Министерство здравоохранения Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
ПЕРВЫЙ МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И.М. СЕЧЕНОВА
(СЕЧЕНОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ

10-11 КЛАСС

«Кадетский класс в московской школе» по направлению предпрофессиональной подготовки «Деятельность в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Роспотребнадзор)»

Сеченовский Университет
наук о жизни

Министерство здравоохранения Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
ПЕРВЫЙ МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И.М. СЕЧЕНОВА
(СЕЧЕНОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ

10-11 КЛАСС

«Кадетский класс в московской школе» по направлению предпрофессиональной подготовки «Деятельность в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Роспотребнадзор)»

МОСКВА
2023

СОДЕРЖАНИЕ

10 КЛАСС

Раздел I. ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Техника безопасности в лаборатории химии

Практическая работа №1. Простейшие операции с веществом в химической лаборатории

Практическая работа №2. Предварительные испытания органических веществ

Практическая работа №3. Определение физических констант органических соединений

Практическая работа №4. Методы очистки органических веществ

Практическая работа №5. Элементный анализ органических соединений

Практическая работа №6. Моделирование конформаций молекул органических соединений

Практическая работа №7. Получение и химические свойства предельных углеводородов (алканов)

Практическая работа №8. Получение и химические свойства непредельных углеводородов

Практическая работа №9. Идентификация одноатомных, многоатомных спиртов и фенолов на основе функционального анализа

Практическая работа №10. Идентификация альдегидов, карбоновых кислот и мыла на основе функционального анализа

Практическая работа №11. Идентификация нитросоединений и аминов на основе функционального анализа

Практическая работа №12. Идентификация аминокислот на основе функционального анализа

Практическая работа №13. Выделение и качественное обнаружение белков

Практическая работа №14. Идентификация углеводов на основе качественного анализа

Практическая работа №15. Идентификация полимеров

Практическая работа №16. Разделение смеси и определение аминокислот методом хроматографии на бумаге

11 КЛАСС

Раздел II. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЫ В ХИМИИ

Практическая работа №17 Знакомство с лабораторной химической посудой и оборудованием. Калибровка мерной посуды.

Практическая работа №18 Качественные реакции катионов I и II аналитических групп

Практическая работа №19 Качественные реакции катионов III и IV аналитических групп

Практическая работа №20 Качественные реакции катионов V и VI аналитических групп

Практическая работа №21 Качественные реакции анионов I, II и III аналитических групп
Практическая работа №22 Качественное определение образца неизвестной соли
Практическая работа №23 Качественный анализ проб воды на ионы в растворе
Практическая работа №24 Титриметрическое определение карбонатной (временной) жесткости воды
Практическая работа №25 Растворение веществ в воде, приготовление растворов с заданной концентрацией
Практическая работа №26 Определение концентрации кислот и щелочей методом кислотно-основного титрования
Практическая работа №27 Определение кислотности молока и молочных продуктов методом кислотно-основного титрования
Практическая работа №28 Определение кислотности хлеба и хлебобулочных изделий
Практическая работа №29 Качественное определение нитрат- и нитрит – ионов в продуктах питания
Практическая работа №30 Определение массовой доли хлоридов в мясе и мясных продуктах
Практическая работа №31 Йодометрическое определение содержания аскорбиновой кислоты в фруктовых соках
Практическая работа №32 Перманганатометрическое определение содержания железа в продуктах питания

Список литературы

Предисловие

Для подготовки старшеклассников кадетских классов, ориентированных на государственную гражданскую службу в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека к последующему профессиональному медико-профилактическому образованию, изучение учебного предмета «Химия» на углубленном уровне предполагает не только более глубокое изучение системы теоретических знаний, чем это предусматривается базовым курсом, но и развитие умений применять полученные знания для решения научно-исследовательских задач.

Научно-исследовательская деятельность способствует самоопределению и самореализации в естественнонаучном направлении, составляет фундамент будущей профессиональной деятельности в области медико-профилактического дела. Углубленное и творческое освоение учебного материала основной образовательной программы у выпускников кадетских классов, ориентированных на государственную гражданскую службу в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, а также к поступлению в образовательные организации высшего образования медико-профилактического направления, основано на формировании навыков научно-исследовательской работы. Большая роль принадлежит подготовке выпускников к решению научно-исследовательских задач в профессиональной деятельности.

Федеральный государственный образовательный стандарт среднего общего образование предполагает при углубленном обучении химии в качестве предметных результатов, связанных с научно-исследовательской деятельностью следующие:

- владение основными методами научного познания, используемыми в химии: наблюдение, описание, измерение, эксперимент; умение обрабатывать, объяснять результаты проведенных опытов и делать выводы; готовность и способность применять методы познания при решении практических задач;
- владение правилами техники безопасности при использовании химических веществ;
- сформированность умений исследовать свойства неорганических и органических веществ, объяснять закономерности протекания химических реакций, прогнозировать возможность их осуществления;
- владение умениями выдвигать гипотезы на основе знаний о составе, строении вещества и основных химических законах, проверять их экспериментально, формулируя цель исследования;
- владение методами самостоятельного планирования и проведения химических экспериментов с соблюдением правил безопасной работы с веществами и лабораторным оборудованием; сформированность умений описания, анализа и оценки достоверности полученного результата.

Для обеспечения получения обозначенных предметных результатов в старшей школе предлагается использование лабораторного практикума по химии.

Лабораторный практикум по химии (от греч. praktikos - деятельный) — комплекс практических работ по химии, в процессе выполнения которых целенаправленно формируются исследовательские умения/научно-исследовательская компетенция у старшеклассников. В отличие от традиционных практикумов, он не содержит готовой инструкции, а предполагает после целенаправленного формирования отдельных исследовательских умений выполнение практической работы в условиях неопределенности. Каждая практическая работа требует самостоятельного выполнения всех этапов научно-исследовательской деятельности:

целеполагание → формулировка и обоснование гипотезы → планирование и осуществление исследования на основе определенного метода → фиксация результатов → анализ, обработка и объяснение результатов → рефлексия.

Предлагаются индивидуальные, групповые и коллективные формы выполнения практических работ, которые способны перерасти в индивидуальный исследовательский проект.

Лабораторный практикум по химии состоит из двух частей:

Часть 1. Исследование органических веществ

Часть 2. Качественный и количественный анализы в химии

Следует отметить, что лабораторный практикум имеет большие возможности в обеспечении метапредметных и личностных результатов, способствует осознанному изучению теоретических знаний, установлению внутрипредметных и межпредметных связей.

Лабораторный химический практикум может быть реализован как в рамках предмета «Химия» на углубленном уровне, так и в качестве отдельного элективного курса.

Промежуточный контроль за обеспечением предметных результатов предлагается осуществлять в процессе выполнения и анализа результатов практических работ практикума. Итоговый контроль за качеством исследовательских предметных результатов целесообразно осуществлять на защите индивидуального проекта по химии.

Авторы надеяться, что приобщившись к научно-исследовательской работе, химия для Вас станет более увлекательным предметом.

Больших Вам успехов в научном познании химии!

*

10 КЛАСС

Раздел I. ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Техника безопасности в лаборатории химии

Лаборатория химии представляет собой одно из наиболее опасных мест, так как выполнении лабораторных работ связано с некоторой опасностью, поскольку многие вещества ядовиты, огнеопасны и взрывоопасны.

При проведении опытов необходимо обезопасить себя от случайного попадания химических веществ. Для этого служит длинный, ниже колен, рабочий халат из хлопковой или хлопчатобумажной ткани, застегивающийся спереди. В кармане халата всегда должно быть маленькое чистое сухое полотенце или платок для быстрого удаления попавших на кожу твердых и жидких реагентов. Волосы должны быть тщательно убраны под шапочку (платочек) или надежно закреплены и не свисать по сторонам. Не рекомендуется приходить в лабораторию в легко воспламеняющейся одежде из синтетики.

При работе с особо опасными веществами дополнительно надевают длинный, до пола, фартук из поливинилхлорида и нарукавники.

Индивидуальные средства защиты	**Знаки-символы**	**Назначение**
Халат		защита тела и одежды
Защитные маски и защитные очки		защита лица и глаз
Специальные защитные перчатки		защита рук
Респираторы		защита дыхательных путей

Возможность несчастных случаев может быть исключена при выполнении всех мер предосторожности, называемых правилами техники безопасности.

Правила техники безопасности в лаборатории химии

1. Общие требования безопасности

Работа в лаборатории должна производиться только в халатах. Исследователи обязаны соблюдать в лаборатории чистоту и порядок; во время работы следует поддерживать тишину. В лаборатории запрещается принимать пищу или класть продукты на рабочий стол. В случае, какого бы то ни было происшествия необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю и лаборанту.

2. Требования технике безопасности перед началом работы

Тщательно изучить методику эксперимента. Большинство химических соединений в большей или меньшей степени токсичны. Поэтому перед выполнением каждого эксперимента необходимо получить информацию об основных физических, химических и токсических свойствах реагентов и продуктов, а также о мерах первой помощи при ожогах и отравлениях ими. Без разрешения преподавателя и лаборанта работать на приборах и установках категорически запрещается. Получив от преподавателя разрешение на выполнение работы, студент должен обратиться к лаборанту и получить от него инструктаж по правилам работы на используемой установке; после этого с разрешения лаборанта исследователь может приступать к самостоятельной работе.

3. Требования техники безопасности во время работы

Категорически запрещается пробовать вещества на вкус, нюхать вещества из горлышек склянок, при растворении веществ в пробирке зажимать отверстие пальцем.

Опыты проводить только с таким количеством веществ, которые обозначены в методическом руководстве по проведению каждого опыта. Наливать или насыпать вещества можно только над столом или специальным поддоном; просыпанные или случайно пролитые вещества надо немедленно убирать специальной тряпочкой.

Правила техники безопасности в лаборатории при работе с кислотами и щелочами:

- Кислоты и щелочи в большинстве относятся к веществам повышенного класса опасности и способны вызвать химические ожоги и отравления. Поэтому необходимо внимательно следить за тем, чтобы реактивы не попадали на лицо, руки и одежду.
- Не ходить по лаборатории с концентрированными кислотами и щелочами, а наливать их только в отведенном для этого месте.
- Разливать концентрированную азотную, серную и соляную кислоты следует только при включенной вентиляции в вытяжном шкафу.
- Запрещается набирать кислоты и щелочи в пипетку ртом. Для этого следует применять резиновую грушу и прочее оборудование для отбора проб.
- Для приготовления растворов серной, азотной и других кислот необходимо их приливать к воде тонкой струей при непрерывном перемешивании, а не наоборот. Приливать воду в кислоту запрещается!
- Растворять твердые щелочи следует путем медленного добавления их небольшими кусочками к воде при непрерывном перемешивании. Кусочки щелочи нужно брать только щипцами.
- При смешивании веществ, которое сопровождается выделением тепла, необходимо пользоваться термостойким толстостенной стеклянной или фарфоровой посудой.
- Разлитые кислоты или щелочи необходимо немедленно засыпать песком, нейтрализовать, и только после этого проводить уборку.

- Вещества, фильтры, бумагу, использованные при работе, следует выбрасывать в специальное ведро, концентрированные растворы кислот и щелочей также сливать в специальную посуду.

Работа с ядовитыми и едкими веществами. При работе с ядовитыми и едкими веществами следует соблюдать следующие правила:

- Необходимо иметь в лаборатории предохранительные лицевые маски, защитные перчатки и противогаз.
- Все работы с ядовитыми и горючими газами и парами следует проводить в вытяжном шкафу. При этом: а) дверцы шкафа оставлять на указанном преподавателем уровне; б) не заглядывать внутрь шкафа; в) приборы, содержащие ядовитые или агрессивные газы или пары, разбирать под тягой; выносить из-под тяги только после вытеснения последних воздухом; при необходимости обрабатывать дегазирующим раствором, указанным преподавателем; г) приступая к работе с хлором, бромом и другими летучими ядовитыми веществами, предупреждать об этом находящихся рядом людей; д) знать и не загромождать пути срочной эвакуации лаборатории на случай выброса в атмосферу ядовитых веществ.

Работа с легковоспламеняющимися и взрывоопасными веществами.

В препаративной органической химии с неизбежностью приходится пользоваться органическими растворителями. Пары многих из них - эфира и сложных эфиров, спиртов, бензола, ацетона и др. - могут легко воспламеняться. Для них существует специальный термин - легко воспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ). В этом отношении особенно опасен диэтиловый эфир, имеющий низкую температуру самовоспламенения, равную 164°С.

При работе с ЛВЖ следует помнить и выполнять следующие правила:

- Не держать ЛВЖ вблизи огня, в теплом месте или вблизи нагревательных приборов.
- Не нагревать ЛВЖ на открытом огне, на сетке, вблизи огня или же в открытых сосудах. Для кипячения и перегонки использовать эффективные холодильники, для нагревания при этом использовать только водяные бани, колбонагреватели или специальные плитки с закрытой спиралью.
- Не хранить ЛВЖ тонкостенной посуде с плотно закрытой пробкой.
- Не выливать ЛВЖ раковину.
- Если в лаборатории по какой-либо причине оказалось пролито значительное количество
- ЛВЖ, необходимо немедленно погасить все горелки отключить все электрические щитки и электроприборы, открыть окна и собирать пролитую жидкость тряпкой или полотенцем.

Правила обращения с металлическим натрием

- Нельзя допускать соприкосновения щелочных металлов водой и галогенсодержащими соединениями;

- Хранят металлический натрий и калий в толстостенной посуде из темного стекла под слоем керосина или трансформаторного масла в вытяжном шкафу;
- Для работы натрий нужно извлечь пинцетом из-под защитного слоя, остатки керосина промокнуть сухой фильтровальной бумагой, отрезать ножом необходимое количество металла и сразу же использовать его по назначению;
- Большие обрезки натрия следует собрать под слоем керосина, а небольшие кусочки натрия, посуду и бумагу с остатками металла залить этиловым спиртом. При мытье посуды водой в таких случаях иногда происходят взрывы, которые особенно опасны из-за их неожиданности.
- Во избежание несчастных случаев следует уничтожать остатки натрия сразу после их образования.
- Категорически запрещается выбрасывать остатки металлического натрия и калия (а также необработанную этиловым спиртом бумагу) в мусорное ведро и раковину или оставлять их в пустых пробирках или колбах;
- При нагревании реакционных смесей, содержащих щелочные металлы, можно использовать только воздушные или песчаные бани.

Правила безопасной работы с электрооборудованием и электроприборами

- При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны поражения электрическим током, причинами которых могут быть: а) работа при неисправном электрооборудовании (рубильники, двигатели и т.п.); б) прикосновение к случайно оказавшимися под током металлическим конструкциям, корпусам электрооборудования и к другим незаземленным металлическим предметам; в) контакт с находящимися под током неизолированными проводами или проводами с поврежденной изоляцией; г) нарушение правил применения индивидуальных средств защиты. Электрический ток может вызвать пожары и взрывы, источником которых могут быть искры, нагретые (накаленные) токопроводящие части электроустановки, короткое замыкание.
- Работы в лаборатории должны проводиться при наличии исправного электрооборудования. При обнаружении дефектов в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепселей, розеток, вилок, а также заземления, следует сообщить об этом ответственному за ТБ данной лаборатории для принятия им соответствующих мер. Все неисправности электроприборов, электросети и электрооборудования должны устраняться только электромонтером.
- Запрещается переносить включенные приборы и ремонтировать оборудование, находящееся под током.

Правила обращения со стеклом

- При закрывании толстостенного сосуда пробкой следует держать его за верхнюю часть горла ближе к пробке; руки должны быть защищены полотенцем.

- Вставляя в пробку или затвор механической мешалки термометр или стеклянную трубку, следует держать ее рукой как можно ближе к вставляемому концу, выполняя "ввинчивающие" движения. В качестве смазки при этом можно использовать глицерин.
- Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится.
- При нагревании жидкости в пробирке отверстие последней должно быть направлено в сторону от себя и соседей.
- При переносе сосуда горячей жидкостью нужно пользовался полотенцем, держа сосуд за дно и горловину.
- Работы, при которых возможно образование давления в сосуде, перегрев его, поломка и разбрызгивание горячих жидкостей, необходимо вести в вытяжном шкафу и по фронту работ устанавливать предохранительные щитки из оргстекла.
- Смешение и разбавление веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой стеклянной или фарфоровой посуде.
- Не нагревать толстостенную посуду.

4. Требования по технике безопасности по окончании работ

По окончании работы исследователи обязаны: выключить электроприборы, вымыть использованную посуду, закрыть водопроводные краны, прибрать свое рабочее место, сдать лаборанту используемую посуду и реактивы и получить разрешение преподавателя покинуть лабораторию.

5. Требования техники безопасности в экстремальных ситуациях

Правила безопасности при возникновении пожара. При возникновении пожара в лаборатории следует тотчас выключить вентиляцию и все нагревательные приборы, удалить с участка загорания все горючие вещества. При загорании электрических проводов нужно немедленно выключить ток и тушить загоревшиеся провода песком или сухими огнетушителями (применение воды и пенных огнетушителей недопустимо), известив одновременно дежурного электрика.

Для тушения ЛВЖ используют противопожарные одеяла, песок, порошковые составы, пенные и углекислотные огнетушители. При воспламенении ЛВЖ в каком-либо сосуде его накрывают противопожарным одеялом, чтобы перекрыть доступ воздуха к горящей жидкости. Разлитую горящую жидкость засыпают песком.

При загорании одежды на человеке нужно немедленно закутать его в огнестойкую накидку, одеяло. Пострадавший не должен бегать, метаться, так как это способствует горению.

Пожары, вызванные возгоранием щелочных металлов, нельзя тушить ни водой, ни углекислотными огнетушителями. Применяют сухой песок.

Первая помощь при травмах и отравлениях.

О травмах, ожогах, отравлениях необходимо незамедлительно сообщить преподавателю и воспользоваться медикаментами, противоядиями и приспособлениями, находящимися в лабораторной аптечке.

При *термических ожогах* сразу же промывают обожженное место спиртом, смачивают 5%-ным раствором танина в 40%-ном спирте, затем накладывают компресс из ваты или марли, смоченной этим раствором. После этого нужно наложить на обожженную поверхность повязку с противоожоговой мазью. Нельзя смазывать рану вазелином или жиром.

При *химических ожогах,* возникших вследствие попадания на кожу разъедающего органического вещества, нужно быстро промыть пораженный участок кожи спиртом. Затем провести обработку, как при термическом ожоге.

При *ожогах концентрированными кислотами* промывают обожженное место сильной струей воды, а затем 1%-ным раствором гидрокарбоната натрия.

При *попадании кислот в глаза* их следует промыть 1%-ным раствором гидрокарбоната натрия и стерильной водой комнатной температуры. Лучше пользоваться специальной глазной ванночкой.

При *ожогах концентрированными щелочами* пораженное место промывают большим количеством воды, а затем 1%-ным раствором уксусной кислоты. При попадании щелочи в глаза их следует промыть 1-2%-ным раствором борной кислоты.

При *ожогах бромом* его смывают спиртом и смазывают поражённое место мазью от ожогов.

При *ожогах жидким фенолом* побелевший участок кожи растирают глицерином, пока не восстановится нормальный цвет кожи.

При *порезах* рук стеклом, прежде всего, удаляют осколки стекла пинцетом или под сильной струёй воды, останавливают кровотечение 3%-ным раствором пероксида водорода, смазывают рану 5%-ным раствором йода и накладывают повязку.

При *капиллярном и венозном кровотечении* на рану накладывают давящую повязку, при сильных кровотечениях – жгут. При артериальном кровотечении наложите жгут на конечность (его накладывают выше раны – по направлению к сердцу) с запиской о времени наложения жгута (максимальный срок, в течение которого жгут можно не снимать, в теплое время года 1,5 – 2 часа, в холодное – 1 час). Вызовите врача или доставьте пострадавшего в больницу!

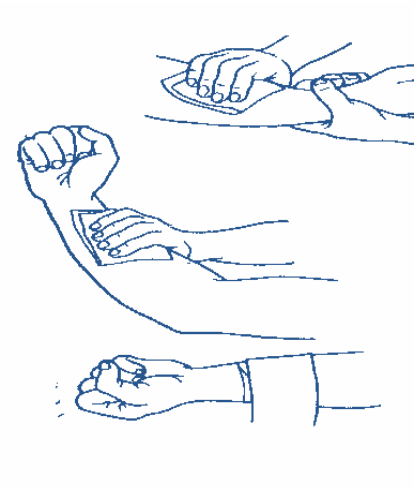


Рис. 1 Инструкция по оказанию первой медицинской помощи при сильном кровотечении: *1* – берут стерильную или чистую выстиранную салфетку, накладывают ее на рану и крепко прижимают, *2* – если возможно, приподнимают поврежденную часть тела как можно выше и держат так до остановки кровотечения, *3* – туго забинтовывают, обращаются к врачу

При *поражении электрическим током,* находящемуся в сознании пострадавшему необходимо обеспечить покой и чистый воздух. При прекращении дыхания и сердечной деятельности следует применять искусственное дыхание и непрямой массаж сердца до прибытия «скорой помощи».

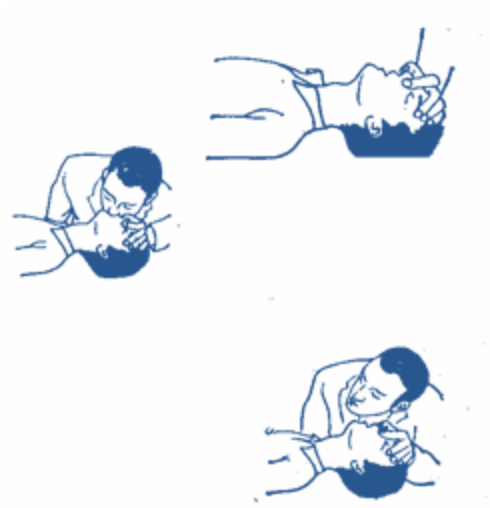


Рис. 2 Инструкция по выполнению искусственного дыхания: *1* – очищают рот пострадавшего, запрокидывают назад его голову и зажимают ему нос, *2* – плотно прижимают губы ко рту пострадавшего через салфетку и вдувают воздух в его легкие до тех пор, пока не будет видно движение его грудной клетки (при оказании помощи детям следует проявлять осторожность), *3* – освобождают рот пострадавшего и повторяют вдувание воздуха 12 раз в минуту для взрослых и 20 раз в минуту для детей

При *острых отравлениях* чрезвычайно важно оказать неотложную помощь, используя следующие основные принципы:

• вывести (или вынести) пострадавшего из зоны отравления на свежий воздух, удалить яд с кожи или слизистых оболочек, снять загрязнённую одежду;

• восстановить нарушенные функции организма (искусственное дыхание, массаж сердца);

• попытаться вывести яд из организма (промывание желудка, рвотные средства, адсорбенты). Вызвать рвоту можно принятием тёплого раствора поваренной соли (3-4 чайные ложки на стакан воды);

• применить соответствующие противоядия и медикаменты.

