу в 100 мл кипящей воды. Кипятят 5-10 мин, охлаждают, дают отстояться и, если образуется хлопьевидный осадок, сливают с него раствор (или фильтруют). Для стабилизации добавляют 0,1 г КОН или салициловой кислоты (можно также 0,01 г иодида ртути).

Лактоза, 1%-ный раствор. После приготовления кипятят несколько минут.

Меди сульфат (безводный). Медный купорос нагревают в фарфоровой или никелевой чаше на песчаной бане при постоянном перемешивании. Если температура не превышает 220°C, получается белый или слегка желтоватый продукт (при нагревании свыше 220°C сульфат меди частично разлагается, приобретая серый цвет; при этом осушающая способность понижается).

Высушенный сульфат меди растирают в ступке и хранят в сухой, плотно закрытой банке.

Меди (I) хлорид. Реактив можно приготовить двумя способами:

а) 25 г медного купороса и 65 г хлорида натрия растворяют при нагревании в 80 мл воды, фильтруют, а затем к фильтрату добавляют раствор 7 г кристаллического сульфата натрия (или 3,5 г безводного) в 40 мл воды. С выпавшего осадка сливают воду и несколько раз промывают (декантацией) 2 н раствором соляной кислоты до исчезновения сульфатона (проба с хлоридом бария), а затем спиртом. Соль сушат при 100°C и хранят в плотно закрытых банках. Препарат очень чувствителен к окислению. Позеленевший препарат, содержащий основные соли меди (II), вновь светлеет при промывке раствором соляной кислоты;

б) к насыщенному раствору хлорида меди (II) добавляют кусочки меди. В склянке, которую оставляют плотно закрытой на несколько дней, постепенно выпадает белый осадок. Металлическую медь выбирают пластмассовым пинцетом, а осадок обрабатывают, как описано выше.

Метиловый красный (метилрот). 0,1 г красителя растворяют в 30 мл этанола, затем добавляют воду до 50 мл. Получают 0,2%-ный раствор индикатора.

Переход от красного цвета к желтому происходит при $pH = 4,2-6,2$.

Метиловый оранжевый. 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл воды.

Натрий металлический. Банку с натрием распаивают с помощью паяльника, натрий режут на куски (работать в резиновых перчатках!) и помещают их в банку с керосином или вазелиновым маслом (можно также использовать ксилол, декалин, тетралин). Для работы куски натрия извлекают из-под керосина пинцетом, быстро осушают фильтровальной бумагой и сухим ножом отрезают кусочек нужной величины. Остальную часть снова помещают в банку. С отрезанного кусочка тщательно удаляют фильтровальной бумагой следы керосина, срезают тонкие корочки, а обрезки помещают в банку с натрием. Брать натрий нужно только пинцетом. Ни в коем случае нельзя работать с натрием поблизости от водопроводного крана.

Натрия ацетат (безводный). Кристаллическую соль $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ нагревают в фарфоровой или никелевой чашке. Соль плавится в кристаллизационной воде, а по испарении большей части воды застывает.

Усиливая нагревание, снова доводят соль до плавления (т. пл. 324°C). При этом следует избегать сильного перегрева (может начаться разложение). Расплавленную соль выливают на металлическую пластинку с

загнутыми краями и после остывания (теплую) измельчают в фарфоровой ступке. Хранят в плотно закрытой банке.

Натрия гидроксид (спиртовой раствор). 30 г гидроксида натрия растворяют в 30 мл воды. После охлаждения раствора добавляют этанол (ректификат) до 200 мл.

