

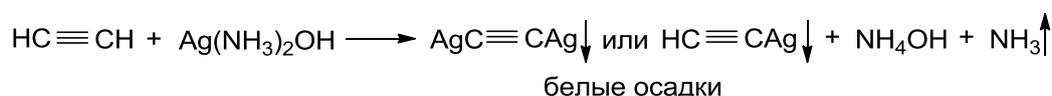
Качественные реакции

Качественные реакции (характерные пробы) – это реакции, позволяющие отнести органическое соединение к определенному классу, например, к классу фенолов, карбоновых кислот или алкинов. Эти реакции должны сопровождаться видимыми изменениями (появление, исчезновение или изменение окраски, выделение газа, выпадение или исчезновение осадка). Кроме того качественные реакции должны протекать быстро и не требовать сложного оборудования. Как правило, для их проведения нужно иметь пробирки и спиртовку.

Рассмотрим некоторые качественные реакции органических веществ.

2. На концевую тройную связь.

Алкины с тройной связью на конце молекулы называются терминальными алкинами. Они проявляют свойства кислот, т.е. способны замещать водород при углероде с тройной связью на металл и образовывать соли – ацетилениды. Ацетилениды тяжелых металлов нерастворимы в водных растворах.



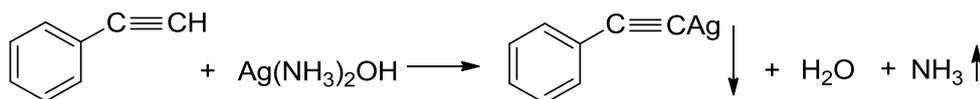
2.1. Реакция фенилацетилена с аммиачным раствором окиси серебра

Азотнокислое серебро (3% раствор) – 50 мл

Аммиак (концентрированный раствор) – 100 мл

Предварительно готовят аммиачный раствор окиси серебра: к водному раствору азотнокислого серебра приливают аммиак. Выпадающий при этом желтовато-серый осадок окиси серебра растворяют в избытке аммиака.

В пробирку наливают 0,5 мл ацетилена и каплями добавляют аммиачный раствор оксида серебра. Выпадает белый осадок фенилацетиленида серебра.



В пробирку поместите 1 мл фенилацетилена и несколько капель $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$. Встряхните пробирку, наблюдайте выпадение осадка.

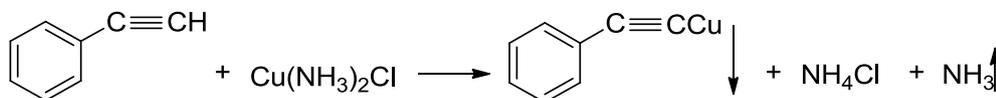
2.2. Реакция фенилацетилена с аммиачным раствором закиси меди

Одноклористая медь (CuCl или Cu_2Cl_2) – 15 г

Солянокислый гидроксилламин (NH_2OH) – 20 г

Аммиак (концентрированный раствор) – 200 мл

Предварительно готовят аммиачный раствор закиси меди. Для этого одноклористую медь растворяют в концентрированном водном растворе аммиака. Техническая одноклористая медь содержит примеси соли двухвалентной меди, поэтому следует добавить немного гидроксилламина до получения бесцветного раствора.

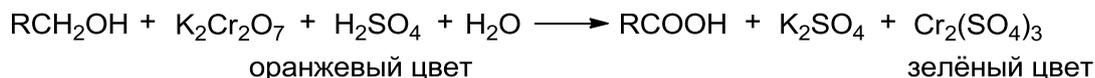


В пробирку наливают 0,5 мл ацетилена и каплями добавляют аммиачный раствор закиси меди. Выпадает осадок фенилацетиленида меди желто-зелёного цвета.

3. На одноатомные спирты.

3.1. Окисление спирта хромовой смесью.

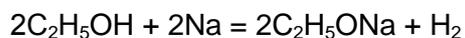
Первичные и вторичные спирты легко окисляются хромовым ангидридом или бихроматом в водном растворе серной кислоты. В течение нескольких секунд прозрачный оранжевый раствор становится голубовато-зелёным и мутнеет. Третичные спирты не дают этой реакции.