Помните, что действие многих химических веществ проявляется не сразу, а по истечении некоторого времени. Даже если меры первой помощи оказались достаточно эффективными и симптомы отравления исчезли, это вовсе не означает, что здоровью пострадавшего не угрожает опасность. Поэтому в случае острого отравления ядовитыми веществами следует немедленно вызвать врача.

Правила работы при загрязнении помещения ртутью из разбитого термометра. Пары ртути и соединения ртути ядовиты! В организм человека ртуть проникает, главным образом, через легкие, но может попадать через

желудочно-кишечный тракт, кожу и слизистые оболочки. Большая часть ртути переходит в кровь и скапливается в печени, почках.

Острые отравления ртутью встречаются редко, большинство заболеваний – результат хронического отравления, которое проявляется в виде расстройства нервной системы, повышенной возбудимости, головной боли, дрожания рук и головы, быстрой утомляемости и, наконец, потери трудоспособности. Если разлили ртуть или разбили ртутный термометр, то оградите место разлива и обратитесь к лаборанту или преподавателю. При загрязнении помещения ртутью из разбитого термометра необходимо провести демеркуризацию, т. е. механическую очистку от шариков ртути и химическую обработку серой или кашицей хлорида железа (III), а затем тщательно промыть поверхность мыльным раствором и чистой водой.

Практическая работа №1 Простейшие операции с веществом в химической лаборатории

Постановка задачи: отработать умения и навыки по использованию лабораторного оборудования для проведения химического эксперимента и закрепить знание правил по ТБ при работе с веществами.

Теоретическая часть: выполнение практических работ требует от исследователя владение техникой выполнения простейших лабораторных операций.

В химической лаборатории используется посуда из разных сортов стекла – простого, боросиликатного, а также кварцевого стекла. Из физических свойств стёкол наиболее важен такой параметр, как термостойкость, которая зависит от коэффициента линейного расширения и от толщины стенок прибора. Чем больше толщина стенки, тем прибор менее термостоек, поэтому использовать толстостенную посуду (колбы Бунзена) требующих нагрева. Термостойкое стекло, в отличие от обычного, имеет малый коэффициент расширения, что позволяет ему выдерживать перепады температур до 250 °С и выше ("пирекс" выдерживает перепад температур более 250 °С).

Смешивание реагентов. Реакцию можно проводить несколькими способами, в зависимости от ее природы: навески реагентов сразу смешивают в реакционном сосуде перед началом реакции и далее реакцию ведут при нагревании; один из реагентов постепенно добавляют к смеси остальных реагентов в течение определенного промежутка времени, поддерживая заданную температуру; два реагента добавляют постепенно в ходе реакции.

В некоторых случаях (при работе с малыми количествами веществ) реагенты взвешивают непосредственно в реакционном сосуде, но обычно их лучше отмерять в отдельных сосудах и затем переносить в реакционную колбу. Твердые вещества взвешивают в химическом стакане или на листе плотной бумаги и засыпают их в реакционный сосуд через воронку для сыпучих веществ, чтобы избежать загрязнения шлифа.

Жидкости обычно не взвешивают, а отмеряют по объему с помощью мерного цилиндра, мерного стакана или пипетки. Заливают жидкость в колбу с помощью обычной химической или капельной воронки.

Для постепенного добавления реагентов жидкости и растворы прикапывают из капельной воронки, при этом лучше использовать колбу с параллельными шлифами. Твердые вещества вводят небольшими порциями через воронку для сыпучих веществ.

Перемешивание реакционной смеси обеспечивает хорошее смешивание по мере введения реагентов, удерживает твердые вещества и масла в виде суспензии или эмульсии и) способствует равномерному кипению при кипячении с обратным холодильником. Существует два способа перемешивания:

-при помощи лопастной мешалки, соединенной с моторчиком;

-при помощи магнитной мешалки.

Магнитную мешалку можно использовать только при перемешивании низковязких растворов, небольших количеств реагентов. Лопастная мешалка является универсальной и позволяет перемешивать вязкие растворы, суспензии, эмульсии, объёмы жидкостей от нескольких миллилитров до нескольких литров.

Нагревание реакционной смеси. Почти все препаративные реакции проходят в жидкой фазе в каком-либо растворителе, даже если сами реагенты жидкие. Важно знать температуру кипения растворителя, так как на этом основан самый простой и удобный способ контроля температуры реакции – проведение реакции при температуре кипения растворителя.

При проведении реакции сконденсированных паров в реакционную колбу используют установленный вертикально холодильник. Этот способ называется "кипячение с обратным холодильником". Для предотвращения местных перегревов и равномерного кипения, в раствор помещают кусочки битого фарфора ("кипелки") или перемешивают его. "Кипелки" необходимо вносить только в холодную жидкость, в противном случае происходит резкое вскипание жидкости, сопровождающееся ее выбросом из колбы, после чего возможно ее воспламенение. Способы нагревания. Электрические колбонагреватели обеспечивают самый безопасный и наиболее эффективный способ нагревания круглодонных колб. В учебной лаборатории обычно используются электрические плитки с закрытой спиралью, и интенсивность обогрева регулируется изменением расстояния между колбой и плиткой.

Колба не должна соприкасаться с плиткой, минимальное расстояние между ними – несколько миллиметров.

Для проведения реакций при температуре ниже 80 °С можно использовать нагреваемую на электрической плитке водяную баню (алюминиевая кастрюля с водой). Масляные бани позволяют проводить реакции до 250 °С при высокой скорости передачи тепла и минимальной разнице температур между реакционной смесью и стенкой реакционного сосуда. Масло в банях – это жидкий парафин, обеспечивающий нагрев до 200 °С (выше этой температуры он начинает парить, разлагаться, может воспламениться). При температуре выше 150 °С с масляной баней нужно работать в вытяжном шкафу из-за появления

неприятного запаха. Силиконовые масла позволяют работать до 250 °С, однако они достаточно дороги.

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, склянки с сыпучими веществами, химические воронки, мерные колбы, мерные цилиндры, пипетки, весы, химический стакан, бюкс, шпатель, ареометр, стеклянная палочка с резиновым наконечником, штатив с муфтами и лапками, спиртовка, асбестовая сетка, пробиркодержатель, пробка с газоотводной трубкой, круглодонные колбы, холодильник.

Реактивы: дистиллированная вода, раствор щелочи, раствор кислоты, хлорид натрия NaCl, карбонат кальция $CaCO_3$.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить разнообразные операции с химическими веществами в лаборатории;
3. Провести обработку полученных результатов;
4. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Взятие из склянки твердого или жидкого вещества.

Для взятия из склянки сыпучего вещества открывают пробку склянки и откладывают ее в сторону на ровную поверхность вверх той частью, которая непосредственно прилегает к горловине. Взятие твердого вещества из банки осуществляется пробиркой, фарфоровой или пластмассовой ложечкой.

Примечание! *Запрещается насыпать твердое вещество из склянки через край, так как при этом неизбежно возникает пыль. Категорически запрещается бросать цинк, мрамор и другие твердые вещества в колбы, пробирки. Следует держать сосуд наклонно и осторожно спускать вещество по стенке сосуда.*

При переливании жидкости из склянки в пробирку необходимо снимать каплю с горлышка бутылочки. Для удобства переливания используют химические воронки. Если при переливании жидкости из сосуда в сосуд воронка плотно прилегает к стенкам горловины сосуда, ее следует периодически приподнимать, чтобы жидкость переливалась быстрее.

Примечание! *При переливании не следует заполнять воронку жидкостью до краев.*

Пробирку заполняют жидкостью не более ½ ее объема. Колбу – не более $^2/_3$ ее объема.

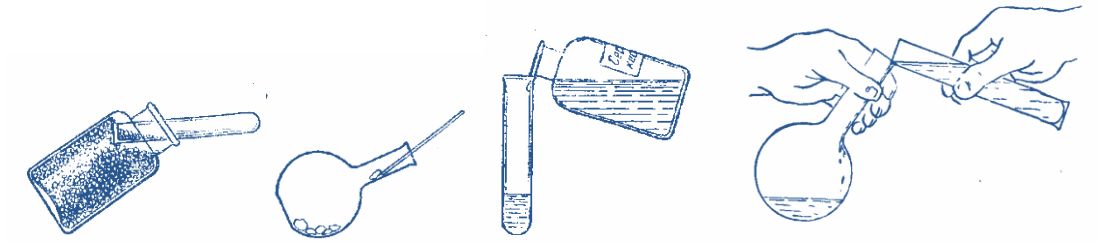


Рис. 3 Взятие из склянки вещества

Опыт 2. Взятие необходимого объема жидкости.

Необходимый объем жидкости следует отмеривать при помощи мерной посуды.

При помощи химической воронки в мерную колбу или мерный цилиндр наливают нужную для исследования жидкость до тех пор, пока уровень будет ниже мениска на 1–2 см. После этого при помощи пипетки жидкость доливают по стенке до метки, уравнивая по нижнему мениску. Мениск при наблюдении сбоку выглядит как широкая темная полоса. Отсчет проводят при нахождении глаз на уровне мениска по нижнему его краю для прозрачных жидкостей или верхнего «ровного» края мениска для окрашенных темных растворов.

Для взятия необходимого объема жидкости при помощи пипетки нижний ее конец опускают в жидкость до дна сосуда и засасывают последнюю с помощью резиновой груши так, чтобы она поднялась на 2–3 см выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем правой руки, вынимают пипетку из жидкости, осушают наружную часть пипетки фильтровальной бумагой и доводят уровень жидкости (ее нижний мениск) до метки. Пипетка должна располагаться строго вертикально! Для этого надо прислонить кончик пипетки к стенке стеклянного стакана и, слегка ослабив нажим указательного пальца, слить в стакан избыток жидкости и снова плотно прижать палец к отверстию пипетки. Отмеренный объем выливают из пипетки, например в мерную колбу, держа пипетку вертикально и прислонив ее кончик к внутренней стенке колбы.

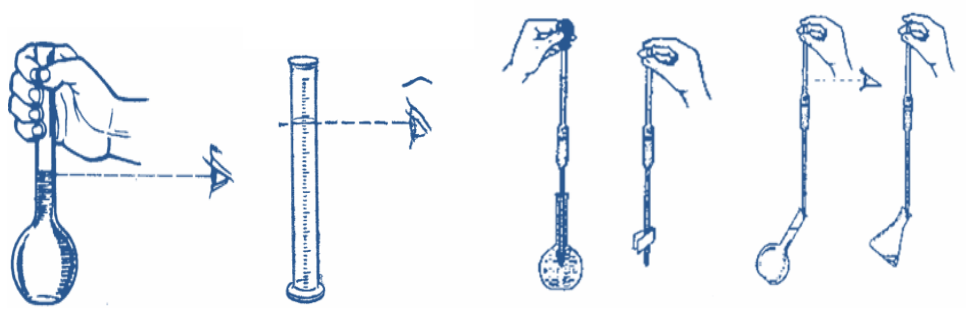


Рис. 4 Взятие необходимого объема жидкости

Опыт 3. Взятие навески твердого вещества на технохимических весах.

Взвешиваемый предмет должен быть комнатной температуры. Горячие или холодные предметы могут вызвать движение воздуха, приводя к погрешности определения массы, поэтому перед взвешиванием их следует выдержать около весов 20 – 30 мин.

Взвешиваемое вещество нельзя класть непосредственно на чашку весов, т.к. это может вызвать коррозию. Кроме того, в этом случае невозможно полностью перенести взвешенное вещество в посуду для приготовления растворов. Все вещества взвешиваются в стаканчиках, тиглях или на часовых стеклах. Летучие, ядовитые или дурно пахнущие соединения при взвешивании помещают в бюксы с пришлифованными крышками. Посуда, в которой проводят взвешивание, должна быть сухая, чистая и комнатной температуры.

Стаканчик для взвешивания или бюкс помещают на чашку весов и записывают его массу или обнуляют показания весов, нажав кнопку "тара".

Затем снимают стаканчик (бюкс) с чашки весов, аккуратно помещают в него взвешиваемое вещество и ставят на весы. Если масса вещества не соответствует заданной, то стаканчик вновь снимают с весов и добавляют (или убирают) необходимое количество вещества. Повторяют операцию нужное число раз. Для взятия точной навески допускается добавлять на весах небольшое количество вещества маленькими порциями.

Примечание! *При взвешивании не насыпайте вещество в стаканчик или бюкс над весами, так как вещество может попасть на весы и загрязнить их. В этом случае нужно отключить весы и протереть их и лишь затем, повторить взвешивание.*

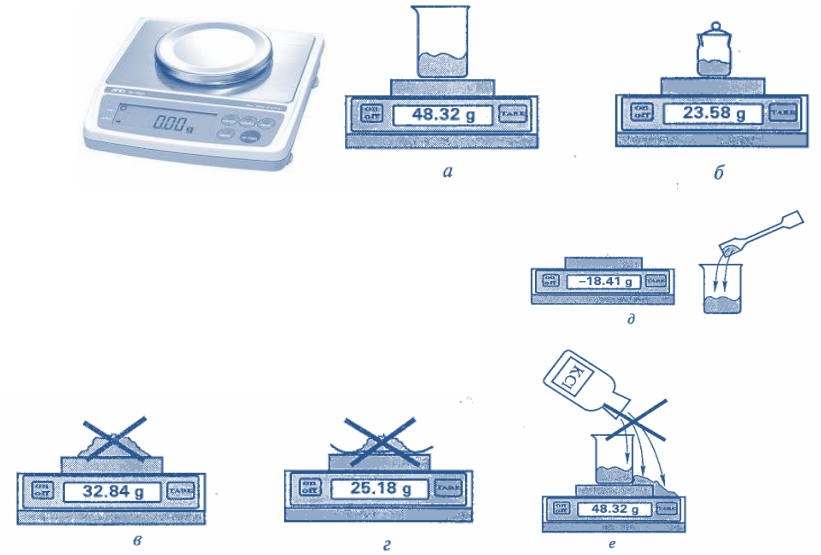


Рис. 5 Технохимические весы. Взвешивание: а, б, д – правильное; в, г, е - неправильное

Опыт 4. Определение плотности вещества при помощи ареометра.

Исследуемую жидкость налейте в сухой цилиндр на 2/3 его объема. Осторожно опустите в нее ареометр, следите за тем, чтобы он не касался дна и стенок цилиндра, а нижний мениск жидкости в цилиндре располагался бы в пределах шкалы ареометра. После того, как покачивания ареометра прекратятся, определите значение плотности, соответствующее нижнему мениску раствора, произведя отсчет по шкале ареометра сверху вниз. Аккуратно извлеките ареометр из жидкости, промойте водой, вытрите досуха фильтровальной бумагой и поместите в футляр.

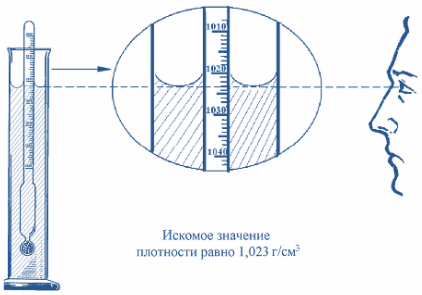


Рис. 6 Определение плотности жидкости при помощи ареометра (денсиметра)

Опыт 5. Перемешивание веществ.

Перемешивание веществ в пробирке или стакане проводят аккуратно стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Смешивание в пробирке можно проводить, держа пробирку между большим и указательным пальцем левой руки за верхний конец и придерживая средним пальцем. Средним пальцем правой руки наносят скользящие удары по нижней части пробирки.

Рис. 7 Перемешивание веществ

Опыт 6. Сборка лабораторного штатива и монтаж химической посуды.

В начале производят ввинчивание металлического стержня в основание штатива, затем закрепление муфты на стержне штатива, а в муфте – лапки (кольца или другой части).

Пробирка или колба вставляется в лапку так, чтобы ее можно было вращать вокруг собственной оси. Необходимо проверить, нормальны ли прокладки, которые должны быть приклеены к зажимам лапки.

Примечание! *Если прокладок нет, то можно обернуть пробирку или колбу сложенной в несколько слоев бумагой.*

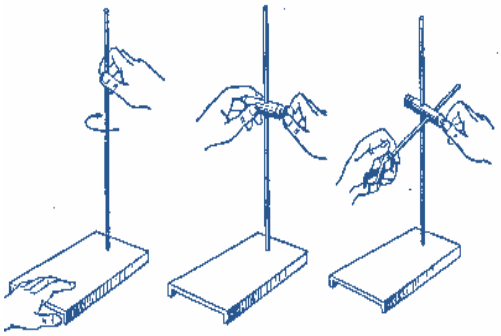


Рис. 8 Сборка лабораторного штатива

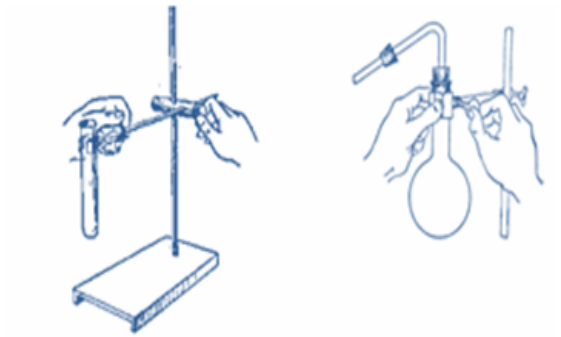


Рис. 9 Монтаж посуды в лабораторный штатив

Опыт 7. Техника работы со спиртовкой.

Проверяется правильность заполнения спиртовки (на 2/3 объема), состояние фильтра (ровно подрезан, длина 1,5 см над диском). Важно обратить внимание на то, плотно ли диск прилегает к отверстию сосуда, оно должно быть закрыто полностью, иначе может вспыхнуть спирт в сосуде

Для работы со спиртовкой нужно снять колпачок, поставьте его на стол. Зажигаете спиртовку горящей спичкой.

Примечание! *Нельзя зажигать спиртовку от другой горящей спиртовки! Это может вызвать пожар.*

Спиртовку гасят, накрывая пламя колпачком.

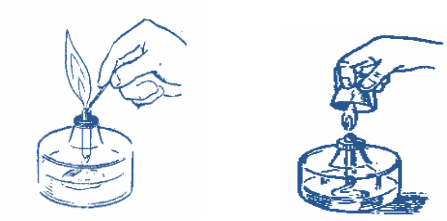


Рис. 10 Техника работы со спиртовкой

Опыт 8. Техника нагревания.

При нагревании пробирки открытый ее конец должен быть повернут в сторону от работающих людей, перед локальным нагреванием ее необходимо равномерно прогреть по всей длине, для предотвращения вскипания и выплескивания реакционной смеси пробирку следует осторожно нагревать в верхней части пламени. Наклон пробирки должен составлять 45°.

Следует помнить, что пламя спиртовки по температуре неоднородно – в нем можно выделить три зоны. Тёмная зона (1) находится в нижней части пламени, она самая холодная. За ней самая яркая часть пламени (2). Температура здесь выше, чем в темной зоне, но наиболее высокая температура – в зоне 3. Эта зона находится в верхней трети пламени.

Стаканы и колбы нагревают, поставив их на асбестовую сетку. Для более равномерного кипения в жидкость следует осторожно положить «кипелки» (песок, кусочки глины и т.д.).

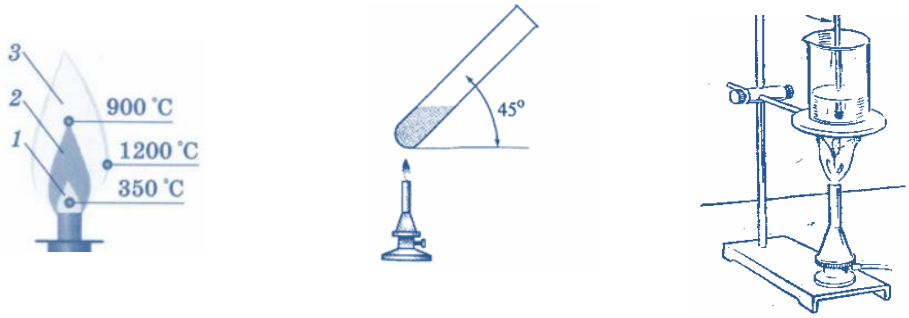


Рис. 11 Техника нагревания

Опыт 9. Сборка простейшего прибора для получения газа.

Пробка с газоотводной трубкой в пробирку или колбу вставляется круговым движением. Для проверки прибора на герметичность пробирку зажимают в ладони, опускают конец газоотводной трубки в воду. Появление пузырьков воздуха указывает на герметичность прибора.

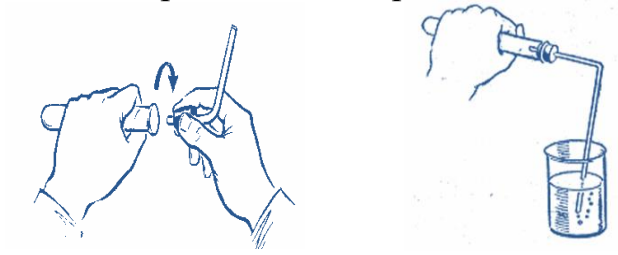


Рис. 12 Сборка простейшего прибора для получения газа

Опыт 10. Монтаж прибора для простой перегонки.

Сначала тщательно подбирают резиновые пробки. Правильно подобранная пробка должна входить в горло колбы, форштосса или аллонжа не более чем на $^1/_2$ своей высоты.

Пробку *а* с укрепленной в ней отводной трубкой *г* плотно вставляют в горло колбы *А,* медленно вращая пробку и умеренно нажимая на нее. Затем колбу с помощью зажима (внутренние стороны лапок его должны иметь резиновые или корковые прокладки) укрепляют на штативе так, чтобы ее удобно было нагревать пламенем горелки, стоящей на подставке штатива. Нельзя зажимать горло колбы между лапками зажима слишком сильно, иначе его можно легко раздавить.