Натрия гидросульфит (натрия бисульфит) NaHSO_3 . Гидрокарбонат или кристаллический карбонат натрия заливают водой так, чтобы она чуть покрывала кристаллы, и пропускают диоксид серы до почти полного растворения кристаллов. Полученный зеленовато-желтый раствор хранят в склянке с притертой пробкой. Диоксид серы получают, добавляя по каплям серную кислоту к сульфиту натрия в колбе Вюрца с высоким отводом. В отвод желательно вложить стекловату для задержки уносимых током газа следов жидкости. В лабораториях бывает гидросульфит натрия технический - белый слеживающийся порошок со слабым запахом сернистого ангидрида. Он обладает сильными восстанавливающими свойствами даже после длительного хранения, но истинным гидросульфитом не является. Его формула $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а правильное название дитионит натрия. С ацетоном и альдегидами осадков не образует.

Натрия гидроксид, 2 н раствор. 84 г едкого натра (из расчета, что в нем 95% основного вещества) растворяют при перемешивании в 500 мл воды и доводят объем до 1 л.

Натрия сульфат (безводный). Реактив высушивают при 200-300°C. Возможна регенерация отработанного осушителя.

n-Нитрофенилдиазонийхлорид (раствор). В стакане смешивают 12,5 мл концентрированной соляной кислоты и 150 мл воды и растворяют при нагревании 7 г п-нитроанилина. Раствор охлаждают в воде со льдом до 0°C и затем быстро при энергичном перемешивании приливают охлажденный раствор 3,5 г нитрита натрия в 20 мл воды. Реакционную смесь оставляют в ледяной воде на 30-40 мин.

Раствор диазотированного п-нитроанилина (желтого цвета) должен быть прозрачным. В холодильнике он может храниться в течение 10-12 дней.

Нитрующая смесь. Смешивают 2 объема концентрированной азотной кислоты (ρ 1,42 г/см³) с 3 объемами концентрированной серной кислоты (ρ 1,84 г/см³), медленно добавляя серную кислоту к азотной при охлаждении и перемешивании.

Орциновый реактив. 1 г орцина растворяют в 500 мл 25%-ного раствора соляной кислоты и добавляют 20 капель 3%-ного раствора хлорида железа (III).

Реактив Селиванова. 50 мл концентрированной соляной кислоты смешивают с 50 мл воды. В 100 мл полученного раствора соляной кислоты (1:1) растворяют 0,5 г резорцина. Используют в реакциях на кетогексозы.

Реактив Толленса. К 20 мл 5%-ного раствора нитрата серебра прибавляют 10 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку оксида серебра добавляют 5 мл разбавленного раствора аммиака (10 мл концентрированного раствора аммиака разбавляют 100 мл дистиллированной воды). Колбу закрывают пробкой и встряхивают. Повторяют операцию до полного растворения осадка, избегая избытка аммиака. Затем добавляют воду до объема 100 мл.

Сахароза, 1%-ный раствор. Растворяют 1 г сахарозы (или пищевого сахара) в 99 мл воды, фильтруют и кипятят несколько минут.

Серебра нитрат, 0,2 н раствор. 3,4 г нитрата серебра растворяют в 20 мл воды и доводят объем до 100 мл. Для приготовления раствора используется бидистиллат. Посуда должна быть очень тщательно отмыта от возможных органических загрязнений. Хранят раствор в темной склянке с притертой пробкой.

Серебра остатки, регенерация. Все растворы и осадки, содержащие серебро, подлежат сбору и переработке. Ацетиленид серебра и «серебряное зеркало» растворяют в разбавленной азотной кислоте.

К остаткам серебра прибавляют раствор гидроксида натрия до щелочной реакции по фенолфталеину, нагревают на водяной бане и добавляют формалин. Через 5-15 мин выделяется темно-серый рыхлый порошок металлического серебра. Его отсасывают, промывают водой до удаления щелочи и хлорид-ионов и сушат при 100°C. К навеске высушенного осадка прибавляют избыток азотной кислоты (1 мл азотной кислоты плотностью 1,42 г/см³ или 1,5 мл плотностью 1,31 г/см³ на 1 г серебра) и нагревают при 50°C до растворения. Жидкость фильтруют и упаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки.