В пробирку внесите 2 мл этанола, добавьте 1 мл 2н. H_2SO_4 и 2 мл. 0,5 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Полученный оранжевый раствор нагрейте до начала изменения цвета. Каким стал цвет? Опишите, чем обусловлена эта окраска.

3.2. Реакция спиртов с активными металлами.

Спирты являются слабыми кислотами, более слабыми, чем вода. Поэтому они не реагируют с гидроксидом натрия. Обнаружить кислотные свойства спиртов (т.е. непосредственно заместить водород гидроксильной группы на металл) можно лишь при действии на спирты металлических натрия и калия. При этом образуются соли спиртов, называемые алкоголятами. Видимым результатом такой реакции является растворение металла и выделение пузырьков водорода (спирт при этом не должен содержать примесей воды).

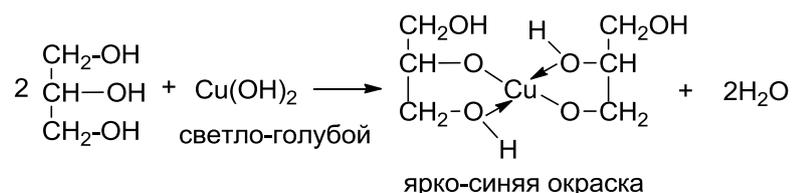


Водный раствор алкоголята натрия можно обнаружить по реакции с фенолфталеином, который в щелочной среде дает фиолетовое окрашивание.

Поместите 1-2 мл спирта на чашку Петри и прибавьте очищенные от керосина и от корочек маленькие кусочки металлического натрия. Понаблюдайте растворение металла и выделение пузырьков водорода. После растворения всего натрия прибавьте равный объем воды и несколько капель фенолфталеина. Как изменилось окрашивание? На что это указывает?

4. На многоатомные спирты (со свежесоздаденным $\text{Cu}(\text{OH})_2$).

В отличие от одноатомных спиртов многоатомные спирты взаимодействуют с гидроксидами тяжелых металлов. Нерастворимый в воде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета растворяется в **глицерине** с образованием ярко-синего глицерата меди (II).

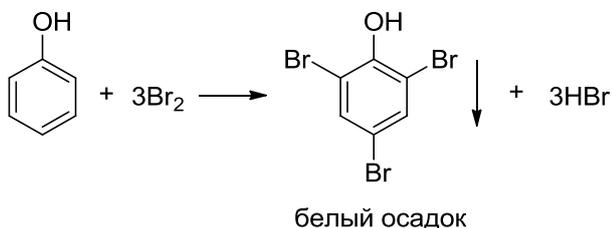


В пробирку налейте около 1 мл 10%-ного раствора CuSO_4 и добавьте немного 10%-ного раствора NaOH до образования голубого осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. К полученному осадку добавьте по каплям глицерин. Взболтайте смесь. Отметьте превращение голубого осадка в раствор темно-синего цвета.

Фенол (5% раствор)

Раствор брома в воде (насыщенный раствор)

Взаимодействие фенола с бромной водой может использоваться для обнаружения фенола, при этом выпадает в осадок 2,4,6-трибромфенол. При низкой концентрации фенола наблюдается помутнение раствора.



Примечание: анилин вступает в такую же реакцию с бромом и образует осадок 2,4,6-триброманилина

Поместите в пробирку 3 мл бромной воды, добавьте 1 мл раствора фенола и 1 каплю раствора щелочи. Опишите свои наблюдения.

7.2. С раствором $FeCl_3$.

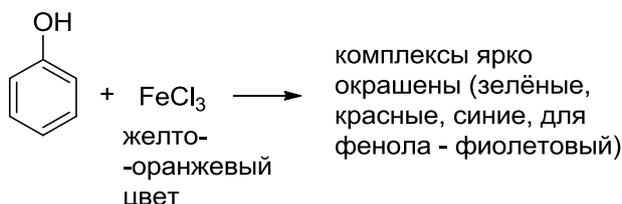
Фенол (5% раствор)

Резорцин, пирокатехин, гидрохинон, гваякол, пирогаллол (1% растворы)

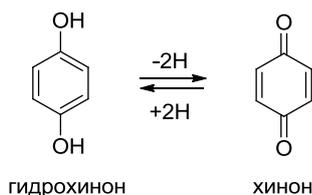
Ацетат натрия (5% раствор)

Хлорное железо (1% раствор)

При взаимодействии фенолов с раствором хлоридом железа (III) образуются интенсивно окрашенные комплексные соединения.