Для укрепления колбы в зажиме целесообразно пользоваться следующим приемом: горло колбы помещают между лапками зажима, которые пальцами левой руки прижимают к горлу. После этого пальцами правой руки начинают вращать барашек винта до отказа, остерегаясь, однако, слишком сильно зажать горло между лапками. Горло колбы, правильно укрепленной в зажиме, должно легко поворачиваться в лапке.

С помощью большого зажима холодильник *Б* укрепляют на штативе, устанавливают его на высоте, равной высоте отводной трубки *г, и* придают ему тот же наклон, какой имеет эта трубка (рис. 13). Зажим должен быть несколько смещен от середины холодильника в сторону колбы, как показано на рисунке. Вода для охлаждения должна поступать в рубашку холодильника только с нижнего опущенного конца, а выходить из верхнего конца, и рубашка должна быть полностью заполнена водой

Ослабив зажим у холодильника, последний вращательным движением надвигают на пробку б, держа правой рукой форштосс за расширенный конец, а левой рукой — пробку б (рис. 13). После этою вновь укрепляют холодильник между лапками зажима, который теперь должен находиться посередине холодильника. Присоединяют аллонж и устанавливают приемник; последний удобно поставить на дощечку, положенную на кольцо штатива.

Собрав прибор, следует посмотреть на него со стороны приемника или колбы. Если прибор собран правильно, то оси всех его частей будут лежать в

одной вертикальной плоскости, которая должна быть параллельна краю стола. Прибор должен быть установлен не слишком близко к этому краю, примерно посередине стола.

Затем проверяют герметичность прибора: наливают в приемник воды, которая должна покрыть конец аллонжа, и нагревают шар колбы руками. Если пробки пригнаны плотно, из конца аллонжа будут выходить пузырьки воздуха.

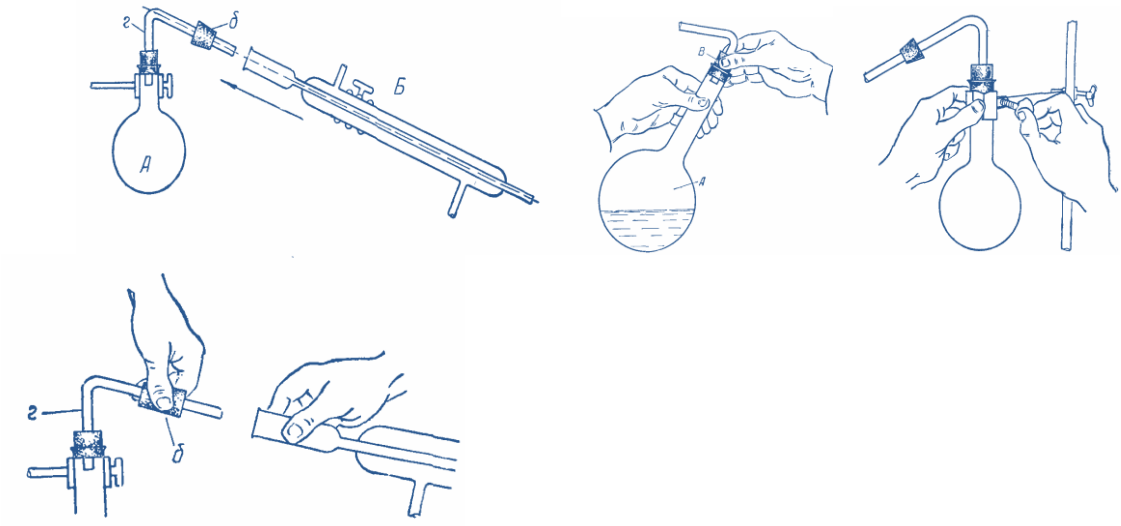


Рис. 13 Монтаж прибора для простой перегонки

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты практической работы

№	Что делали	Оборудование	Реактивы	Рисунок

Выводы:

Практическая работа №2 Предварительные испытания органических веществ

Постановка задачи: провести предварительный анализ некоторых органических веществ по основным признакам (органолептические, отношение к нагреванию, отношение к растворимости).

Теоретическая часть: при идентификации органических соединений важное значение имеют предварительные испытания. Предварительные испытания органических соединений включают следующие процедуры:

- описание внешнего вида органического соединения (агрегатное состояние, цвет) и запаха;

- отношение к нагреванию;
- исследование растворимости.

На основе предварительных испытаний можно сделать вывод о классе органического соединения.

В начале описания определяют агрегатное состояние вещества. Для твердых органических соединений указывают их форму: «кристаллический», «мелкокристаллический», «аморфный порошок». Жидкие органические соединения дополнительно характеризуют такими терминами, как вязкие, подвижные, легколетучие и т.д.

Цвет органического вещества характеризуют при помощи его названий: белый, синий, зеленый, желтый, оранжевый, красный и т.п. При оттеночных цветах на первом месте указывают тот цвет, который содержится в меньшей доле, а затем через дефис– преобладающий цвет (например, красно-коричневый). Слабоокрашенные образцы имеют оттенок цвета, название которого характеризуют суффиксом «-оват» (например, «желтоватый») или добавляют приставку «светло-» (например, «светло-желтый»).

Большинство органических соединений бесцветны. Существует две основные причины окраски органических соединений.

Первая причина - наличие в молекуле органических соединений хромофорных групп – особых функциональных групп, обеспечивающих наличие у органического вещества определенного цвета. К ним относятся азогруппы (-N=N-), нитрогруппы($-NO_2$), нитрозогруппы (-N=O), сопряженные системы двойных связей, хиноидные группировкии т.д.

Вторая причина – наличие примесей, содержащих хромофорные группы. Часто эти примеси являются продуктами медленного окисления вещества кислородом воздуха. Например, анилин обычно имеет красновато-коричневую окраску. В то же время свежеперегнанная проба является почти бесцветной.

Если неизвестное органическое соединение представляет собой бесцветную жидкость или белое кристаллическое твердое вещество, то приведенная выше информация оказывается полезной, так как позволяет исключить возможность присутствия хромофорных групп, а также других групп, превращающихся в хромофорные при окислении.

Запах органического вещества характеризуют терминами: «без запаха», «с характерным запахом», «со слабым характерным запахом».

В настоящее время взаимосвязь химического строения и запах вещества пока не создана. Следует помнить, что многие органические соединения имеют характерный запах:

- фенол (запах гуаши);
- низшие спирты; низшие жирные кислоты (муравьиная и уксусная кислота – резкий запах, а от пропионовой и выше – неприятный запах пота);
- низшие кетоны; альдегиды; галогенпроизводные углеводородов (одурманивающе сладкий запах);
- ароматические нитросоединения (запах горького миндаля);
- изонитрилы (неприятно сладковатый);
- сложные эфиры алифатических спиртов (фруктовый запах);

- меркаптаны, тиоэфиры (очень неприятный запах, сходный с запахом сероводорода).

Необходимо также испытать стойкость исследуемого вещества при нагревании. При этом следует отмечать все наблюдающиеся при этом изменения вещества: плавление, возгонку, изменение цвета, выделение запаха или разложение.

Если вещество горюче, может оказаться полезным зафиксировать внешний вид пламени. Слабосветящееся, почти голубое пламя указывает на кислородосодержащие вещества (спирты, эфиры и т. д.). Желтое, светящееся (обычно коптящее) пламя характерно для богатых углеродом ненасыщенных соединений (ароматические или ацетиленовые углеводороды).

Если вещество горит без остатка, это означает, что в нем не содержится металла.

При сжигании углеводов чувствуется запах жженого сахара.

В предварительных испытаниях определяют растворимость органических веществ вещества в различных жидкостях: воде, диэтиловом эфире, 5% растворе соляной кислоте, конц. серной кислоте, 5% растворе гидроксиде натрия, 5% растворе гидрокарбонате натрия, 85% растворе ортофосфорной кислоты.

Испытание растворимости органических соединений полезно для идентификации. На схеме показано, как последовательное применение различных растворителей позволяет довольно просто определить, к какому классу относится испытуемое соединение, какие функциональные группы оно содержит.

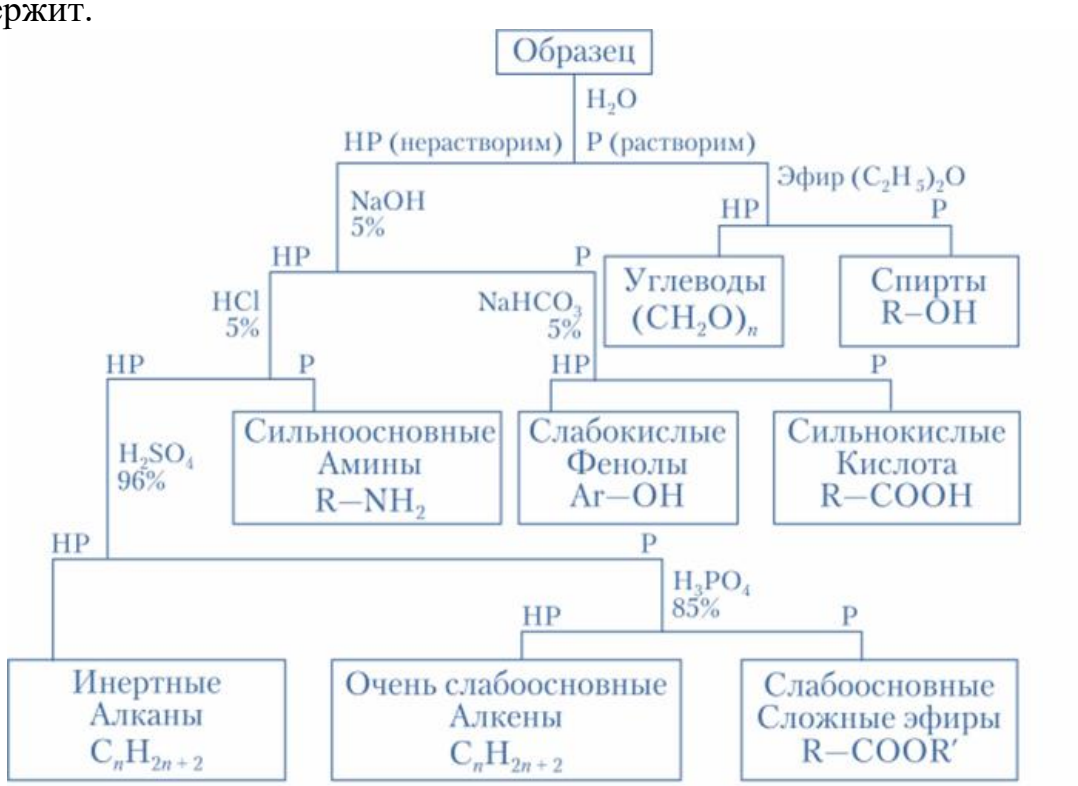


Схема 1. Растворимость органических соединений

В воде растворимы низшие спирты (содержащие до трех атомов углерода в молекуле), некоторые фенолы, карбоновые кислоты, алифатические амины.

Водные растворы исследуемых веществ пробуют на лакмус. Кислую реакцию дают растворы карбоновых кислот, а также нитрофенолы, сульфокислоты; щелочную – аминосоединения.

В диэтиловом эфире растворимо большинство органических веществ: малой растворимостью в эфире обладают углеводы, амино- и сульфокислоты, некоторые многоосновные ароматические кислоты, а также некоторые амиды, производные мочевины и многоатóмные спирты.

В 5% растворе соляной кислоте и других минеральных кислотах растворяются с образованием солей амины и другие соединения основного характера.

В 5% растворе щелочи растворяются вещества кислого характера (карбоновые кислоты, фенолы и др).

В концентрированной серной кислоте растворяются слабоосновные ароматические амины, содержащие электроноакцепторные группы в ароматическом кольце. Растворение часто сопровождается разогреванием вследствие протекания химической реакции (спирты, эфиры). Углеводороды в конц. серной кислоте не растворяются.

В 5% растворе гидрокарбоната натрия растворяются только карбоновые кислоты и фенолы, имеющие сильные электроноакцепторные заместители в бензольном кольце.

В 85% растворе H_3PO_4 растворимы сложные эфиры и нерастворимы алкены.

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, белая плотная или фильтровальная бумага, шпатель, часовое стекло, фарфоровый тигель, спиртовка, лакмусовая бумага, шпатель.

Реактивы: дистиллированная вода, концентрированная серная кислота H_2SO_4, склянки с анализируемыми органическими веществами.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить предварительный анализ органических веществ;
3. Выявить основные признаки органических соединений (цвет, запах, растворимость);
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Определение цвета и запаха органического соединения.

Цвет твердых органических веществ определяется на матово-белом фоне (белая плотная или фильтровальная бумага) при рассеянном дневном свете в условиях минимального проявления тени. Небольшое количество органического вещества (0,5–2,0г) помещают на белую бумагу и без нажима равномерно распределяют по поверхности бумаги (осторожно разравнивают шпателем или другим приспособлением) так, чтобы поверхность оставалась плоской.

Для испытания на запах 0,5-2,0 г органического средства равномерно распределяют на часовом стекле диаметром 6-8 см; через 15 мин определяют запах на расстоянии 4-6 см или делают вывод о его отсутствии.

Опыт 2. Изучение отношения органического вещества к нагреванию.

Пробу массой около 0,1 г помещают на крышку фарфорового тигля (или иную фарфоровую пластинку) и подносят к краю пламени, чтобы проверить способность вещества к воспламенению. Далее нагревают вещество сначала на небольшом пламени за защитным щитком. Постепенно нагревание увеличивают и, наконец, сильно нагревают, чтобы обеспечить полное сгорание. Отмечают следующие особенности горения вещества:

- способность воспламеняться и характер пламени;
- если вещество твердое, то отмечают, плавится ли оно и каким образом;
- запах выделяющихся паров и газов
- наличие остатка после сгорания.

Опыт 3. Изучение растворимости органического соединения.

К 0,05 – 0,1 г твердого вещества (или 0,2 мл жидкости) добавить 3 мл растворителя, который прибавляют порциями, и каждый раз хорошо взбалтывают.

Водные растворы исследуемого вещества проверяют с помощью лакмусовой бумаги.

При исследовании растворимости в кислоте или щелочи нельзя применять нагревание, так как это может вызвать гидролиз вещества.

При определении растворимости в конц. серной кислоте. Следует вначале налить в пробирку 2-3 мл кислоты, а затем вводить вещество и наблюдать за изменением температуры раствора, выделением газа или осадка, изменением окраски.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты предварительного анализа органического вещества

№	**Что делали**	**Оборудование**	**Реактивы**	**Протекающие реакции/признаки**

Выводы:

Практическая работа №3 Определение физических констант органических соединений

Постановка задачи: провести определение основных физических констант (температура кипения, температура плавления, плотность и т.д.) органических соединений.

Теоретическая часть: каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими константами в определенных условиях (температура и давление). Из этих физических констант легче всего определяются и, как правило, приводятся в химической литературе при описании отдельных соединений следующие: температура плавления, температура кипения, плотность, показатель преломления.

Перечисленные физические константы позволяют установить тождество неизвестного органического соединения с известным (идентификация), а также дать оценку степени его чистоты. Вещество можно признать чистым только тогда, когда физические константы его не изменяются после повторной очистки. Абсолютно чистое вещество можно представить себе лишь теоретически. В практике чистым называют вещество, содержащее известное, очень малое количество примесей.

Температурой плавления ($T_{пл.}$) органического вещества называют температуру, при которой его кристаллическая фаза находится в равновесии с собственным расплавом. Температура плавления соответствует температуре, при которой давление пара над твердым веществом равно давлению пара над жидкостью.

Определить температуру плавления можно в процессе плавления или в процессе кристаллизации расплава, так как, если исключено переохлаждение, то температура кристаллизации совпадает с температурой плавления. Обычно под температурой плавления подразумевают интервал температур между появлением первых капель жидкости и полным переходом твердого вещества в жидкое состояние. Для чистых индивидуальных веществ этот интервал измеряется долями градуса.

Таблица 1. Температуры плавления некоторых органических веществ

Вещество	**Т. пл., °С**
α- Нафтиламин	50
Церезин	50
Стеариновая кислота	70
Нафталин	80
Бензойная кислота	122
Коричная кислота	133
Мочевина	133

При определении температур плавления веществ в интервале 25–300 °С чаще всего используют капиллярный метод. Определение температуры плавления на основе этого метода осуществляют визуально при нагревании вещества в тонкостенном капилляре, запаянном с одной стороны. Капилляр

длиной 45-50 мм, диаметром 1,0-1,2 мм используют для бесцветных веществ и 0,8-1,0 мм для окрашенных. Температуру плавления гигроскопичных веществ определяют в капиллярах, запаянных с обоих концов.

Началом плавления считают появление первой капли в капилляре, а окончанием – исчезновение последних кристаллов вещества. Этот интервал характеризует температуру плавления. Для чистых веществ он обычно не превышает 0,5°С.

Сборка прибора для определения температуры плавления. Прибор состоит из круглодонной колбы вместимостью 100-150 мл с горлом длинной 90 мм и диаметром 30 мм. В колбу наливают на 2/3 её объёма теплоноситель, в качестве которого используют концентрированную серную кислоту, парафиновое или силиконовое масло. В горло колбы вставляют специальную пробирку длиной 150 мм и диаметром около 15 мм, которую фиксируют в горловине колбы специальным колечком с прорезью (во избежание взрыва, возможного при нагревании герметично закрытого сосуда); кроме того, на пробирке имеется отверстие для сообщения с атмосферой. Пробирку закрывают корковой пробкой со вставленным в неё укороченным термометром, нижний конец которого должен находиться на несколько миллиметров выше дна пробирки.

Капилляр закрепляют на термометре резиновым колечком (кольцо отрезают от подходящего по размерам резинового шланга). Капилляр с пробой вещества должна находиться на уровне ртутного резервуара термометра.

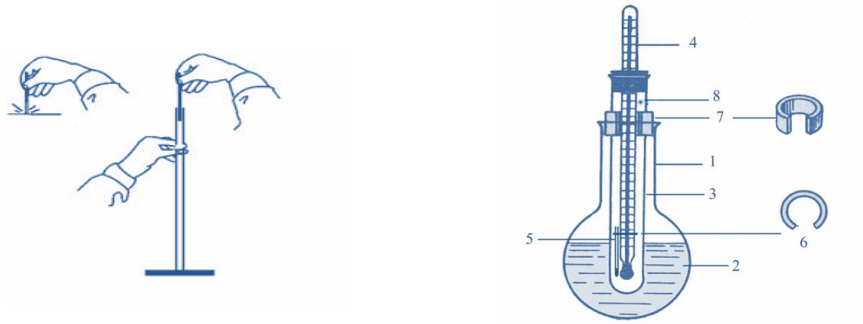


Рис. 14 Прибор для определения температуры плавления: 1 – колба, 2 – теплоноситель, 3 – пробирка, 4 – термометр, 5 – капилляр с веществом, 6 – колечко для крепления капилляра, 7 – колечко для крепления пробирки, 8 – отверстие в пробирке

Температура кипения ($T_{пл.}$) является важнейшей константой, характеризующей вещество в жидком состоянии. В процессе испарения жидкостей устанавливается равновесие между жидкостью и паром. Величина давления пара над жидкостью определяется температурой и природой жидкости. В тот момент, когда давление пара становится равным внешнему давлению, жидкость закипает.

Таблица 2. Температуры кипения некоторых органических веществ органических веществ

Вещество	Т. кип., °С
Ацетон	56
Бензол	80
Бутанол-1	117

Вещество	Т. кип., °С
Диметилформамид	153
Диэтиловый эфир	34,6
Пропанол-2	82
Петролейный эфир	40 – 65
Толуол	110
Хлороформ	61
Четыреххлористый углерод	76
Этилацетат	77

Температуру кипения можно определять как в паровой, так и в жидкой фазе. Для чистых веществ определение температуры кипения в парах дает более точные результаты, так как температура пара практически не зависит от незначительных колебаний температуры внутри жидкости, неизбежных при ее непосредственном нагревании. Действительно, в нижних слоях жидкость всегда несколько перегрета, так как находится под дополнительным гидравлическим давлением.

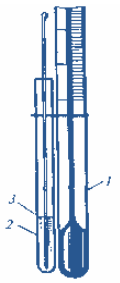


Рис. 15 Определение температуры кипения
1 – термометр;
2 – стеклянная трубка;
3 – капилляр

Определение относительной плотности. Плотность ρ – это масса единицы объема вещества: $\rho = m/V$.

Основной единицей плотности в Международной системе единиц (СИ) является килограмм на кубический метр (кг/м^3), остальные способы выражения плотности – г/см^3, г/мл, кг/л, т/м^3–являются производными от основного.

Относительная плотность вещества d – величина, равная отношению его плотности к плотности некоторого другого вещества при определенных физических условиях. Такими стандартными веществами служат вода при температуре 4°С и нормальном атмосферном давлении (760 мм рт.ст. или 101,3 кПа) или сухой воздух при 20°С и нормальном атмосферном давлении: $d = \rho / \rho_0$, где ρ – плотность вещества, ρ_0- плотность стандартного вещества.

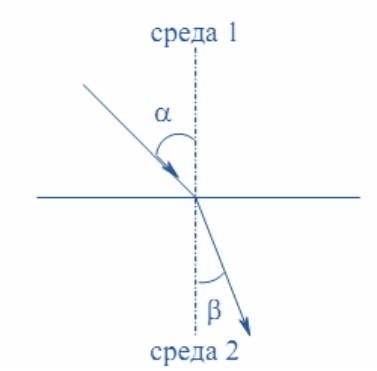
Определение показателя преломления. Показатель преломления – важная константа, позволяющая определить степень чистоты вещества, уточнить его химическую природу, а также определить концентрацию растворов.

При пересечении лучом света границы раздела двух прозрачных сред направление луча изменяется, происходит преломление луча. Это явление носит название рефракции, то есть преломление света. Угол α, образованный направлением падающего луча света с нормалью, называется углом падения, а угол β, образованный направлением преломленного луча с продолжением этой

нормали – углом преломления.

Согласно закону преломления света, для оптически однородных сред отношение синусов углов падения и преломления есть величина постоянная, называемая показателем преломления или коэффициентом преломления n: $n = \sin\alpha / \sin\beta$.