Если за это время оксиды азота не удалились полностью, добавляют воду и упаривают вновь. Упаренный раствор охлаждают, кристаллы нитрата серебра отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат при 110°C. Маточный раствор и промывные воды можно упарить и выделить дополнительное количество нитрата серебра или же слить в склянку с остатками серебра.

Серная кислота 2 н. 56 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/см³) медленно прибавляют к 944 мл воды.

Соляная кислота 2 н. 167 мл концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/см³) разбавляют водой до 1 л.

Углеводороды насыщенные жидкие. Образцом смеси жидких предельных углеводородов может служить петролейный эфир (т. кип. $\sim +60^{\circ}\text{C}$), который представляет собой смесь углеводородов, главным образом смесь пентана и гексана. Перед работой проверяют петролейный эфир на отсутствие непредельных углеводородов реакциями с бромной водой и с раствором перманганата калия. Насыщенные жидкие углеводороды можно выделить из бензина или керосина. Для отделения насыщенных углеводородов от ненасыщенных (и от других примесей) бензин (или керосин) обрабатывают 3-4 раза концентрированной серной кислотой в делительной воронке (на 100 мл бензина или керосина берут 10 мл серной кислоты). Вначале углеводороды с серной кислотой встряхивают осторожно, затем, когда смесь перестанет разогреваться, сильно. Пары и газы выпускают, как обычно, приоткрывая кран (воронка в этот момент должна быть перевернута краном вверх). Обработку углеводородов каждой порцией серной кислоты ведут в течение 5-10 мин. После серной кислоты углеводороды обрабатывают в той же делительной воронке 1%-ным раствором перманганата калия, к которому добавлен 5%-ный раствор карбоната натрия. В заключение их промывают водой. После отделения воды (нижнего слоя) углеводороды сливают в колбу и сушат гранулированным хлоридом кальция. Приготовленная таким способом смесь углеводородов состоит из алканов и циклопарафинов (нафтенов), которые по многим свойствам похожи на алканы; в приведенных в практикуме опытах присутствие циклопарафинов не обнаруживается.

Углеводороды ненасыщенные жидкие. Для опытов с жидкими ненасыщенными углеводородами можно использовать бензин или керосин: в них содержится некоторое количество смеси алкенов. Больше всего алкенов в крекинг-бензине. Если бензин (керосин) не бесцветен, его перегоняют, собирая бесцветный дистиллат в широких температурных пределах.

Уксусная кислота 2 н. 116 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют водой до 1 л.

Фелингова жидкость (реактив Фелинга). Готовят два раствора. Раствор I. 34,6 г чистого перекристаллизованного сульфата меди растворяют в воде, содержащей несколько капель серной кислоты, и разбавляют до 500 мл.

Раствор II. 173 г сегнетовой соли (тарtrat натрия-калия) растворяют в 200 мл воды, добавляют раствор 70 г гидроксида натрия (или 85 г гидроксида калия) в 100 мл воды и разбавляют до 500 мл.

Фелингову жидкость готовят непосредственно перед каждой лабораторной работой, смешивая равные объемы растворов I и II (исходные растворы могут храниться неограниченно долго).

Если отсутствует сегнетова соль, то для приготовления раствора II растворяют 121 г гидроксида натрия и 93,1 г чистой винной кислоты в 400 мл воды и доводят объем до 500 мл.

Фенилгидразин уксуснокислый (раствор). 10 г солянокислого фенил-гидразина и 20 г ацетата натрия растворяют при небольшом нагревании в 200 мл воды. Теплый раствор фильтруют. (Фенилгидразин вызывает экзему, поэтому работа с ним требует соблюдения правил техники безопасности.)

Фенолфталеин. 0,2 г фенолфталеина растворяют в 165 мл спирта и добавляют 135 мл воды.