В 4 пробирки налейте по 2-3 мл 5%-ного раствора фенола и 1%-ных растворов резорцина, пирокатехина, гидрохинона и гваякола и добавьте в каждую пробирку по несколько капель 1%-ного раствора $FeCl_3$. В пробирках появится различное окрашивание: фенол – фиолетовое; резорцин – темно-фиолетовое, гваякол – зеленое, пирогаллол – буровато-красное. Раствор пирокатехина окрашивается в изумрудно-зеленый цвет, переходящий при сильном разбавлении водой в фиолетово-синий цвет; а при добавлении раствора ацетата натрия или раствора щелочи цвет переходит в темно-красный. Раствор гидрохинона сначала зеленеет, потом буреет (окисление гидрохинона в хинон). Если раствор в пробирке выглядит грязно-бурый, добавьте воды, чтобы лучше увидеть цвет.



8. На карбоновые кислоты.

Карбоновые кислоты $R-COOH$ обладают значительно более высокой кислотностью по сравнению со спиртами и фенолами (объясните, почему). Они вступают в реакцию нейтрализации не толь-

ко со щелочами, но карбонатами и гидрокарбонатами щелочных металлов. Карбоновые кислоты вытесняют угольную кислоту из растворов её солей. При этом выделяется углекислый газ и происходит вспенивание раствора. По этой очень простой пробе можно легко отличить карбоновые кислоты от спиртов и других органических соединений.

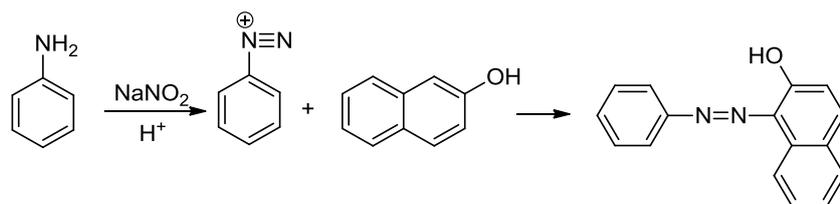


Прилейте раствор соды к раствору лимонной или щавелевой кислоты. Что Вы наблюдаете?

9. На первичные ароматические амины.

Диазотирование анилина и азосочетание соли бензолдиазония с щелочным раствором β -нафтола.

В пробирке смешивают 1мл анилина, 8мл воды и 2-3мл конц. соляной кислоты. Полученный прозрачный раствор хлорида фениламмония охлаждают, помещая в снег или воду со льдом. Отдельно готовят раствор 0,8г нитрита натрия в 2мл воды и медленно по каплям добавляют его в охлажденный раствор анилина, продолжая охлаждение ($t \leq +5$ C). Каплю полученного таким образом раствора соли бензолдиазония наносят на фильтровальную бумагу, рядом наносят каплю свежеприготовленного раствора β -нафтола (2г β -нафтола растворяют в 40мл 10% раствора NaOH и доводят водой до 100мл). В месте слияния двух пятен появляется полоса красного цвета (азокраситель).



10. На галогенпроизводные. Проба Бельштейна.

На конце медной проволоки делают петлю и прокалывают её в пламени горелки, пока она не перестанет окрашивать пламя в зелёный цвет. Проволоку охлаждают, петельку смачивают или посыпают исследуемым веществом и снова вносят в пламя. В случае присутствия в пробе галогена пламя окрашивается в зелёный (или сине-зелёный цвет). Появление зелёной окраски обусловлено взаимодействием оксида меди (II) с галогенсодержащими органическими соединениями, которое приводит к образованию летучих галогенидов меди (I):



Хлориды и бромиды меди окрашивают пламя в сине-зелёный цвет, йодид меди - в зелёный цвет.

Фторид меди в этих условиях нелетуч, поэтому фторорганические соединения пробой Бельштейна не обнаруживаются.

Некоторые органические соединения, не содержащие галогенов, но образующие летучие соединения меди, также способны давать положительную пробу Бельштейна (оксихинолин, нитрилы, мочевины и тиомочевины и т.п.).