Рис. 16 Преломление света на границе двух сред



Совокупность методов физико-химического исследования жидкостей, минералов и растворов, основанных на измерении их показателей преломления, называется рефрактометрией.

Основными достоинствами рефрактометрии являются быстрота измерений, малый расход вещества и высокая точность (около 0,01%). Приборы, служащие для измерений показателя преломления, называются рефрактометрами.

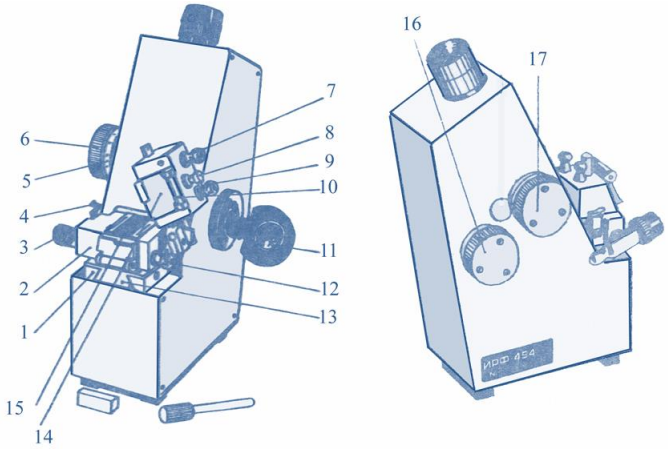


Рис. 17 Рефрактометр ИРФ 454

1 – направляющая, 2 – блок рефрактометрический, 3 – штуцер, 4 – крючок, 5 – шкала, 6 – нониус, 7 – штуцер, 8 – рукоятка, 9 – штуцер, 10 – шарнир, 11 – зеркало, 12 – штуцер, 13 – направляющая, 14 – заслонка, 15 – зеркало, 16, 17- маховики

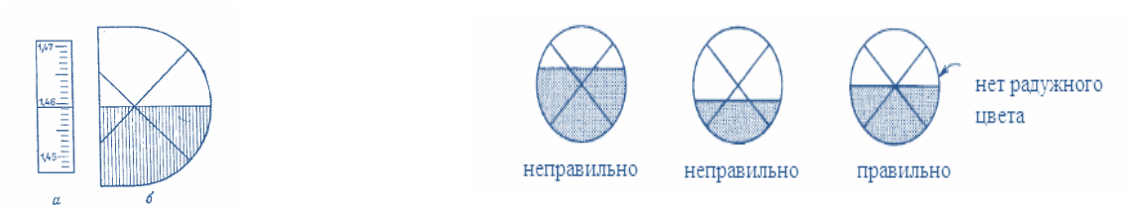


Рис. 18 Видимость перекрестия

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, капилляры, часовое стекло, ступка с пестиком, термометр, спиртовка, асбестовая сетка, колбы, пикнометр, весы, рефрактометр, стеклянная палочка, пипетка, вата, фильтровальная бумага.

Реактивы: дистиллированная вода, исследуемое органическое вещество, ацетон или спирт или эфир.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить необходимые измерения для определения физических констант органических соединений;
3. Провести обработку полученных результатов;
4. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Определение температуры плавления.

Заполнение капилляра веществом. Исследуемое вещество тонко растирают в ступке. При заполнении капилляра его открытый конец несколько раз вдавливают в порошкообразное вещество, помещенное на часовое стекло. После этого капилляр несколько раз ударяют заполненным концом о поверхность стола. Наполненный капилляр бросают запаянным концом вниз 10-15 раз через стеклянную трубку высотой 800 мм и диаметром 15-20 мм, поставленную вертикально на стеклянную или кафельную пластинку, до уплотнения вещества в слой 2-3 мм.

Нагревание прибора и наблюдение за температурой. Прибор нагревают на сетке с небольшим пламенем горелки так, чтобы температура повышалась медленно. Содержимое колбы нагревают до температуры на 10-15 °С ниже предполагаемой температуры плавления препарата, измеряя температуру в приборе термометром. Продолжают нагревать прибор, повышая температуру со скоростью 0,5 °С в минуту. Если вещество в процессе плавления разлагается, то скорость нагрева увеличивают до 2-3 °С в минуту или капилляр с препаратом помещают в прибор, предварительно нагретый до температуры приблизительно на 5 °С ниже предполагаемой температуры плавления. Началом плавления считают появление первой капли расплавленного вещества или появление мениска в капилляре, а концом – момент полного расплавления вещества.

Вспомогательным термометром определяют температуру окружающей среды, измеренной на середине выступающего столбика.

Опыт 2. Определение температуры кипения методом Сиволобова.

Маленькую стеклянную пробирку длиной 50 мм и диаметром 3–5 мм наполняют жидкостью на высоту 10 мм и помещают в нее открытым концом капилляр (длина 55 мм, диаметр 1–1,2 мм), запаянный на расстоянии 8–10 мм от нижнего края (поверхность жидкости должна быть выше точки заплавления). Пробирку прикрепляют к термометру, помещают в прибор для определения температуры плавления и нагревают. Вблизи точки кипения из капилляра

начинают выделяться пузырьки воздуха, их число быстро увеличивается, а затем появляется непрерывная цепочка мелких пузырьков пара исследуемой жидкости. Этот момент считают точкой кипения вещества и отмечают показания термометра.

Опыт 3. Определение относительной плотности жидкости.

Подготовка пикнометра к работе. Пикнометр предварительно моют ацетоном, спиртом или эфиром, после чего для просушивания продувают воздухом с помощью резиновой груши и трубки с капилляром, который вводят внутрь пикнометра.

Определение «водного числа пикнометра». Сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах при комнатной температуре. Затем определяют «водное число пикнометра», которое является постоянным для каждого пикнометра и соответствует массе воды в объеме пикнометра при 20 °С, приведенной к массе воды при 4 °С.

Для этого предварительно дистиллированную воду кипятят в небольшом стаканчике в течение 10-15 мин для удаления растворенного в ней воздуха. Затем заполняют ею пикнометр выше метки на шейке пикнометра с помощью капилляра. Заполненный пикнометр закрепляют в держателе и помещают в термостат на 10 мин при 20 °С так, чтобы уровень жидкости в шейке пикнометра был ниже уровня воды в сосуде. Затем, не вынимая пикнометр из сосуда, доводят уровень воды в шейке пикнометра до метки, отбирая лишнюю воду с помощью капилляра или свернутой в жгутик фильтровальной бумаги. Далее пробку и шейку пикнометра тщательно вытирают фильтровальной бумагой как внутри, так и снаружи. Пикнометр вынимают из сосуда, закрыв пробкой, и тщательно вытирают снаружи. Полученную массу воды в объеме пикнометра при 20 °С приводят к массе воды при 4 °С. После провести вычисления.

Опыт 4. Определение показателя преломления.

Рефрактометр устанавливают так, чтобы свет падал на окно осветительной призмы Рис. 17 (при открытой заслонке 14). Источником света может служить электролампа или дневной свет.

На чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой, не касаясь поверхности, наносят несколько капель исследуемой жидкости.

Опускают осветительную призму и прижимают ее крючком 4.

Устанавливают окуляр на отчетливую видимость перекрестия, поворотом зеркала 11 добиваются наилучшей освещенности шкалы.

Вращением маховика 16 вводят границу светотени в поле зрения окуляра. Вращают маховик 17 до исчезновения радужной окраски граничной линии.

Маховиком 16 наводят границу светотени точно на перекрестие и по шкале снимают отсчет.

Индексом для отсчета служит неподвижный вертикальный штрих призмы 10. Цена деления шкалы $5 \cdot 10^{-4}$. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале, десятитысячные доли оценивают на глаз. Так, например, в случае, изображенном на рис. а, показатель преломления равен 1,4593.

По окончании измерения обе призмы протирают сухой ватой, потом ваткой

с ацетоном, ватой с эфиром и снова сухой ватой.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Построение кривой охлаждения и определение температуры плавления. После измерения и получения значений, по данным строят кривую охлаждения, откладывая по оси абсцисс время в минутах, а по оси ординат - температуру в градусах Цельсия. Если температура понижается и затем остается постоянной в течение девяти последовательных измерений, то за температуру плавления (кристаллизации) принимают температуру, соответствующую горизонтальному участку кривой.

За результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,2 °С для термометров с ценой деления 0,1 и 0,2 °С и 1 °С для термометров с ценой деления 0,5 °С. Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа ± 0,2 °С для термометров с ценой деления 0,1 и 0,2 °С и ± 1 °С для термометров с ценой деления 0,5 °С при доверительной вероятности Р = 0,95.

Температуру плавления вычисляют по формуле: $\Delta \mathbf{T = t_1 + 0{,}00016(t_1 - t_2) \cdot h}$, где t_1 - температура кристаллизации, определенная графическим методом или по температурной остановке, °С; t_2 - температуру окружающей среды, измеренной на середине выступающего столбика, °С; h - длина выступающего столбика, выраженная в градусах шкалы термометра; 0,00016 - коэффициент расширения ртути (усредненный).

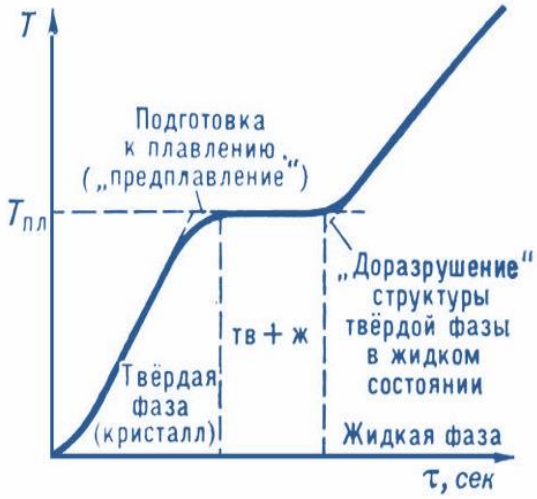


Рис. 19 Построение кривой охлаждения и определение температуры плавления

Таблица: результаты анализа органического вещества по определению температуры плавления

№	Применяемые реактивы	Температура окружающей среды, °С	Температура кристаллизации, °С	Температура плавления

Определение температуры кипения методом Сиволобова. Для точного установления температуры кипения дальнейшее нагревание прекращают и отмечают ту температуру, при которой перестанут выделяться пузырьки.

Таблица: результаты анализа органического вещества по определению температуры кипения

№	Применяемые реактивы	Температура окружающей среды, °С	Температура кипения °С

Определение относительной плотности жидкости. Для каждой пропорции находят массу воды в объеме пикнометра x при 4 °С – «водное число» пикнометра x:

$$x = \frac{\text{масса воды в объеме пикнометра при 20 °C}}{\text{масса воды в объеме пикнометра при 4 °C (x)}} = \frac{0{,}99823}{0{,}99997}$$

где 0,99823 — плотность воды в г/см^3 при 20 °С; 0,99997 - плотность воды в г/см^3 при 4 °С.

Определение относительной плотности исследуемого жидкого органического вещества. Для определения плотности исследуемой жидкости взвешивают сухой, чистый пикнометр. После этого пикнометр наполняют исследуемой жидкостью и производят такие же измерения, как описано выше для воды. Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине водной константы соответствует плотности данного вещества:

$\mathbf{d^{20}_4 = (т - т_п) / x}$, где x - водное число пикнометра; т - масса пикнометра с веществом; $т_п$ — масса пустого пикнометра.

Если плотность жидкости по условиям опыта определяют не при 20°С, а t, то при другой температуре её значение определяется по формуле:

$d^{20}_4 = d^t + a(t–20)$, где - d^t относительная плотность исследуемой жидкости при температуре испытания t°С; а- средняя температурная поправка на 1°С. Значение поправок а представлены в таблице.

Таблица 3. Температурные поправки при определении плотности

Относительная плотность	Поправка а	Относительная плотность	Поправка а
0,810–0,820	0,000752	0,880–0,890	0,000660
0,820–0,830	0,000738	0,890–0,900	0,000647
0,830–0,840	0,000725	0,900–0,910	0,000633

0,840–0,850	0,000712	0,910–0,920	0,000620
0,850–0,860	0,000699	0,920–0,930	0,000607
0,860–0,870	0,000686	0,930–0,940	0,000594
0,870–0,880	0,000673	0,940–0,950	0,000581

Таблица: результаты анализа органического вещества по определению относительной плотности

№	**«водное число» пикнометра, x**	**Масса пикнометра с веществом, m**	**Масса пустого пикнометра, m**	**Относительная плотность исследуемой жидкости, d^t**

Определение показателя преломления. Показатель преломления измеряется с точностью до четвертого знака после запятой. Первые три цифры (1,45…) – это ближайшие, находящиеся ниже горизонтального штриха сетки. Третий знак после запятой соответствует числу целых мелких делений, расположенных между ближайшим нижним оцифрованным делением и горизонтальным штрихом сетки.

Таблица: результаты анализа органического вещества по определению показателя преломления

№	**Применяемые реактивы**	**Показатель преломления**	**Температура °C**

Если при определении показателя преломления температура окружающей среды отличалась от 20°C, необходимо внести температурную поправку. Для большинства органических жидкостей при повышении температуры на 1 градус показатель преломления в среднем понижается на величину 0,00045. Зависимость показателя преломления от температуры выражается следующей формулой:

$$n_D^{20} = n_D^t + 0.00045(t - 20)$$

, где t – температура, при которой проводилось определение; 0,00045 - поправочный коэффициент.

<u>Выводы:</u>

Практическая работа №4 Методы очистки органических соединений

Постановка задачи: рассмотреть основные методы очистки органических веществ с учетом их свойств.

Теоретическая часть: полученные при синтезе вещества, как правило, содержат некоторое количество примесей (исходные вещества, не вступившие в реакцию, побочные продукты, растворители и др.). Чтобы избавиться от них, применяют различные методы очистки и выделения органических веществ.

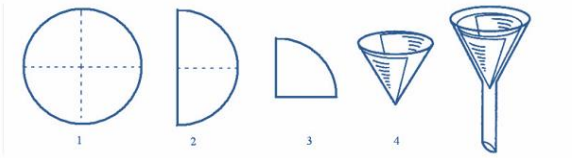
Для механического разделения твердой фазы от жидкой в лаборатории используют ряд приемов. В простейшем случае твердый осадок можно отделить от жидкой фазы путем декантации, т.е. простым сливанием жидкости с поверхности твердого вещества. Однако при этом невозможно добиться полного разделения. Для этого проводят фильтрование или центрифугирование.

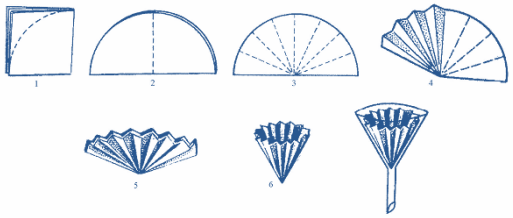
Подготовка фильтра к работе. Бумажные фильтры изготавливают из специальных сортов бумаги разной плотности. Различают гладкие и складчатые бумажные фильтры.

Гладкие фильтры используются тогда, когда целью фильтрования является выделение твердого вещества (осадка). Такой фильтр изготавливают из круга фильтровальной бумаги, диаметр которого примерно в раза больше диаметра воронки. Для этого бумажный круг складывают вчетверо (по пунктирам) и образовавшийся сегмент разворачивают в конус, одна половина которого состоит из одного, а вторая – из трёх слоёв бумаги.

При отсутствии круга используют лист бумаги, имеющий форму квадрата со стороной, примерно в 2 раза большей диаметра воронки. Его складывают вчетверо, образовавшийся малый квадрат обрезают ножницами по дуге с таким расчетом, чтобы верхний край фильтра не доходил до края воронки на 3 – 5 мм. Как и в предыдущем случае, сегмент разворачивают в конус.

Складчатые фильтры применяются чаще, так как имеют большую фильтрующую поверхность, и это намного ускоряет процесс фильтрования.





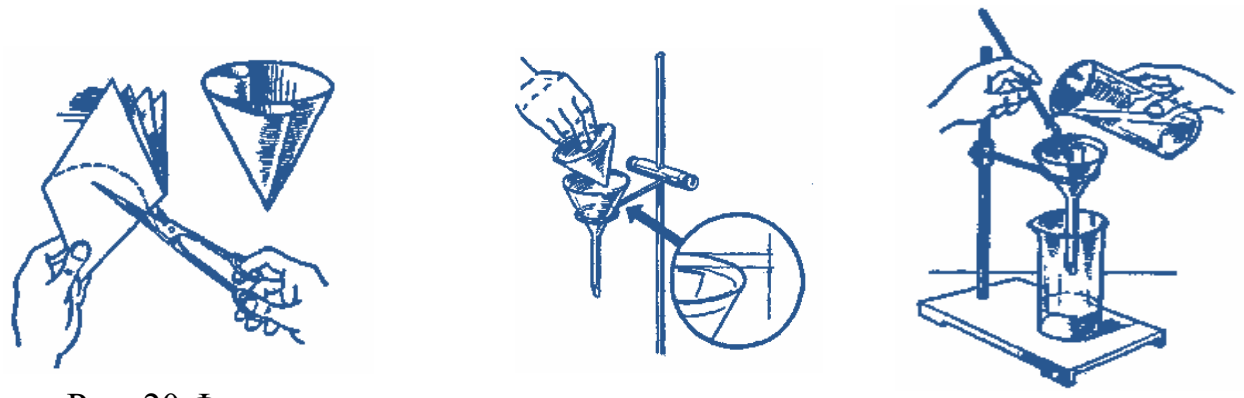


Рис. 20 Фильтрование

Фильтрование при пониженном давлении (под вакуумом) заключается в том, что в приемнике создается пониженное давление при помощи насоса, вследствие чего ускоряется процесс фильтрования. Отсасывание применяют в основном тогда, когда стремятся выделить твердое вещество, например, на конечной стадии кристаллизации.

Основным оборудованием для фильтрования под вакуумом является колба Бунзена с боковым отводом для соединения с насосом, воронка Бюхнера или Шотта.

Воронка Бюхнера — это фарфоровая воронка с перегородкой, содержащей множество отверстий. При работе отверстия закрывают обычно бумажным фильтром. Колба Бунзена — это толстостенная коническая колба с боковым отводом для присоединения шланга насоса.

Сборка установки для фильтрования при пониженном давлении.

Для правильного соединения воронки Бюхнера с колбой Бунзена, воронку устанавливают таким образом, чтобы носик воронки находился напротив отвода колбы Бунзена, для предотвращения затягивания фильтруемой жидкости в насос. Резиновый шланг водоструйного насоса необходимо подсоединить к прибору при работающем насосе. Перед фильтрованием на сетчатую перегородку воронки помещают фильтровальную бумагу, диаметр которой должен быть на один мм меньше внутреннего диаметра воронки. Уложив бумажный фильтр в воронку, смачивают его растворителем и включают насос, с тем чтобы фильтр плотно присосался ко дну воронки.

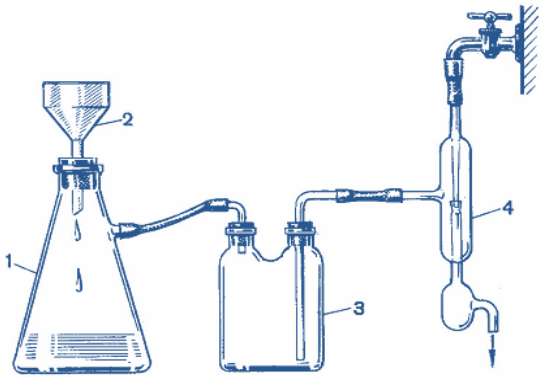


Рис. 21 Фильтрование при пониженном давлении: 1 – колба Бунзена; 2 – воронка Бюхнера; 3 – предохранительная склянка Вульфа; 4 – водоструйный насос

Для твердых веществ наиболее важным методом очистки является кристаллизация. Различают три вида кристаллизации: из растворов – перекристаллизация; из парообразного состояния – возгонка (сублимация); из расплавов – зонная плавка.

Метод перекристаллизации основан на различной растворимости вещества и сопутствующих ему примесей в данном растворителе при определенной температуре. Загрязненное вещество растворяют при нагревании в подходящем растворителе, а затем горячий раствор отфильтровывают от не растворившихся примесей и дают охладиться. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат.

Сборка прибора для перекристаллизации.

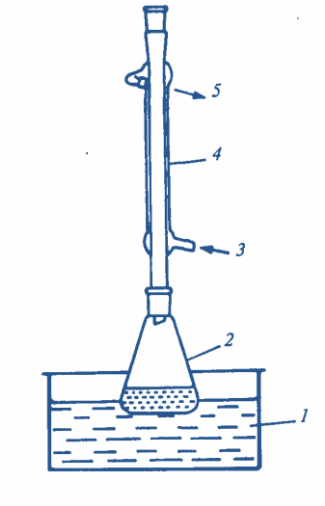


Рис. 22 Прибор для перекристаллизации: 1 – водяная баня; 2 – коническая колба; *3* – ввод воды; *4* – обратный водяной холодильник; 5 – вывод воды

Приготовление горячего насыщенного раствора. Снимают с колбы холодильник, приподнимают его и закрепляют на штативе, не меняя положения лапки. Извлекают колбу, помещают взвешенное вещество (5-10 г), наливают минимально необходимый объем воды, бросают “кипелки”. Снова собирают установку, как показано на рисунке. Нагревание производят при кипении растворителя до полного растворения вещества (нерастворимые примеси во внимание не принимать).

Возгонка (сублимация) – это переход вещества, нагретого ниже его температуры плавления, из кристаллического состояния в парообразное, минуя жидкое состояние. При охлаждении пары вновь переходят в твердое состояние. Таким образом, возгонка состоит из двух стадий, одна из которых – испарение твердого вещества, а вторая – конденсация образовавшихся паров в твердое вещество. Для очистки органических соединений возгонка удобна в том случае, когда возгоняется лишь основной продукт, а примеси не испаряются.

Возгонке подвергаются лишь те вещества, упругость пара которых в твердом состоянии достаточно велика при температуре ниже их температуры плавления.

Температура, при которой давление пара над твердым веществом равно внешнему давлению, называется температурой возгонки.

Сборка прибора для проведения возгонки.