Фишера реактив. В сухую склянку из темного стекла вносят 200 мл пиридина, растворяют в нем 100 г иода и добавляют 600 мл метанола. Склянку плотно закрывают и оставляют на двое суток. Затем склянку взвешивают и помещают в баню со льдом, а через раствор пропускают диоксид серы из баллона до увеличения массы на 45-50 г. Приготовленный таким образом реактив выдерживают перед использованием не менее недели. Хранят, хорошо защищая от влаги.

Флороглюцин (раствор). 0,4 г флороглюцина растворяют в 200 мл 30%-ной соляной кислоты.

Фруктоза, 0,5%-ный раствор. После приготовления раствор кипятят.

Фурфурол. Соломенно-желтая жидкость, быстро темнеющая на воздухе. Очищают перегонкой, собирая фракцию, кипящую при 159-163°C (т. кип. чистого фурфурола 162°C). Окисление (потемнение) фурфурола замедляют добавкой 0,1% гидрохинона или пирогаллола.

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

Хромовая смесь (смесь Бекмана). В 100 мл воды растворяют 20 г дихромата калия и добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты. Такая хромовая смесь (смесь Бекмана) предназначена для окисления спиртов и анилина и не годится для мытья посуды.

Щавелевая кислота, 0,01 н. В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют в 100 мл воды 0,63 г свежеперекристаллизованной щавелевой кислоты. Затем добавляют 1 мл 30%-ной H_2SO_4 и разбавляют водой до метки.

Швейцера реактив (медно-аммиачный реактив). К раствору 10 г медного купороса в 100—200 мл воды добавляют 100 мл 2 н раствора гидроксида натрия.

Образовавшийся осадок отсасывают, промывают несколько раз водой до отрицательной реакции на сульфат-ион и растворяют в минимальном количестве 25%-ного раствора аммиака. Часть гидроксида меди при этом должна остаться нерастворенной. Раствору дают отстояться и сливают декантацией. Эмпирическая формула реактива $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

Эфир абсолютный. Эфир проверяют на наличие пероксидов, встряхивая его с равным объемом 2%-ного раствора иодида калия, подкисленного разбавленной соляной кислотой. Присутствие пероксидов определяют по синей окраске водного слоя при добавлении раствора крахмала. (Подкисленный серной кислотой раствор ванадата аммония с эфиром, содержащим пероксиды, окрашивается в красный цвет, а такой же раствор дихромата калия - в синий.)

Если пероксиды отсутствуют, приступают к осушке, если они есть, от них избавляются встряхиванием раствора с порошкообразным гидроксидом калия (70 г на 1 л).

После отстаивания эфир сливают, добавляют 100 г хлорида кальция и через сутки фильтруют. Затем в эфир вносят около 5 г металлического натрия в виде тонко нарезанных листочков или проволоки, выдавливаемой из пресса. Если через 24 ч не наблюдается выделения пузырьков водорода, то осушка считается законченной, если же водород выделяется, добавляют еще 2-3 г натрия.

Эфир можно перегнать на водяной бане над натрием, предохраняя его от атмосферной влаги, но можно обойтись и без перегонки, лишь слив его в сухую склянку. Склянку с эфиром закрывают корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Для предотвращения окисления можно внести несколько крупинок дифениламина или фосфорного ангидрида, или, еще лучше, несколько гранул гидроксида калия, который действует одновременно и как осушитель.

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. Альдегиды и кетоны.....	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. Карбоновые кислоты.....	6
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. Сложные эфиры.....	9
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. Амины жирного ряда.....	11
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. Ароматические амины.....	13
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. Гидрокси- и кетокислоты.....	16
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. Углеводы.....	19
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. Нитросоединения и нитрозосоединения...	24
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. Аминокислоты. Белки.....	30
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 Гетероциклические соединения.....	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11. Определение содержания сахара в различных продуктах питания.....	38
Лабораторные опыты, рекомендуемые в качестве самостоятельного задания.....	40
Литература.....	45
Приложение 1. Методика приготовления реактивов для проведения лабораторных работ по органической химии.....	46