Простейшими установками для возгонки являются фарфоровая чашка, в которую вставлена коническая стеклянная воронка носиком вверх. Носик воронки закрывают ватным тампоном и закрепляют в лапке штатива. Между чашкой и воронкой помещают лист фильтровальной бумаги с небольшими отверстиями во многих местах для пропускания паров. Это делают для того, чтобы кристаллы вещества, образовавшиеся на холодной поверхности воронки, не падали опять на возгоняемое вещество.

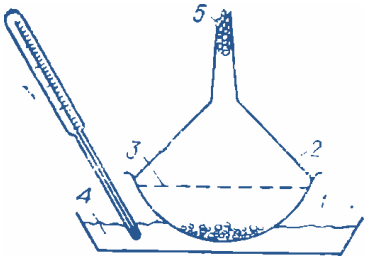


Рис. 23 Прибор для проведения возгонки: 1 — фарфоровая чашка с веществом; 2 — стеклянная воронка; 3— кружок фильтровальной бумаги с отверстием; 4 — песчаная баня; 5 — вата.

Для разделения жидких или летучих веществ используют метод перегонки. Перегонка (дистилляция) – это процесс отделения жидкости от растворенных в ней твердых веществ или менее летучих жидкостей. Она заключается в нагревании жидкого раствора до кипения и образовавшийся пар конденсируют.

С помощью перегонки можно разделить смесь жидкостей с различными температурами кипения, отделить жидкое вещество от растворенных в нем твердых или смолообразных примесей, отогнать летучий растворитель от очищаемого вещества.

Перегонка при нормальном давлении (простая перегонка) применяется, если разница в температурах кипения веществ, входящих в состав разделяемой смеси, не менее 80…100 °С или если основное вещество необходимо отделить от нелетучих примесей.

Сборка прибора для простой перегонки.

Наливание жидкости в прибор для простой перегонки. В горловину перегонной колбы вставляют химическую воронку, нижний конец которой должен находится ниже бокового отвода колбы. Через воронку наливают жидкость, объем которой должен быть не более 2/3 объёма перегонной колбы. В перегонную колбу вносят «кипелки» (кусочки фарфора или прокаленного кирпича) для равномерного кипения и для предотвращения перегрева жидкости. В горловину перегонной колбы вставляют термометр. Его устанавливают таким

образом, чтобы ртутный шарик термометра находился на 0,5 см ниже боковой трубки.

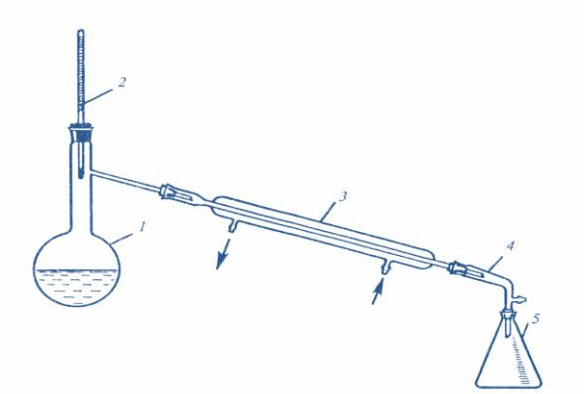


Рис. 24 Прибор для простой перегонки: 1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – холодильник Либиха; 4 – аллонж; 5 – приемная колба.

Также для очистки твердых веществ можно использовать экстракцию, но чаще всего экстрагированию подвергают водные растворы. Экстракция, или извлечение, основана на различной растворимости веществ в двух несмешивающихся жидкостях. Другими словами, экстракцией называется перевод вещества из одной фазы, в которой оно растворено, в другую жидкую фазу.

Экстракцией (экстрагированием) называется процесс извлечения вещества из жидкой фазы (раствора этого вещества в каком-либо растворителе) или из твердой фазы (смеси твердых веществ). Этот способ разделения или очистки веществ основан на различной растворимости разделяемых соединений в выбранном растворителе или в двух несмешивающихся растворителях.

Процесс экстрагирования состоит из трех стадий:

1. Приведение смеси, подлежащей экстрагированию, в тесный контакт с растворителем при обеспечении максимальной поверхности соприкосновения;

2. Разделение образовавшихся фаз путем использования любых методов разделения - отстаивания с последующей декантацией, центрифугированием, фильтрацией, добавлением веществ, вызывающих расслоение (высаливание) или кристаллизацию. В результате получают два продукта - экстракт и рафинад.

3. Удаление и регенерация растворителя из каждой образовавшейся фазы. Оно может в зависимости от свойств веществ осуществляется дистилляцией, ректификацией, сушкой, сублимацией и т.д.

Исходный раствор вещества, из которого производится извлечение, называется экстрактом, а растворитель, с помощью которого осуществляется извлечение вещества, – экстрагентом.

Простая периодическая экстракция - извлечение вещества одной или несколькими порциями свежего экстрагента периодически из одной и той же порции исходного раствора этого вещества.

Количество растворителя, необходимого для экстракции, определяется количеством раствора вещества, коэффициентом распределения, количеством вещества, заданной степенью извлечения.

Для периодической экстракции веществ из растворов или суспензий применяют делительные воронки, изготовленные из толстостенного химического стекла. Наиболее выгодной формой является коническая или грушевидная.

Дробной экстракцией называют многоступенчатую экстракцию, при которой экстрагент, частично обогащенный экстрагируемым веществом (экстракт), смешивается с новыми порциями исходного раствора, из которого происходит извлечение, а раствор, уже частично проэкстрагированный, смешивается со свежим экстрагентом.

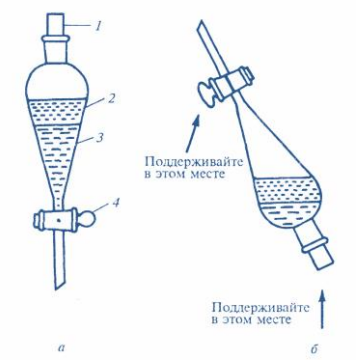


Рис. 25 Экстракция: 1 – верхнее отверстие с пробкой; 2 – экстрагент; 3 – водный раствор; 4 – кран.

Опыт показывает, что после трех- и четырехкратного извлечения экстракт будет содержать больше вещества, чем после трех- и четырехкратной простой экстракции такими же порциями экстрагента.

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, фильтровальная бумага, химический стакан (100-150 мл), химические воронки, химический стакан (250- 300 мл), стеклянная палочка, установка для горячего фильтрования, колба Бунзена, штатив, пробиркодержатель, предметное стекло, микроскоп, водяная баня, круглодонная колба (150-200 мл), холодильник Либиха, кипелки, электроплитка, асбестовая сетка, приемник, делительная воронка, мерный цилиндр (25 мл), воронка Бюхнера, термометр, делительная воронка.

Реактивы: дистиллированная вода, бензойная кислота, нафталин, пропанол-2, смесь гексана и этилового спирта (1:1), растворитель.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить основные методы очистки органических веществ;
3. Провести обработку полученных результатов;
4. Все результаты и расчеты представить в виде таблицы;
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Фильтрование при обычном давлении.

Фильтр должен быть на 5 мм меньше конуса воронки. Обрежьте фильтр, если он выходит за край воронки, иначе фильтруемая жидкость будет стекать по внешней стенки воронки. Вставлять воронку в горло сосуда так, чтобы оставался зазор между воронкой и горлом сосуда для воздуха, вытесняемого при заполнении емкости жидкостью. Перед фильтрованием смочить фильтр водой. Смесь добавляют по стеклянной палочке порциями, прижимая ее к стенке воронки. Не упирайтесь палочкой в фильтр - влажная бумага легко рвется! Не пытайтесь ускорить фильтрование, перемешивая осадок на фильтре. Для ускорения фильтрования на фильтре следует поддерживать высокий уровень жидкости, подливая ее небольшими порциями. Но, не следует воронку заполнять до краев. Новую порцию жидкости на фильтр наливают только после того, как предыдущая будет полностью отфильтрована.

Опыт 2. Фильтрование под вакуумом.

Не выключая насос, в центр воронки наливают горячую рабочую смесь, медленно заполняя ее до половины высоты (горячую смесь наливают при работающем фильтре, для того чтобы избежать всплывания фильтровальной бумаги). При фильтровании, нужно следить, чтобы осадок не переполнял воронку, а в колбе Бунзена не собиралось слишком много фильтрата, иначе он будет затягиваться в насос. При фильтровании огнеопасных жидкостей необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности. Чтобы удалить остатки маточного раствора, кристаллы на фильтре промывают небольшими порциями растворителя. Промытые кристаллы на фильтре отжимают плоской частью стеклянной пробки до тех пор, пока не перестанет капать маточный раствор. По окончании фильтрования: отсоединяют колбу Бунзена от предохранительной склянки; резиновый шланг нужно снять со склянки Бунзена, и лишь затем закрыть насос. Воронку с осадком отсоединяют от колбы; отфильтрованный осадок с помощью шпателя переносят в бюкс или на лист фильтровальной бумаги для дальнейшего высушивания.

Опыт 3. Перекристаллизация, как метод очистки кристаллических соединений.

3г загрязненной бензойной кислоты помещают в стакан емкостью 100 мл, заливают 60 мл дистиллированной воды и нагревают при перемешивании стеклянной палочкой до кипения. Если в растворе остается белый осадок бензойной кислоты, добавляют дополнительно 10-15 мл кипящей дистиллированной воды.

Кипящий раствор бензойной кислоты отделяют нерастворимых примесей методом горячего фильтрования, для чего в стакан емкостью 150-200 мл наливают около 20 мл воды (толщина слоя должна быть около 10 мм), закрывают стакан обычной воронкой с фильтром и нагревают на плитке. Когда воронка с фильтром нагреется парами кипящей воды, начинают фильтрование.

Растворение бензойной кислоты подготовку установки для горячего фильтрования начинают одновременно. Фильтрат медленно (не встряхивая) охлаждают.

Для получения крупных кристаллов раствор охлаждают медленно. Для более полного выделения осадка охлаждение ведут в бане с ледяной водой до температуры ниже комнатной.

Когда основная масса бензойной кислоты закристаллизуется, стакан с фильтратом охлаждают холодной водой. Полученный продукт отфильтровывают. После высушивания определяют массу очищенной бензойной кислоты.

Некоторые вещества очень трудно кристаллизуются даже при охлаждении. Это явление чаще всего связано с очень медленным ростом кристаллов или очень медленным образованием центров кристаллизации.

При этом используют два приема:

1. Введение «затравки». Этот прием заключается в том, что в раствор вносят кристаллы того же вещества (затравку), т.е. искусственно создают центры кристаллизации. Если чистого вещества нет, можно смочить раствором стеклянную палочку и резко охладить её, поместив в пустую охлаждаемую снаружи пробирку. В тонкой пленке жидкости на поверхности стеклянной палочки образуются кристаллы.

2. Трение стеклянной палочкой о стенки сосуда. Для этого берут неоплавленную стеклянную палочку, вносят ее в раствор и осторожно потирают о стенки сосуда. При этом образуется мелкая стеклянная пыль, отдельные пылинки могут оказаться подходящими центрами кристаллизации. Кристаллизация всегда начинается от стенок и от поверхности к центру, на твёрдых поверхностях или на границе раздела фаз.

Кристаллизация считается законченной, когда дальнейшее выпадение кристаллов не наблюдается.

Опыт 4. Возгонка (сублимация).

В сухую пробирку помещают несколько кристаллов нафталина и укрепляют ее в штативе вертикально. Верхнюю половину пробирки обертывают влажной фильтровальной бумагой начинают очень осторожно нагревать дно пробирки.

В охлаждаемой части пробирки образуются кристаллы нафталина.

Стеклянной палочкой переносят кристаллы на предметное стекло и рассматривают под микроскопом. Рекомендуется зарисовать форму кристаллов. Способность нафталина возгоняться используют в промышленности для его очистки.

Опыт 5. Очистка жидкого вещества методом простой перегонки.

Собирают установку для простой перегонки. Круглодонную колбу емкостью 200 мл закрепляют в лапке штатива, наливают примерно 100 мл спирта пропанола - 2 таким образом, чтобы жидкость занимала не более половины объема колбы и добавляют в колбу «кипелки».

Устанавливают двугорлый форштосс, к которому присоединяют холодильник Либиха, включают воду для охлаждения. Устанавливают термометр и нагревают колбу на электроплитке. Пропанол - 2 перегоняется при 85°C.

Полученный дистиллят собирают в приемник.

Опыт 6. Очистка вещества методом экстракции.

Отмерить цилиндром 20 мл анализируемой смеси (гексана и этилового спирта), перелить в делительную воронку, закрепленную в штативе.

Отмерить цилиндром 10 мл растворителя (дистиллированной воды), влить в воронку с разделяемой смесью.

Закрыть делительную воронку пробкой, вынуть из штатива, аккуратно встряхнуть, придерживая пробку. Открыть пробку, чтобы выпустить образовавшиеся пары.

Закрепить делительную воронку в штативе. При взаимодействии растворителя с очищаемым раствором растворитель будет поглощать этиловый спирт, и не будет растворяться в себе гексан. Происходит расслоение жидкости.

Отделить нижний и верхний слой в мерные цилиндры. Замерить объем полученного гексана. Рассчитать объемную долю гексана в исходной смеси.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты фильтрования при обычном давлении и под вакуумом

№	**Состав смеси для фильтрации**	**Масса фильтра, m**	**Общая масса смеси, m**

Перекристаллизация является очень важным и распространенным методом очистки органических веществ.

Расчет массовой доли вещества

W = [m (в-ва)/m(р-ра)] x100%, где

W – массовая доля растворенного вещества

m (в-ва) – масса растворенного вещества (г, кг)

m (р-ра) – масса раствора (г, кг)

Таблица: результаты перекристаллизации органического соединения, как метода очистки

№	**Масса анализируемого вещества, m**	**Масса чистого вещества, m**	**Доля чистого вещества, %**

Результатом очистки методом возгонки является сравнение массы кристаллов вещества до и после возгонки.

Определение выхода продукта:

$$\eta, \% = \frac{\text{масса очищенного вещества,г} \cdot 100\%}{\text{масса загрязненного примесями вещества,г}}$$

Таблица: результаты возгонки органического соединения, как метода очистки

№	Масса анализируемого вещества, m	Масса чистого вещества, m	Выход продукта , %

Рисунок кристаллов под микроскопом.

Очистка жидкого вещества методом простой перегонки.

Определение практического выхода продукта. Измеряют объем дистиллята и определяют практический выход в мл, а затем рассчитывают практический выход в процентах от теоретического.

$$\eta, \% = \frac{\text{объем практический,мл} \cdot 100\%}{\text{объем теоретический,мл}}$$

Таблица: результаты перегонки органического соединения, как метода очистки

№	Объем анализируемого вещества, мл	Объем дистиллята, мл	Выход продукта , %

Очистка вещества методом экстракции.

Объем анализируемого раствора (мл): V_P=___

Объем полученного гексана (мл): $V_{гексан}$=_____

Объемная доля гексана (%):

$$\omega_э = \frac{V_{гексана}}{V_P} \cdot 100 =$$

Выход гексана (%):

$$\varphi = \frac{V_{гексана}}{10} \cdot 100 =$$

Таблица: результаты анализа веществ методом экстракции

№	Объем анализируемой смеси, мл	Объем гексана, мл	Объемная доля гексана, %	Выход гексана, %

<u>Выводы:</u>

Практическая работа №5 Элементный анализ органических соединений

Постановка задачи: ознакомление с принципами качественного анализа органических веществ и методиками определения некоторых химических элементов, входящих в состав органических соединений.

Теоретическая часть: элементный анализ органических веществ (элементный микроанализ) позволяет определить количество углерода (C), водорода (H), азота (N), серы (S) и фосфора (P) в образце органического соединения. При выполнении элементного анализа органическое соединение разлагают таким образом, чтобы исследуемые элементы перешли в состав неорганических веществ. При этом углерод переходит в оксид углерода (IV), водород – в воду, азот – в цианид-ион, сера – в сульфид., фосфор – в ортофосфат-ион. Дальнейшее определение элемента проводят при помощи качественных реакций на неорганические вещества и ионы.

В состав органических соединений кроме углерода наиболее часто входят водород, кислород и азот. Из других элементов чаще всего встречаются сера, галогены, фосфор.

Качественный анализ органических веществ основан на их переводе в неорганические соединения, которые в дальнейшем исследуют методами обычного качественного анализа. О присутствии кислорода судят по данным количественного анализа.

Определение углерода. Присутствие углерода во многих (но не всех) органических веществах можно обнаружить по обугливанию соединения при осторожном его прокаливании. Отрицательный результат обугливания не всегда дает гарантию отсутствия углерода, так как ряд органических веществ (например, эфиры, спирты) испаряются при более низких температурах, чем обугливаются, а другие (например, мочевина, фталевый ангидрид) возгоняются. Поэтому наиболее общим методом открытия углерода и параллельно водорода является сжигание органического вещества в смеси с окислителем (например, с оксидом меди CuO). При этом происходит процесс, описываемый уравнением: $(C_xH_y) + 3CuO = CO_2 + H_2O + 3\ Cu$.

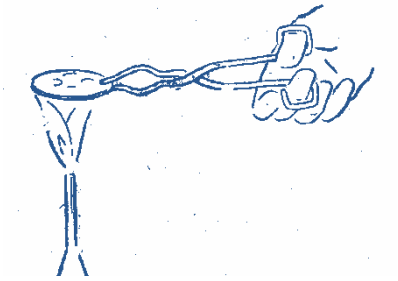


Рис. 26 Проба на обугливание

Открытие углерода и водорода (проба Либиха). При наличии углерода произойдет помутнение известковой воды, а при наличии водорода – посинение безводного сульфата меди (II). Прибор для открытия углерода и водорода:

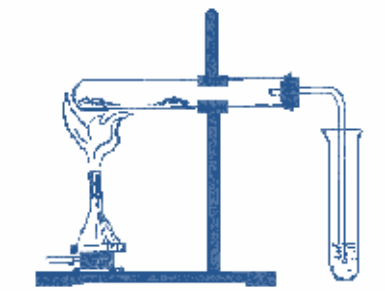


Рис. 27 Прибор для осуществления пробы Либиха

$(C_xH_y) + 3CuO = CO_2 + H_2O + 3Cu + ...$

$CuSO_4 + 5\mathbf{H}_2O = CuSO_4 \cdot 5\mathbf{H}_2O$

голубой цвет

$\mathbf{C}O_2 + Ca(OH)_2 = Ca\mathbf{C}O_3\downarrow + H_2O$

белый осадок

Определение азота. Ряд органических азотсодержащих веществ при нагревании с натронной известью выделяют аммиак, который определяют по запаху или по посинению красной лакмусовой бумажки. Натронная известь представляет собой прокаленную смесь NaOH и CaO (оксид кальция прибавляется к едкому натру для повышения температуры плавления смеси).

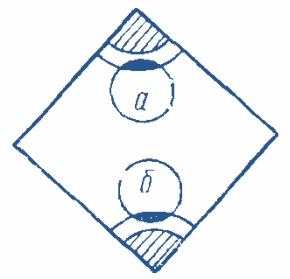


Рис. 28 Расположения пятен на фильтровальной бумаге: а, б – капли соляной кислоты

$(.....C\mathbf{N}) + Na = NaC\mathbf{N}$

$2C_2H_5OH + 2Na = 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$

$C_2H_5ONa + H_2O = C_2H_5OH + NaOH$

$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$

$Fe(OH)_2 + 2NaC\mathbf{N} = Fe(C\mathbf{N})_2 + 2NaOH$

$Fe(C\mathbf{N})_2 + 4NaCN = Na_4[Fe(C\mathbf{N})_6]$

$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$

$3Na_4[Fe(C\mathbf{N})_6] + 4FeCl_3 = =Fe_4[Fe(C\mathbf{N})_6]_3 + 12NaCl$

Определение серы в ряде органических веществ. Метод основан на окислении серы концентрированной азотной кислотой с образованием сульфат-иона. Для доказательства его присутствия используют раствор хлорида бария.

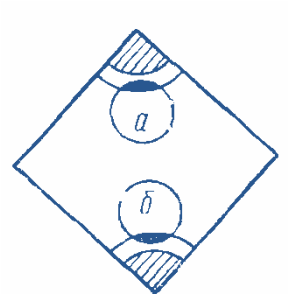


Рис. 29 Расположения пятен на фильтровальной бумаге: а – капля Pb $(CH_3COO)_2$, б – капля нитропруссида натрия

(.....**S**) +2Na = Na_2**S** + ...

$Pb(CH_3COO)_2 + Na_2$**S** = Pb**S**↓ + $2CH_3COONa$

черный осадок

Na_2**S** + Na_2 $[Fe(CN)_5NO] = Na_4$ $[Fe(CN)_5NO$**S**$]$

Определение хлора по Бельштейну. Метод заключается в образовании летучих соединений меди с галогеном, окрашивающих пламя горелки в характерный ярко-зеленый цвет.

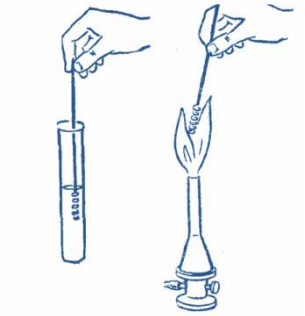


Рис. 30 Проба Бейльштейна

$(C_xH_y$**Hal**$) + O_2 =$ H**Hal** + $CO_2 + H_2O$

CuO + 2H**Hal** = Cu**Hal** $_2$ + H_2O

Метод Степанова (определение галогенов действием металлического натрия на спиртовой раствор органического вещества). Для определения галогена в органическом веществе его восстанавливают водородом в момент выделения, при этом галоген отщепляется в виде аниона, который можно открыть качественной реакцией с нитратом серебра.

$2C_2H_5OH + 2Na = 2C_2H_5ONa + 2[H]$

C…H…**Hal** + [H] = H**Hal** + …

H**Hal** + C_2H_5ONa = Na**Hal** + C_2H_5OH

$C_2H_5ONa + H_2O = C_2H_5OH + NaOH$

Na **Hal** + $AgNO_3 = NaNO_3$ + Ag**Hal** ↓

Открытие фосфора. Хотя основную массу фосфорсодержащих лекарственных веществ составляют фосфаты, известны и другие фосфорсодержащие соединения, например, армин - производное

этилфосфоновой кислоты. Обнаружение фосфора в различных соединениях, основано на предварительном переводе его в фосфат-ион.

$(\mathbf{P}\ldots) + MgO = \mathbf{P}O_4^{3-} + Mg^{2+}$

$\mathbf{P}O_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 24H^+ = (NH_4)_3\mathbf{P}O_4 \cdot 12MoO_3 \downarrow + 12H_2O$

желтый осадок

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, горелка, металлический скальпель, прибор для получения газа, вата, фильтровальная бумага, пипетка, медная проволока, газоотводная трубка, красная лакмусовая бумага, фарфоровый тигель.

Реактивы: образцы глюкозы, казеина, оксид меди (II) CuO, сульфат меди (II) $CuSO_4$, металлический натрий Na, дистиллированная вода, этиловый спирт, железный купорос $FeSO_4$, раствор соляной кислоты HCl, ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$, нитропруссид натрия Na_2 $[Fe(CN)_5NO]$, галогенсодержащее органическое вещество, конц. азотная кислота HNO_3, 1%-ного раствора нитрата серебра $AgNO_3$, оксид магния MgO, молибденовая жидкость.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить анализ органических соединений на содержание определенных химических элементов;
3. Доказать наличие углерода, водорода, азота, серы и галогенов в анализируемых образцах органических соединений с помощью качественных реакций;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Определение углерода пробой на обугливание.

На кончик металлического скальпеля помещают несколько кристаллов глюкозы и осторожно нагревают в пламени горелки. Глюкоза расплавляется, темнеет и загорается. На скальпеле остается обуглившаяся масса черного цвета – углерод.

Аналогично проводят опыт с казеином, который при нагревании вспучивается, а затем обугливается и возгорается. При горении ощущается характерный для белков запах жженых волос.

На кончик скальпеля (или крышку тигля) помещают крупинку (несколько капель) органического вещества и осторожно нагревают в пламени горелки. Органическое вещество обугливается и загорается. На кончике скальпеля остается обуглившаяся черная масса – углерод.

Проба на обугливание является только вспомогательным способом определения углерода в исследуемом веществе, так как она достоверна только при наличии обугливания. Если обугливания не происходит, то это не дает еще основания делать вывод об отсутствии в исследуемом веществе углерода, так как ряд веществ нельзя обугливать обычным путем.

Опыт 2. Открытие углерода и водорода (проба Либиха).

Соберите прибор для получения газа и проверьте его на герметичность.

Около 0,2 г испытуемого жидкого или твердого органического вещества поместите в пробирку с 1-2 г порошка оксида меди (II). Оксид меди (II) необходим для окисления органического вещества. В верхнюю часть пробирки поместите рыхлый комочек ваты с тонким слоем белого порошка, обезвоженного сульфатом меди (II). Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, которую опустите в 0,5 мл известковой воды другой пробирки. Пробирку нагревают над пламенем спиртовки.

При наличии углерода произойдет помутнение известковой воды, а при наличии водорода – посинение безводного сульфата меди (II).

Опыт 3. Открытие азота.

Для открытия азота 5-10 мг испытуемого вещества поместите в сухую тугоплавкую пробирку. Прибавляют к нему небольшой кусочек (величиной с рисовое зернышко) металлического натрия. Смесь осторожно нагревают в пламени спиртовки. Необходимо проследить, чтобы смесь расплавилась и образовался однородный сплав. Когда пробирка остынет, добавляют в нее 5 капель этилового спирта для устранения остатков металлического натрия, который реагирует со спиртом не так бурно, как с водой. Убедившись, что остаток натрия прореагировал со спиртом (прекращается шипение от выделения пузырьков газа), в пробирку добавляют 5 капель воды и нагрейте ее на пламени спиртовки, чтобы все растворилось. При этом цианистый натрий переходит в раствор, алкоголят же натрия с водой образует едкую щелочь. После этого добавьте в пробирку 1 каплю раствора железного купороса $FeSO_4$, обычно содержащего примесь соли $Fe_2(SO_4)_3$. В присутствии щелочи немедленно образуется грязно-зеленый осадок гидроксида железа (II) в смеси с желтым осадком гидроксида железа (III). При наличии в растворе избытка цианистого натрия гидроксид железа (II) образует комплекс желтой кровяной соли. В центр фильтровальной бумаги при помощи пипетки наносят одну каплю мутной жидкости из пробирки. Как только капля впитается, на ее место нанести одну каплю раствора соляной кислоты. После подкисления осадки гидроксида железа (III) растворяются, и при наличии азота немедленно появляется синее пятно образовавшейся берлинской лазури.

При отсутствии азота синего пятна не образуется. В нитросоединениях азот обнаруживается этим путем с трудом.

Опыт 4. Открытие серы.

Для открытия серы 5-10 мг испытуемого вещества помещают в сухую тугоплавкую пробирку. К веществу добавляют небольшой кусочек металлического натрия (величиной с рисовое зернышко). Держа пробирку вертикально, нагревают смесь докрасна, следя за тем, чтобы натрий плавился не отдельно, а в смеси с веществом, иначе опыт не удастся. Когда пробирка остынет, прибавляют в нее 5 капель этилового спирта для устранения остатка металлического натрия, который со спиртом образует алкоголят натрия. После окончания реакции добавляют для растворения 5 капель воды и нагревают, чтобы ускорить растворение. При сплавлении органическое вещество, содержащее серу, часто обугливается, поэтому раствор сульфида натрия

получается черным от присутствия частичек угля. Для того, чтобы избавиться от них, берут кусочек фильтровальной бумаги размером 3×3 см и, наклонив пробирку, смочите темной жидкостью сначала один угол бумажки, а затем другой. Частички угля адсорбируются в центре бумажного сектора, а раствор сульфида калия фильтруется и образует концентрический бесцветный «вытек». Отступая на 3-4 мм от границы «вытека», нанесите маленькую каплю ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$.

На границе другого пятна наносят каплю нитропруссида натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$.

В случае наличия серы на границе соприкосновения «вытеков» и капли ацетата свинца появляется темно-коричневое окрашивание, а на границе «вятеков» и капли раствора нитропруссида натрия появляется интенсивное красно-фиолетовое окрашивание.

Опыт 5. Открытие галогенов (проба Бейльштейна).

Тонкую медную проволоку загибают на конце в петлю диаметром 1-3 мм и прокаливают этот конец в бесцветном пламени горелки до прекращения окрашивания пламени. Дав почерневшей проволочке остыть, набирают петлей каплю или несколько крупинок исследуемого вещества и снова вводят петлю в наиболее горячую часть бесцветного пламени.

В присутствии галогенов пламя принимает зеленую окраску. Образовавшаяся соль окрашивает пламя в зеленый цвет.

Опыт 6. Открытие галогенов (метод Степанова).

В тугоплавкую пробирку наливают 2-3 мл этилового спирта и добавляют 1 каплю галогеносодержащего органического вещества. В полученную смесь вносят кусочек металлического натрия величиной с рисовое зерно. Начинается энергичная реакция, сопровождающаяся выделением водорода, причем часть водорода в момент выделения участвует в восстановлении хлороформа. Пробирку закрывают пробкой с прямой газоотводной трубкой и поджигают выделяющийся водород. После окончания выделения водорода и полного растворения натрия к реакционной смеси добавляют 2 мл дистиллированной воды. Избыток алкоголята натрия реагирует с водой с образованием гидроксида натрия. В воде также растворяется белый осадок хлорида натрия, плохо растворимый в этиловом спирте. Необходимо отметить, что в присутствии щелочи нельзя обнаружить хлорид-ион реакцией с нитратом серебра, так как при его добавлении будет образовываться бурый осадок гидроксида серебра. Поэтому полученный щелочной раствор подкисляют несколькими каплями концентрированной азотной кислоты (контроль по лакмусовой бумаге) и к кислому раствору добавляют несколько капель 1%-ного раствора нитрата серебра. Наблюдают выпадение осадка галагенида серебра. Цвет осадка зависит от природы галогена: AgCl — белый, AgBr — желтоватый, AgI — желтый.

Опыт 7. Открытие фосфора.

5-10 мг органического вещества смешивают с двойным количеством оксида магния и озоляют в фарфоровом тигле сначала при умеренном, затем при

сильном нагревании. После охлаждения золу растворяют в концентрированной азотной кислоте, 0,5 мл полученного раствора переносят в пробирку, добавляя 0,5 мл молибденовой жидкости и нагревают.

Появление желтого осадка фосфоромолибдата аммония $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ указывает на присутствие в составе органического соединения – фосфора.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты и уравнения реакций записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа веществ

№	Применяемые реактивы	Появление признака реакции	Что открывает данная реакция	Протекающие реакции

Выводы:

Практическая работа №6 Моделирование конформаций молекул органических соединений

Постановка задачи: научиться и совершенствовать умение составлять структурные формулы и шаростержневые модели молекул по их молекулярным формулам.

Теоретическая часть: моделирование — это метод исследования, основанный на замещении объектов-оригиналов на объекты-модели. Основными этапами моделирования являются:

1) постановка исследовательской задачи;

2) разработка модели, позволяющей решать поставленную задачу;

3) изучение самой модели – настолько детально, насколько это требуется для решения конкретной задачи;

4) «возвращение» к исходному объекту, приложение полученных знаний к оригиналу (экстраполяция), позволяющее в случае успеха решить исходную задачу.

Моделирование широко используется в химии для познания и изучения строения веществ и особенностей протекания химических реакций, для выявления оптимальных условий химико-технологических процессов и др.

Молекулярные модели - наглядное представление молекул, позволяющее судить о химическом и пространственном строении молекул. Они используют в тех случаях, когда по структурной формуле трудно или практически невозможно представить пространственное расположение атомов, в частности при изучении пространственной изомерии, в конформационном анализе, для оценки стерических препятствий.

Наглядное представление о пространственном строении молекулы дают молекулярные модели. Обычно применяют три основных типа моделей — шаростержневые, скелетные (модели Драйдинга) и полусферические (модели Стюарта–Бриглеба).

В шаростержневых моделях молекул атомы представлены разноцветными шариками, а химические связи — стержнями. Модели изготовляют из пластмассы или пластилина, окрашенной в цвета, установленные для каждого химического элемента: C – чёрный, H – белый, O – красный, N – синий, S – жёлтый, Cl - зеленый и т. д.

Шарики связаны друг с другом стержнями с учетом взаимного расположения атомов в пространстве. Шаростержневые модели удобны для рассмотрения валентных углов и вращения вокруг простых связей, однако они не отражают относительных размеров атомов и межатомных расстояний в молекуле.

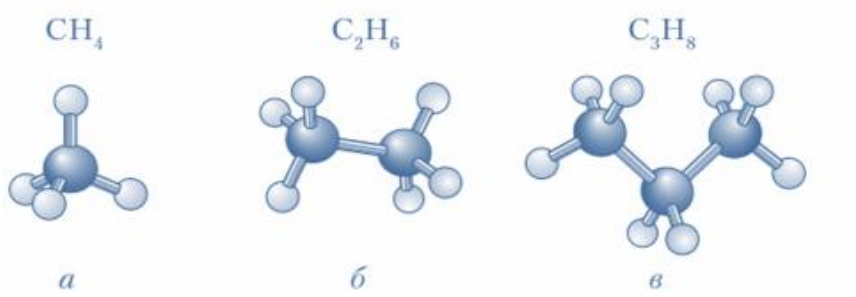


Рис. 31 Шаростержневые модели метана, этана и пропана

Длины трубок и стержней пропорциональны длинам связей между атомами водорода и элемента (0,1 нм соответствует 2,5 см). Свободные концы трубок и стержней изображают ядра атомов водорода, поэтому каждый фрагмент в отдельности является моделью молекулы простейшего водородного соединения и какого-либо элемента. В отличие от шаростержневых, модели Драйдинга ограничиваются изображением лишь скелета молекулы. Эти модели верно отражают межатомные расстояния и валентные углы в молекулах. Они позволяют имитировать внутреннее вращение, оценивать энергетическую выгодность различных конформаций, измерять расстояния между непосредственно не связанными атомами. Модели Дрейдинга особенно широко применяют при изучении стереохимии биологически активных веществ.

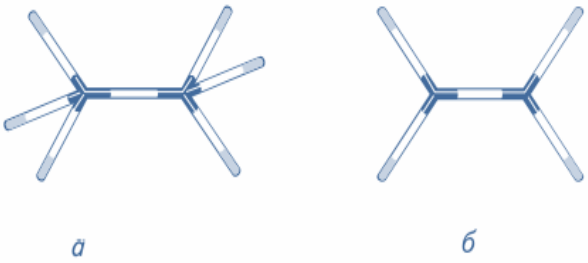


Рис. 32 Модели Дрейдинга: а-этана, б- этилена

Полусферические модели Стюарта—Бриглеба изображают реальные молекулы с учетом пространственного расположения атомов, межатомных расстояний и размеров атомов. В молекулах Стюарта-Бриглеба атомы представлены разноцветными, частично срезанными шариками, причем радиус

шара пропорционален эффективному радиусу атома ($r_{эфф}$), а расстояние от центра шара до плоскости среза – ковалентному радиусу ($r_{ков}$). В случае многовалентных атомов делают соответствующее число срезов, причем угол α между перпендикулярами из центра шара на плоскости среза равен валентному.

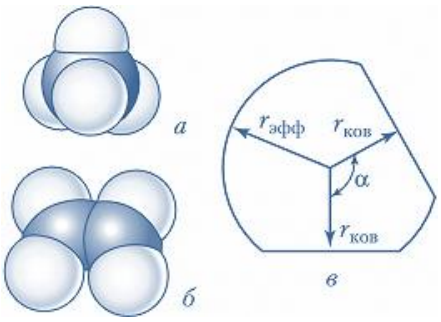
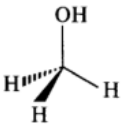


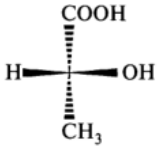
Рис. 33 Модели Стюарта – Бриглеба: а – метан; б – этилен; в – отдельный шаровой сегмент в разрезе

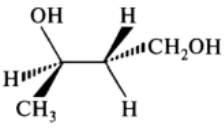
При сборке моделей сегменты соединяют между собой по плоскостям срезов, причем в случае простых связей сегменты могут вращаться один относительно другого. Модели Стюарта – Бриглеба верно передают валентные углы, межатомные расстояния и эффективные радиусы; они позволяют измерять расстояния между различными атомами и группами (0,1 нм соответствует 1,5 см). Эффективные радиусы, принятые в моделях Стюарта – Бриглеба, на 10–15% меньше ван-дер-ваальсовых радиусов, получаемых из кристаллографических данных. Это связано с тем, что модели предназначены для рассмотрения стерических эффектов в молекуле, находящейся при обычных условиях, а не при температуре абсолютного нуля.

В связи с развитием компьютерной техники область использования классических молекулярных моделей заметно сузилась, поскольку во многих случаях они могут быть с успехом заменены виртуальными моделями. Существующие программы позволяют видеть на экране скелетные, объемные и шаростержневые модели под разными углами и с разных сторон, как бы поворачивая молекулу. При необходимости можно получить данные о межатомных расстояниях, валентных и диэдрических (двугранных) углах.

Стереохимические формулы. Их используют для изображения молекул, содержащих тетраэдрические и тригональные ^{12}C, т. е. в sp^3- и sp^2-гибридном. При этом связи, располагающие-ся в пространстве перед плоскостью чертежа, изображают утолщенными или клиновидными линиями, а связи, располагающиеся за плоскостью чертежа, — штриховыми линиями. Связи, которые находятся в плоскости чертежа, изо-бражают сплошными линиями.

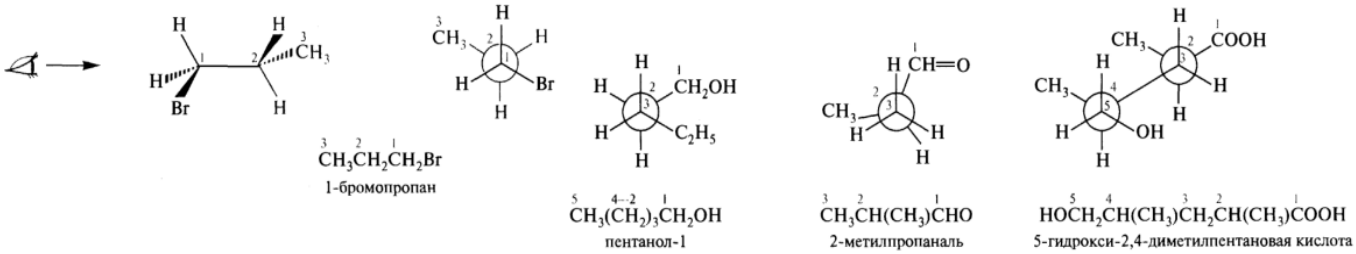

метанол


молочная кислота

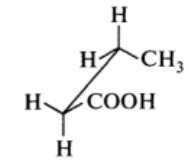

бутандиол-1,3

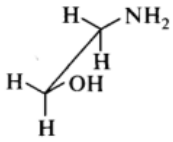
Проекционные формулы Ньюмена. Эти формулы применяют для изо-бражения двухуглеродных фрагментов молекул. При построении проекции Ньюмена узловые атомы двухатомного (в частности, двухуглеродного) фраг-мента располагают в пространстве так, чтобы они находились на одной линии с глазом наблюдателя, после чего ближний атом обозначают на бумаге точкой, а удаленный от наблюдателя атом — окружностью. Остальные связи изобра-жают сплошными линиями под углом 120°.

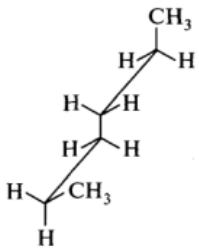
Проекционные формулы Ньюмена можно использовать также применительно к многоатомным молекулам и цик-лическим структурам.



Перспективные формулы. Для изображения двухуглеродных фрагментов молекул используют также формулы типа лесопильных козел, представляющие собой перспективное изображение молекулярной модели с непропорционально удлиненной центральной связью.

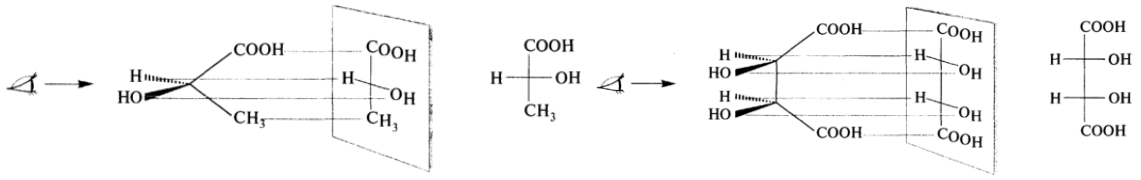

$CH_3CH_2CH_2COOH$
бутановая кислота


$H_2NCH_2CH_2OH$
2-аминоэтанол


$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
гексан

Проекционные формулы Фишера. С помощью этих формул изображают молекулы, имеющие в своем составе асимметрические атомы углерода. Для построения про-екции Фишера молекулярную модель располагают так, чтобы связи, направ-ленные к наблюдателю, образовывали на проекции горизонтальную линию. Тогда две другие связи будут удалены от наблюдателя и на проекции будут об-разовывать вертикальную линию. Это иллюстрируется примером построения проекционной формулы молочной кислоты: Аналогичным образом строят проекционные формулы молекул, имеющих более

одного асимметрического атома углерода, как это видно на примере построения проекции Фишера для одного из стереоизомеров винной кислоты.



Конформационный анализ органических соединений на основе шаростержневых моделей молекул. Причиной конформационной изомерии является способность к самопроизвольному вращению фрагментов молекулы вокруг ординарной σ – связи (С–С). В результате такого вращения возникает большое число изомеров, называемых конформациями. Конформации не возможно выделить как индивидуальные вещества, они находятся в равновесной смеси, легко переходят друг в друга.

Конформационный анализ – определение возможных конформаций органического соединения, выявление из них наиболее и наименее устойчивые формы. Один из способов конформационного анализа – работа с шаростержневыми моделями.

Конформации изображают с помощью проекций Ньюмена. Для этого шаростержневую модель молекулы располагают в направлении одной выбранной С—С-связи таким образом, чтобы атомы, образующие данную связь, заслоняли друг друга. Из выбранной пары ближний к наблюдателю атом углерода изображают точкой, а дальний — окружностью. Химические связи ближнего атома углерода с другими атомами представляют линиями, берущими начало от точки в центре круга, а дальнего — от окружности.

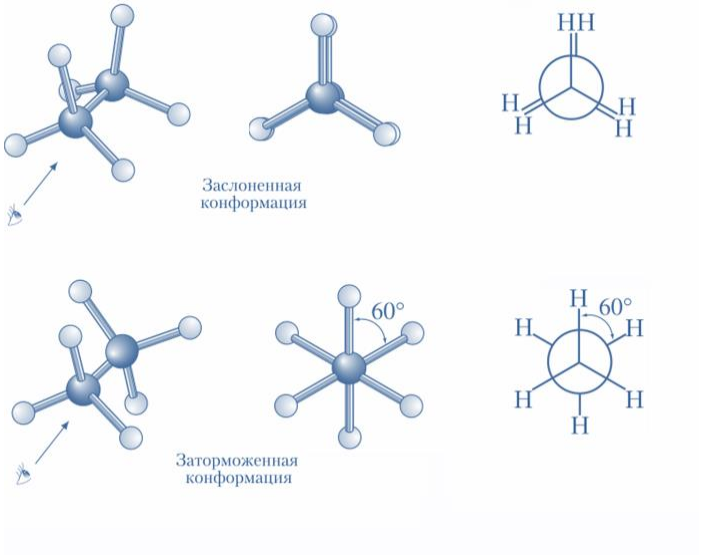
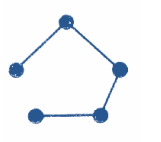


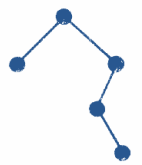
Рис. 34 Конформации этана: шаростержневые модели и проекции Ньюмена

Конформационный анализ алифатических органических соединений.

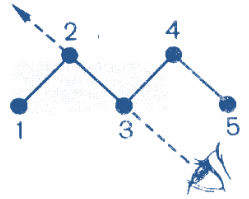
В длинных цепях атомов углерода вращение возможно между несколькими σ-связями. Углеродная цепь в этом случае может принимать разнообразные геометрические формы: клешневидная, нерегулярная, зигзагообразная.



клешневидная



нерегулярная



зигзагообразная (меньшая потенциальная энергия)

Конформации кресла обозначаются буквой С (от англ, chair — кресло), а конформации ванны — В (от англ, bath — ванна). Эти конформации свободны от углового напряжения, так как углы в них равны 109,5°.

В кресловидной конформации циклогексана отсутствуют заслоненные положения атомов водорода и углерода: расположение атомов водорода у всех атомов углерода такое же, как в заторможенной конформации этана, а атомов углерода — как в скошенной конформации бутана.

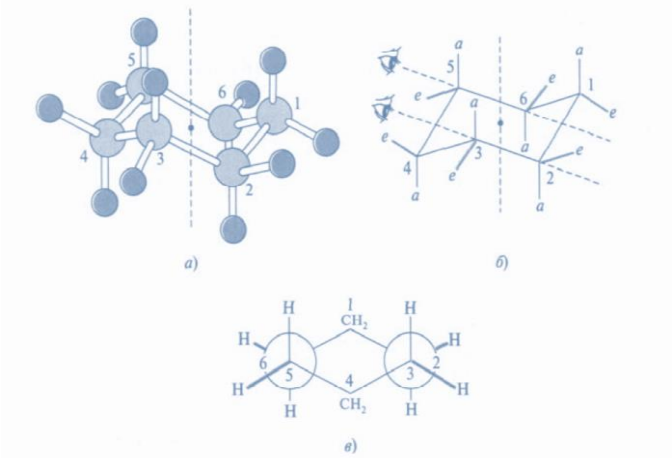


Рис. 35 Циклогексан в конформации кресла: а — шаростержневая модель; б — аксиальные (а) и экваториальные (е) связи; в — проекция Ньюмена

Шесть связей С—Н, параллельные оси симметрии кресловидной формы циклогексана, направленные попеременно вверх и вниз, называются аксиальными (символ а). Остальные шесть С—Н связей расположены под углом 109,5° к этой оси и также попеременно направлены вверх и вниз. Эти связи называются экваториальными (символ е). Таким образом, у каждого атома углерода одна связь с атомом водорода расположена аксиально и одна — экваториально.

В конформации ванны у двух пар атомов углерода (С-2 и С-3, С-5 и С-6), лежащих в основании, атомы водорода находятся в заслоненном положении. Это приводит к тому, что энергия конформации ванны на 35 кДж/моль больше, чем конформации кресла. Отсюда понятно, почему при комнатной температуре 99,9% молекул циклогексана существуют в конформации кресла.

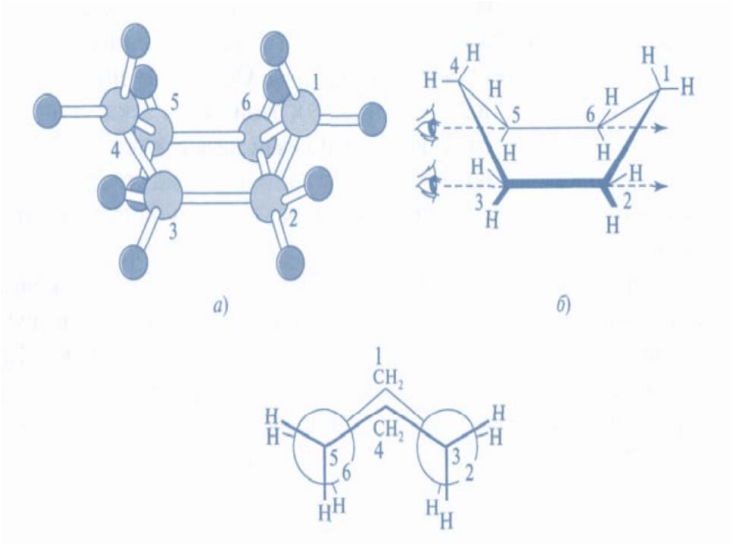


Рис. 36 Циклогексан в конформации ванны: шаростержневая модель; б — положение связей С—Н; в — проекция Ньюмена

Экспериментальная часть:

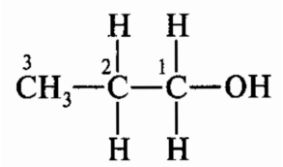
Оборудование: пластмассовые шарики разного цвета или пластилин, набор шаростержневых моделей (конструктор).

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы необходимые для работы, материалы;
2. Выполнить построение пространственных шаростержневых моделей молекул органических веществ;
3. На основе свойств органических соединений провести анализ строения молекул;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Составление шаростержневой модели молекулы пропанола на основе структурной формулы.

Для составления шаростержневой модели молекулы пропанола-1 подготавливают модели трех атомов углерода, восемь атомов водорода и одного атома кислорода. В молекуле десять связей, поэтому и стержней должно быть десять. В начале собирают последовательность из трех атомов углерода – углеродный скелет, затем формируют гидроксильную группу и присоединяют атомы водорода.



Определение двух атомов углерода, между которыми будет вращаться связь. Выберем С-С связь между первым и вторым атомами углерода.

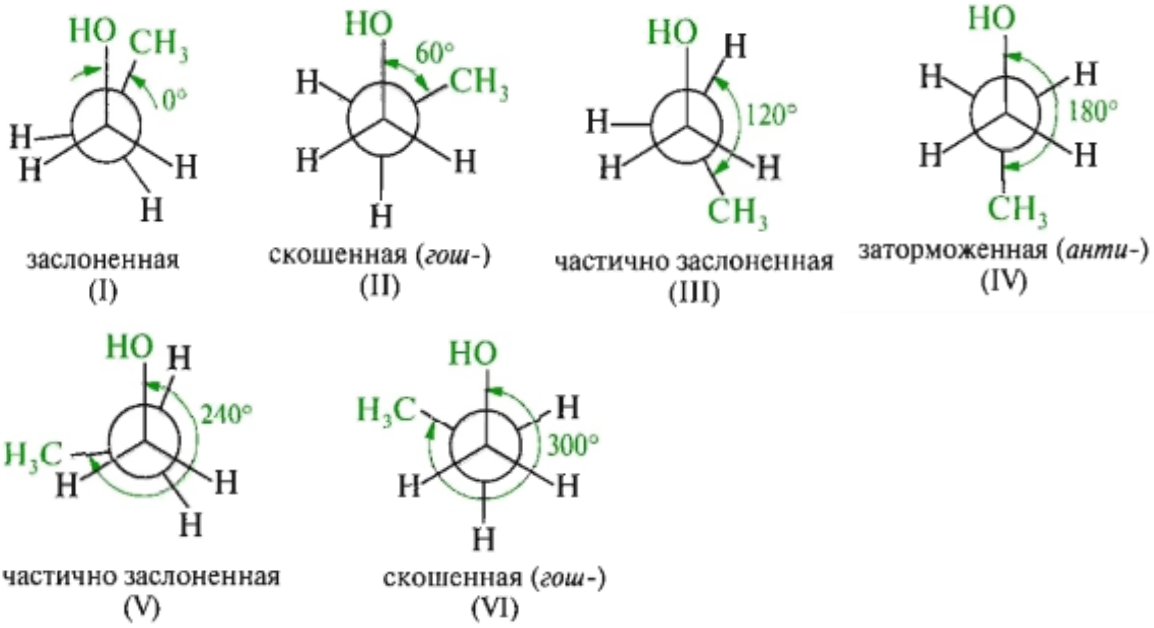
Составление проекций Ньюмена для шести конформаций, имеющиеся торсионные углы кратные 60°. При полном обороте вокруг С1−С2 принимаются во внимание шесть конформаций:

- заслоненные (I, II,V),
- скошенные (II,VI),
- заторможенная (IV).

При помощи шаростержневой модели формируются перечисленные конформации, на их основе записываются проекции Ньюмена.

Анализ полученных конформаций

Конформации пропанола-1 обладают различной потенциальной энергии. Заслоненные конформации (I), (III) и (V) энергетически менее выгодны, чем заторможенные, вследствие взаимного отталкивания электронов противостоящих связей, обусловливающего торсионное напряжение. Скошенные (гош-) конформации (II) и (VI) менее стабильны, чем гош-конформация (IV), из-за ван-дер-ваальсова напряжения, вызываемого взаимным отталкиванием объемных заместителей.



Примечание! *Для составления моделей молекул предельных углеводородов, их изомеров и галогенопроизводных, изготавливают шарики с диаметром, отвечающим ковалентному радиусу атомов:*

- *для атома углерода радиус соответствует 0,03 нм;*
- *для атома водорода – 0,0771 нм;*
- *для атома хлора – 0,099 нм.*

Также при составлении масштабных молекул необходимо учитывать длину связей атомов. Расстояние между атомами углерода в молекулах алканов составляет 0,154 нм, между атомом углерода и водорода – 0,109 нм, между атомом углерода и хлора – 0,176 нм.

Опыт 2. Составление шаростержневой модели молекулы 1-хлорпропана.

У изготовленной молекулы пропана уберите один стержень и один маленький шарик («атом водорода»). Приготовьте стержень длины, отвечающей связи углерода с хлором, и прикрепите к нему шарик («атом хлора»), отличающийся цветом от «атома водорода».

Опыт 3. Составление шаростержневых моделей изомеров бутана и пропана.

Изготовьте структурные молекулы бутана и пропана. На основе их структуры изготовьте шаростержневые модели их изомеров. Рассмотреть различие в строении изомеров, а также свойств.

Опыт 4. Составление модели углеродных цепей.

Изготовьте предложенные модели неразветвленных, разветвленных и циклических цепей: циклобутан, анилин, ацетилен, метил этиловый эфир, уксусный альдегид, ацетон, уксусная кислота.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Зарисуйте полные структурные модели составленных молекул органических соединений.

Дайте название составленных молекул органических соединений в соответствии с номенклатурой ИЮПАК.

Рассчитайте молекулярную массу составленных молекул органических соединений

Рассчитайте массовые доли элементов входящих в состав составленных молекул органических соединений:

Массовая доля элемента определяется по формуле:

$\omega = \frac{Ar \times n}{Mr}$ $\quad n = \frac{\omega \times Mr}{Ar}$, где

ω– массовая доля химического элемента;

n – число атомов химического элемента;

Ar – относительная атомная масса химического элемента;

Mr – относительная молекулярная масса**.**

Полученные результаты и уравнения реакций записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа веществ на основе свойств

№	**Вид модели**	**Вид конформации**	**Массовые доли элементов, %**	**Строение молекул**

Выводы:

Практическая работа №7 Получение и химические свойства предельных углеводородов (алканов)

Постановка задачи: экспериментальное получение и изучение свойств предельных углеводородов (алканов).

Теоретическая часть: алканы – это предельные углеводороды, содержащие только одинарные связи между атомами С–С в молекуле, т.е. содержащие максимальное количество водорода.

Все алканы — вещества, схожие по физическим и химическим свойствам, и отличающиеся на одну или несколько групп $–CH_2–$ друг от друга. Такие вещества называются гомологами, а ряд веществ, являющихся гомологами, называют гомологическим рядом.

Связь С–Н ковалентная слабополярная, связь С–С – ковалентная неполярная. Это одинарные σ-связи. Атомы углерода в алканах образуют по четыре σ-связи. Следовательно, гибридизация атомов углерода в молекулах алканов – sp^3.

Для алканов характерна структурная изомерия – изомерия углеродного скелета.

Для предельных углеводородов характерны реакции:

- разложения,
- замещения,
- окисления.

Разрыв слабо-полярных связей С – Н протекает только по гомолитическому механизму с образованием свободных радикалов.

Поэтому для алканов характерны только радикальные реакции.

Реакции замещения. В молекулах алканов связи С–Н более доступны для атаки другими частицами, чем менее прочные связи С–С.

Галогенирование. Алканы реагируют с хлором и бромом на свету или при нагревании.

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

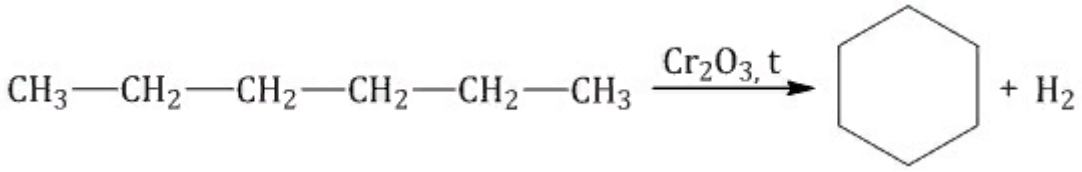
Нитрование алканов. Алканы взаимодействуют с разбавленной азотной кислотой по радикальному механизму, при нагревании до 140°С и под давлением. Атом водорода в алкане замещается на нитрогруппу NO_2.

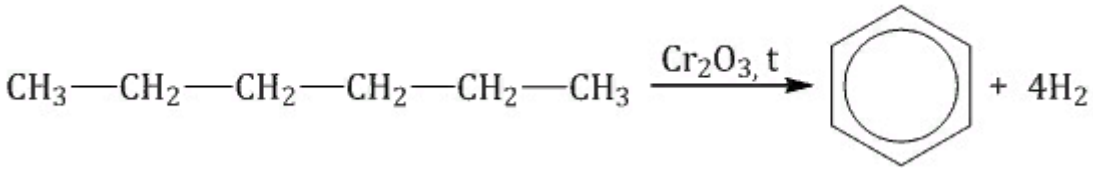
$$CH_3—CH_2—CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{t,p} CH_3—\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}—CH_3 + H_2O$$

Реакции разложения. Дегидрирование и дегидроциклизация. Дегидрирование – это реакция отщепления атомов водорода. В качестве катализаторов дегидрирования используют никель Ni, платину Pt, палладий Pd, оксиды хрома (III), железа (III), цинка и др.

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow{Ni,\ t} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow{Ni,\ t} CH{\equiv}CH + 2H_2$$





Реакции окисления алканов. Алканы – малополярные соединения, поэтому при обычных условиях они не окисляются даже сильными окислителями (перманганат калия, хромат или дихромат калия и др.).

Полное окисление – горение. Алканы горят с образованием углекислого газа и воды. Реакция горения алканов сопровождается выделением большого количества теплоты.

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$

Уравнение сгорания алканов в общем виде: $C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + Q$

При горении алканов в недостатке кислорода может образоваться угарный газ CO или сажа C. Например, горение пропана в недостатке кислорода:

$2C_3H_8 + 7O_2 \rightarrow 6CO + 8H_2O$

Промышленное значение имеет реакция окисления метана кислородом до простого вещества – углерода: $CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2H_2O$. Эта реакция используется для получения сажи.

Каталитическое окисление. Каталитическое окисление бутана – промышленный способ получения уксусной кислоты:

$$2CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{kt} 4CH_3—COOH + 2H_2O$$

При каталитическом окислении метана кислородом возможно образование различных продуктов в зависимости от условий проведения процесса и катализатора. Возможно образование метанола, муравьиного альдегида или муравьиной кислоты:

$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow{kt} 2CH_3—OH$$

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{kt} CH_2O + H_2O$$

$$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{kt} 2HCOOH + 2H_2O$$

Пиролиз (дегидрирование) метана. При медленном и длительном нагревании до 1500°C метан разлагается до простых веществ:

$$CH_4 \xrightarrow{1500^oC} C + 2H_2$$

Если процесс нагревания метана проводить очень быстро (примерно 0,01 с), то происходит межмолекулярное дегидрирование и образуется ацетилен:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^oC} HC\equiv CH + 3H_2$$

Пиролиз метана – промышленный способ получения ацетилена.

Крекинг – это реакция разложения алкана с длинной углеродной цепью на алканы с более короткой углеродной цепью и алкены. Крекинг бывает термический и каталитический. Термический крекинг протекает при сильном нагревании без доступа воздуха. При этом получается смесь алканов и алкенов с различной длиной углеродной цепи и различной молекулярной массой.

Например, при крекинге н-пентана образуется смесь, в состав которой входят этилен, пропан, метан, бутилен, пропилен, этан и другие углеводороды.

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_3 + CH_2{=}CH_2$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_2{=}CH—CH_2—CH_3$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH_3 + CH_2{=}CH—CH_3$$

Каталитический крекинг проводят при более низкой температуре в присутствии катализаторов. Процесс сопровождается реакциями изомеризации и дегидрирования. Катализаторы каталитического крекинга – цеолиты (алюмосиликаты кальция, натрия).

Изомеризация алканов. Под действием катализатора и при нагревании неразветвленные алканы, содержащие не менее четырех атомов углерода в основной цепи, могут превращаться в более разветвленные алканы.

Например, н-бутан под действием катализатора хлорида алюминия и при нагревании превращается в изобутан:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{AlCl_3,\ t} CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$$

Получение алканов.

Взаимодействие галогеналканов с металлическим натрием (реакция Вюрца). Это один из лабораторных способов получения алканов. При этом происходит удвоение углеродного скелета.

Например, хлорметан реагирует с натрием с образованием этана:

$$CH_3—Cl + 2Na + Cl—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH_3 + 2NaCl$$

Электролиз солей карбоновых кислот (электролиз по Кольбе). Это электролиз водных растворов солей карбоновых кислот.

В общем виде: $2R–COONa + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2NaOH + 2CO_2 + R–R$

Суммарное уравнение электролиза водного раствора ацетата натрия:

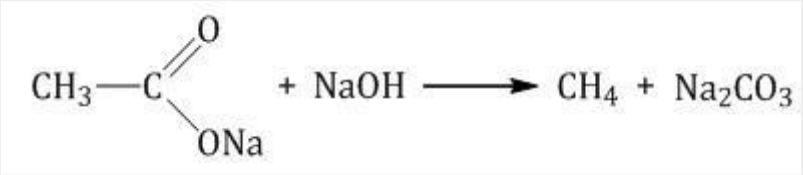
$2CH_3COONa + 2H_2O = H_2 + 2NaOH + 2CO_2 + CH_3–CH_3$

Декарбоксилирование солей карбоновых кислот (реакция Дюма). Реакция Дюма — это взаимодействие солей карбоновых кислот с щелочами при сплавлении.

$R–COONa + NaOH \rightarrow R–H + Na_2CO_3$

Декарбоксилирование — это отщепление (элиминирование) молекулы углекислого газа из карбоксильной группы (-COOH) или органической кислоты или карбоксилатной группы (-COOMe) соли органической кислоты.

При взаимодействии ацетата натрия с гидроксидом натрия при сплавлении образуется метан и карбонат натрия:



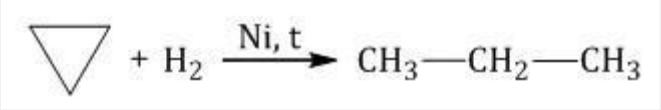
Гидрирование алкенов, алкинов, циклоалканов, алкадиенов

$$C_nH_{2n} + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} \longleftarrow 2H_2 + C_nH_{2n-2}$$

При гидрировании этилена образуется этан:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} CH_3{-}CH_3$$

При гидрировании циклопропана образуется пропан:



Синтез Фишера-Тропша. Из синтез-газа (смесь угарного газа и водорода) при определенных условиях (катализатор, температура и давление) можно получить различные углеводороды: $nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$. Это промышленный процесс получения алканов.

Получение алканов в промышленности. В промышленности алканы получают из нефти, каменного угля, природного и попутного газа. При переработке нефти используют ректификацию, крекинг и другие способы.

Гидролиз карбида алюминия. Один из способов получения метана — гидролиз карбида алюминия:

Например, кислотный гидролиз: $Al_4C_3 + 12HCl = 4AlCl_3 + 3CH_4$ или водный гидролиз: $Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$.

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, водяная баня или спиртовка, песок, газоотводная трубка, газоотводная трубка с оттянутым концом, лакмусовая бумага синяя, пинцет, стеклянная палочка.

Реактивы: дистиллированная вода, метан CH_4, уксуснокислый натрий CH_3COONa (обезвоженный), натронная известь, бромная вода (насыщенный раствор), перманганат калия $KMnO_4$, жидкие алканы, аммиак NH_3 (25%-ный раствор), серная кислота H_2SO_4, азотная HNO_3 железные опилки Fe, амальгамированный алюминий Al, кристаллический йод I_2.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить химические опыты характеризующие свойства предельных углеводородов (алканов);
3. Рассмотреть способы получения алканов, а также рассмотреть свойства предельных углеводородов и их производных;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Получение метана и изучение его свойств.

В сухую пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой , помещают смесь из обезвоженного уксуснокислого натрия и натронной извести (смеси едкого натра и оксида кальция в отношении 1:2 для предотвращения разрушения стекла щелочью) (высота слоя 6— 10 мм). Затем укрепляют пробирку горизонтально и нагревают смесь в пламени горелки.

При нагревании натриевой соли уксусной кислоты с натронной известью происходит расщепление соли с образованием метана. Нагревание натриевых солей карбоновых кислот с натронной известью является общим лабораторным способом получения предельных углеводородов. Химизм процесса:

$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4\uparrow + Na_2CO_3$

Поджигают выделяющийся газообразный метан у конца газоотводной трубки. Метан горит голубоватым не светящимся пламенем. Химизм процесса:

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Опыт 2. Отношение метана к бромной воде и перманганату калия.

В пробирку помещают 5 капель раствора перманганата калия и в другую пробирку — 5 капель бромной воды. Не прекращая нагревания смеси в пробирке первой, вводят поочередно конец газоотводной трубки в пробирки вторую и третью. Обесцвечивания растворов перманганата калия и бромной воды не происходит. В обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей. Реакции замещения у них идут в довольно жестких условиях, к реакциям присоединения алканы не способны.

Опыт 3. Бромирование предельных углеводородов.

Примечание! *Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!*

В сухую пробирку помещают 4 капли смеси жидких алканов и добавляют 1—2 капли раствора брома. Содержимое пробирки перемешивают на холоду. Окраска брома при этом не исчезает. Нагревают содержимое пробирки до исчезновения окраски. В отверстие пробирки вносят стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака, - появляется белый дымок NH_4Br. Пинцетом вносят в пробирку синюю лакмусовую бумагу, смоченную водой, - лакмусовая бумага краснеет.

Химизм процесса:

$$CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3\text{–}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CBr}\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + HBr$$

Реакция бромирования жидких алканов сопровождается выделением бромистого водорода и проходит значительно медленнее, чем бромирование газообразных алканов. Бромирование ускоряется добавлением катализаторов: железных опилок, амальгамированного алюминия, кристаллического йода.

Легче всего галогенирующие углеводороды с третичным атомом углерода в молекуле, труднее всего замещаются атомы водорода при первичном атоме углерода. Энергия связи водорода с третичным атомом углерода равна 90 ккал/моль (376,8 кДж/моль), у вторичного – 94 ккал/моль (393,5 кДж/моль), а у первичного – 99 ккал/моль (414,5 кДж/моль). Разница в скорости реакции галогенирования особенно сказывается при действии брома.

Опыт 4. Окисление предельных углеводородов.

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

Опыт 5. Действие концентрированной серной кислоты на предельные углеводороды.

В пробирку помещают 2 капли жидкого алкана и 2 капли серной кислоты. Содержимое пробирки энергично перемешивают 1-2 мин, охлаждая пробирку проточной водой. В условиях опыта алканы с серной кислотой не реагируют.

При небольшом нагревании дымящая серная кислота образует с алканами, содержащими третичный углеродный атом, сульфокислоты. При высоких температурах серная кислота действует как окислитель.

Опыт 6. Действие концентрированной азотной кислоты на предельные углеводороды.

В пробирку помещают 2 капли исследуемого алкана и добавляют 2 капли азотной кислоты. Смесь встряхивают в течение 1-2 мин. Никакого изменения в пробирке не наблюдается. Концентрированная азотная кислота на холоду не реагирует с алканами, при высокой температуре она действует как окислитель. Реакция нитрования алканов идет хорошо с разбавленной азотной кислотой при нагревании и повышенном давлении.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты и уравнения реакций записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа предельных углеводородов (алканов)

№	Применяемые реактивы	Появление признака реакции	Что открывает данная реакция	Уравнение реакции

Выводы:

Практическая работа №8 Получение и химические свойства непредельных углеводородов

Постановка задачи: экспериментальное получение и изучение свойств непредельных углеводородов.

Теоретическая часть: алкены – это непредельные (ненасыщенные) нециклические углеводороды, в молекулах которых присутствует одна двойная связь между атомами углерода C=C.

Все алкены имеют некоторые общие или похожие физические и химические свойства. Схожие по строению алкены, которые отличаются на одну или несколько групп $–CH_2–$, называют гомологами. Такие алкены образуют гомологический ряд.

Реакции присоединения. Для алкенов характерны реакции присоединения по двойной связи C=C, при которых протекает разрыв пи-связи в молекуле алкена.

Гидрирование. Алкены реагируют с водородом при нагревании и под давлением в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd и др.). Например, при гидрировании бутена-2 образуется бутан.

$$CH_3—CH{=}CH—CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$$

Галогенирование алкенов. Присоединение галогенов к алкенам происходит даже при комнатной температуре в растворе (растворители — вода, CCl_4). Например, при бромировании пропилена образуется 1,2-дибромпропан, а при хлорировании — 1,2-дихлорпропан.

$$CH_2{=}CH—CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_2(Br)—CH(Br)—CH_3$$

$$CH_2{=}CH—CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2(Cl)—CH(Cl)—CH_3$$

Гидрогалогенирование алкенов. Алкены присоединяют галогеноводороды. Реакция идет по механизму электрофильного присоединения с образованием галогенопроизводного алкана. Например, при взаимодействии этилена с бромоводородом образуется бромэтан.

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3—CH_2Br$$

Гидратация (присоединение воды) алкенов протекает в присутствии минеральных кислот. При присоединении воды к алкенам образуются спирты. Например, при взаимодействии этилена с водой образуется этиловый спирт.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3—CH_2—OH$$

Полимеризация — это процесс многократного соединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) друг с другом с образованием высокомолекулярного вещества (полимера). Например, при полимеризации этилена образуется полиэтилен, а при полимеризации пропилена — полипропилен.

$$nCH_2{=}CH_2 \xrightarrow{kat} (—CH_2—CH_2—)_n$$

$$nCH_3—CH{=}CH_2 \xrightarrow{kat} (—CH_2—CH(CH_3)—)_n$$

Окисление алкенов. Реакции окисления в органической химии сопровождаются увеличением числа атомов кислорода (или числа связей с атомами кислорода) в молекуле и/или уменьшением числа атомов водорода (или числа связей с атомами водорода). В зависимости от интенсивности и условий окисление можно условно разделить на каталитическое, мягкое и жесткое.

Каталитическое окисление протекает под действием катализатора. Взаимодействие этилена с кислородом в присутствии солей палладия протекает с образованием этаналя (уксусного альдегида).

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2,\ CuCl_2} 2\,CH_3{-}C{\overset{O}{\diagup}}{\underset{H}{\diagdown}}$$

Мягкое окисление протекает при низкой температуре в присутствии перманганата калия. При этом раствор перманганата обесцвечивается. В молекуле алкена разрывается только π-связь и окисляется каждый атом углерода при двойной связи. При этом образуются двухатомные спирты (диолы).

$$3R{-}CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \xrightarrow{0^oC} 3R{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{OH}{CH_2} + 2KOH + 2MnO_2$$

При жестком окислении под действием перманганатов или соединений хрома (VI) происходит полный разрыв двойной связи C=C и связей C-H у атомов углерода при двойной связи. При этом вместо разрывающихся связей образуются связи с кислородом. Так, если у атома углерода окисляется одна связь, то образуется группа C-O-H (спирт). При окислении двух связей образуется двойная связь с атомом углерода: C=O, при окислении трех связей — карбоксильная группа COOH, четырех — углекислый газ CO_2.

При окислении бутена-2 перманганатом калия в среде серной кислоты окислению подвергаются два фрагмента –CH=, поэтому образуется уксусная кислота:

$$5CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \longrightarrow 10CH_3{-}C{\overset{OH}{\diagup}}{\underset{O}{\diagdown}} + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 12H_2O$$

Горение алкенов. Алкены, как и прочие углеводороды, горят в присутствии кислорода с образованием углекислого газа и воды. В общем виде уравнение сгорания алкенов выглядит так: $C_nH_{2n} + 3n/2O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O + Q$.

Получение алкенов. Дегидрирование алканов. При дегидрировании алканов, содержащих от 2 до 4 атомов углерода в молекуле, образуются двойные и тройные связи. Например, при дегидрировании этана может образоваться этилен или ацетилен:

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{Ni,\ t} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{Ni,\ t} CH{\equiv}CH + 2H_2$$

Крекинг – это реакция разложения алкана с длинной углеродной цепью на алканы и алкены с более короткой углеродной цепью. Крекинг бывает термический и каталитический.

Дегидрогалогенирование галогеналканов. Галогеналканы взаимодействуют с щелочами в спиртовом растворе. При этом происходит дегидрогалогенирование – отщепление (элиминирование) атомов водорода и галогена от галогеналкана.

Например, при взаимодействии хлорэтана с спиртовым раствором гидроксида натрия образуется этилен.

$$CH_3—CH_2Cl + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_2=CH_2 + KCl + H_2O$$

Дегидратация спиртов. При нагревании спиртов (выше 140оС) в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота) или катализаторов (оксид алюминия) протекает дегидратация. Дегидратация — это отщепление молекул воды. При дегидратации спиртов образуются алкены. Например, при дегидратации этанола при высокой температуре образуется этилен.

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

Дегалогенирование дигалогеналканов. Дигалогеналканы, в молекулах которых два атома галогена расположены у соседних атомов углерода, реагируют с активными металлами с образованием алкенов. Как правило, для отщепления используют двухвалентные активные металлы — цинк или магний. Например, 1,2-дихлорпропан реагирует с цинком с образованием пропилена.

$$CH_3—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} + Zn \longrightarrow CH_3—CH=CH_2 + ZnCl_2$$

Алкины – это непредельные (ненасыщенные) нециклические углеводороды, в молекулах которых присутствует одна тройная связь между атомами углерода C≡C.

Все алкины имеют общие или похожие физические и химические свойства. Схожие по строению алкины, которые отличаются на одну или несколько групп –CH2–, называют гомологами. Такие алкины образуют гомологический ряд. Первый представитель гомологического ряда алкенов – этин (ацетилен) C2H2, или CH≡CH.

Для алкинов характерны реакции присоединения по тройной связи C≡C с разрывом π-связей.

Гидрирование алкинов протекает в присутствии катализаторов (Ni, Pt) с образованием алкенов, а затем сразу алканов. Например, при гидрировании бутина-2 в присутствии никеля образуется сначала бутен-2, а затем бутан.

$$CH_3—C\equiv C—CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t,\ p} CH_3—CH=CH—CH_3$$

$$CH_3—C\equiv C—CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{Ni,\ t,\ p} CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$$

Галогенирование алкинов. Присоединение галогенов к алкинам происходит даже при комнатной температуре в растворе (растворители — вода, CCl4). Например, при бромировании пропина сначала образуется 1,2-дибромпропен.

$$CH\equiv C—CH_3 + Br_2 \longrightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{CH}=\underset{\underset{Br}{|}}{C}—CH_3$$

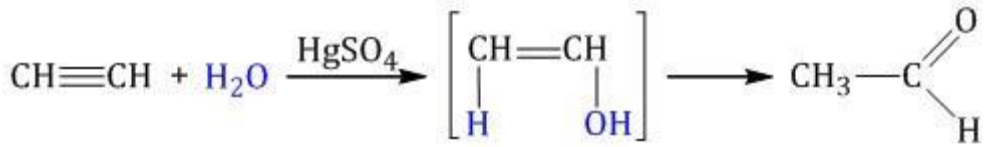
Гидрогалогенирование алкинов. Алкины присоединяют галогеноводороды. Реакция протекает по механизму электрофильного присоединения с

образованием галогенопроизводного алкена или дигалогеналкана. Например, при взаимодействии ацетилена с хлороводородом образуется хлорэтен, а затем 1,1-дихлорэтан.

$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl$$

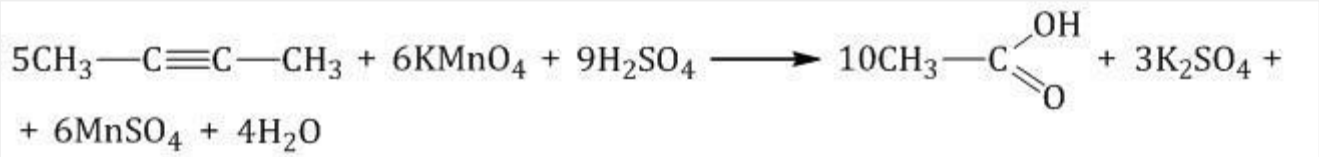
$$CH_2{=}CHCl + HCl \longrightarrow CH_3{-}CHCl_2$$

Гидратация (присоединение воды) алкинов протекает в присутствии кислоты и катализатора (соли ртути II). Сначала образуется неустойчивый алкеновый спирт, который затем изомеризуется в альдегид или кетон. Например, при взаимодействии ацетилена с водой в присутствии сульфата ртути образуется уксусный альдегид.



Алкины, как и прочие углеводороды, горят с образованием углекислого газа и воды. Уравнение сгорания алкинов в общем виде: $C_nH_{2n-2} + (3n-1)/2O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O + Q$.

Окисление алкинов сильными окислителями. Алкины реагируют с сильными окислителями (перманганаты или соединения хрома (VI)). При этом происходит окисление тройной связи C≡C и связей C-H у атомов углерода при тройной связи. При этом образуются связи с кислородом. При окислении бутина-2 перманганатом калия в среде серной кислоты окислению подвергаются два фрагмента CH3–C≡, поэтому образуется уксусная кислота:



Получение алкинов. Дегидрирование алканов. При дегидрировании алканов, содержащих от двух до трех атомов углерода в молекуле, образуются двойные и тройные связи. Например, при дегидрировании этана может образоваться этилен или ацетилен:

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{Ni,\ t} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{Ni,\ t} CH{\equiv}CH + 2H_2$$

Пиролиз метана – это промышленный способ получения ацетилена.

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^oC} HC{\equiv}CH + 3H_2$$

Гидролиз карбида кальция. Лабораторный способ получения ацетилена – водный или кислотный гидролиз карбида кальция CaC_2.

$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$

<u>Экспериментальная часть:</u>

<u>Оборудование:</u> пробирки, водяная баня или спиртовка, газоотводная трубка, газоотводная трубка с оттянутым концом, пробиркодержатель, шпатель.

<u>Реактивы:</u> песок, этанол C_2H_5OH (96%-ный), концентрированная серная кислота H_2SO_4, сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$, бромная вода Br_2, углекислый

натрий CH_3COONa, перманганат калия $KMnO_4$, ацетилен C_2H_2, карбид кальция CaC_2 (в кусочках), нитрат серебра $AgNO_3$ (0,2 н. раствор), аммиак NH_3 (концентрированный раствор), этилен C_2H_4, жидкие алкены (керосин), карбонат натрия Na_2CO_3.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить химические опыты характеризующие свойства непредельных углеводородов (алкенов и алкинов);
3. Рассмотреть способы получения алкенов и алкинов, а также рассмотреть свойства непредельных углеводородов и их производных;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Получение этилена и его горение.

В сухую пробирку помещают несколько крупинок песка, 6 капель этилового спирта и 8 капель концентрированной серной кислоты. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагревают смесь на пламени горелки. Выделяющийся газ поджигают у конца газоотводной трубки – он горит светящимся пламенем. Химизм процесса:

$CH_3\text{-}CH_2OH + HO\text{–}SO_3H \rightarrow CH_3\text{-}CH_2O\text{-}SO_3H + H_2O$

этилсерная кислота

Этилсерная кислота – моноэфир неорганической двухосновной кислоты – при нагревании разлагается: $CH_3\text{-}CH_2O\text{-}SO_3H \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4$

Выделяющийся этилен горит светящимся пламенем:

$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

Концентрированная серная кислота является окислителем. При нагревании смеси спирта с концентрированной серной кислотой образуется кроме этилена и следов диэтилового эфира ($C_2H_5 – O – C_2H_5$) ряд продуктов окисления органических соединений, например CO_2, уголь C (обычно смесь в пробирке чернеет). Серная кислота при этом восстанавливается углеродом до диоксида серы:

$2H_2SO_4 + C \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$

Диоксид серы также может обесцвечивать растворы брома и перманганата калия подобно этилену. Поэтому обычно образующийся этилен промывают раствором щелочи для очистки от SO_2. Если реакцию вести в присутствии песка, сульфата алюминия (катализаторы, ускоряющие дегидратацию спирта), почернения смеси не происходит, следовательно, диоксид серы не образуется. Дегидратация спиртов является общим способом получения непредельных углеводородов.

Опыт 2. Присоединение к этилену брома.

Не прекращая нагревания пробирки со смесью спирта и серной кислоты (см. опыт 1), опускают конец газоотводной трубки в пробирку с 5 каплями бромной воды. Бромная вода быстро обесцвечивается вследствие присоединения атомов брома по месту двойной связи. Химизм процесса:

$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br\text{-}CH_2Br$ 1,2- дибромэтан

Для алкенов характерны реакции присоединения по месту двойной связи. Реакция обесцвечивания водного раствора брома служит качественной реакцией на двойную связь.

Опыт 3. Окисление непредельных углеводородов.

В пробирку вводят 1 каплю жидкого алкена, 1 каплю раствора углекислого натрия и добавляют при энергичном взбалтывании 2-3 капли раствора перманганата калия. Фиолетовый цвет исчезает, и появляется коричневая окраска от образовавшегося диоксида марганца.

Реакция окисления алкенов перманганатом калия в нейтральном или щелочном водных растворах служит аналитической реакцией на двойную связь. В более жестких условиях – в кислой среде и при нагревании – происходит расщепление молекулы по месту двойной связи. По продуктам окисления устанавливают структуру алкена и положение двойной связи.

Опыт 4. Получение ацетилена и его горение.

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

В пробирку помещают маленький кусочек карбида кальция CaC_2, добавляют 2 капли воды и закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец. В пробирке бурно выделяется газообразный ацетилен. Химизм процесса: $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$

Поджигают ацетилен у конца газоотводной трубки. Он горит светящимся, коптящим пламенем. Реакция взаимодействия карбида кальция с водой экзотермична.

Опыт 5. Образование ацетиленида серебра.

В пробирку вносят 2 капли раствора нитрата серебра и прибавляют 1 каплю раствора аммиака – образуется осадок гидроксида серебра. При добавлении 1-2 капель раствора аммиака осадок AgOH легко растворяется с образованием аммиачного раствора оксида серебра ($[Ag(NH_3)_2]OH$).

Через аммиачный раствор оксида серебра пропускают ацетилен (см. опыт 1). В пробирке образуется светло-желтый осадок ацетиленида серебра, который затем становится серым. Химизм процесса:

$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$

<u>Обработка результатов:</u>

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты и уравнения реакций записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа веществ на наличие непредельности.

№	Применяемые реактивы	Появление признака реакции	Что открывает данная реакция	Протекающие реакции

<u>Выводы:</u>

Практическая работа №9 Идентификация одноатомных, многоатомных спиртов и фенолов на основе функционального анализа

Постановка задачи: исследовать химические свойства одноатомных, многоатомных спиртов и фенолов, осуществить качественные реакции на гидроксильные соединения.

Теоретическая часть: гидроксисоединения – это органические вещества, молекулы которых содержат, помимо углеводородной цепи, одну или несколько гидроксильных групп ОН. Гидроксисоединения делят на спирты и фенолы.

Спирты – органические вещества, молекулы которых содержат, помимо углеводородной цепи, одну или несколько гидроксильных групп ОН.

Химические реакции гидроксисоединений идут с разрывом одной из связей: либо С–ОН с отщеплением группы ОН, либо связи О–Н с отщеплением водорода. Это реакции замещения, либо реакции отщепления (элиминирования).

Таким образом, для спиртов характерны следующие свойства:

- слабые кислотные свойства, замещение водорода на металл;
- замещение группы ОН
- отрыв воды (элиминирование) – дегидратация
- окисление
- образование сложных эфиров — этерификация

Кислотные свойства. Спирты – неэлектролиты, в водном растворе не диссоциируют на ионы; кислотные свойства у них выражены слабее, чем у воды.

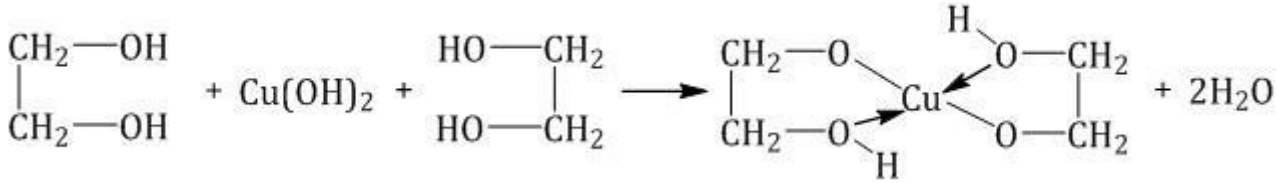
Взаимодействие с раствором щелочей. При взаимодействии спиртов с растворами щелочей реакция практически не идет, т. к. образующиеся алкоголяты почти полностью гидролизуются водой.

$$R{-}OH + NaOH \rightleftharpoons R{-}ONa + H_2O$$

Спирты взаимодействуют с активными металлами (щелочными и щелочноземельными). При этом образуются алкоголяты. При взаимодействии с металлами спирты ведут себя, как кислоты. Например, этанол взаимодействует с калием с образованием этилата калия и водорода.

$$2CH_3{-}CH_2{-}OH + 2K \longrightarrow 2CH_3{-}CH_2{-}OK + H_2\uparrow$$

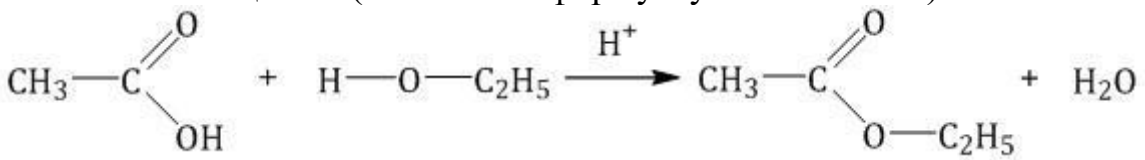
Взаимодействие с гидроксидом меди (II). Многоатомные спирты взаимодействуют с раствором гидроксида меди (II) в присутствии щелочи, образуя комплексные соли (качественная реакция на многоатомные спирты). Например, при взаимодействии этиленгликоля со свежеосажденным гидроксидом меди (II) образуется ярко-синий раствор гликолята меди:



При взаимодействии спиртов с галогеноводородами группа ОН замещается на галоген и образуется галогеналкан. Например, этанол реагирует с бромоводородом.

$$CH_3—CH_2—OH + HBr \xrightarrow{H^+} CH_3—CH_2—Br + H_2O$$

Этерификация (образование сложных эфиров). Одноатомные и многоатомные спирты вступают в реакции с карбоновыми кислотами, образуя сложные эфиры. Например, этанол реагирует с уксусной кислотой с образованием этилацетата (этилового эфира уксусной кислоты):



Внутримолекулярная дегидратация. При высокой температуре (больше 140°С) происходит внутримолекулярная дегидратация и образуется соответствующий алкен. Например, из этанола под действием концентрированной серной кислоты при температуре выше 140 градусов образуется этилен:

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

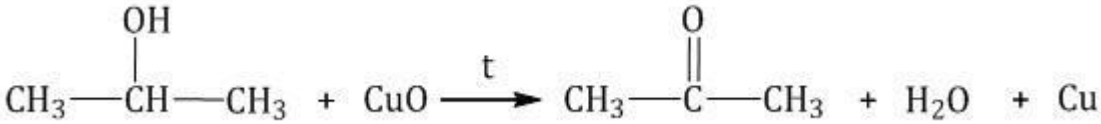
Межмолекулярная дегидратация. При низкой температуре (меньше 140°С) происходит межмолекулярная дегидратация по механизму нуклеофильного замещения: ОН-группа в одной молекуле спирта замещается на группу OR другой молекулы. Продуктом реакции является простой эфир. Например, при дегидратации этанола при температуре до 140°С образуется диэтиловый эфир:

$$2\,CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3 + H_2O$$

Реакции окисления в органической химии сопровождаются увеличением числа атомов кислорода (или числа связей с атомами кислорода) в молекуле и/или уменьшением числа атомов водорода (или числа связей с атомами водорода). В зависимости от интенсивности и условий окисление можно условно разделить на каталитическое, мягкое и жесткое.

Спирты можно окислить оксидом меди (II) при нагревании. При этом медь восстанавливается до простого вещества. Первичные спирты окисляются до альдегидов, вторичные до кетонов, а метанол окисляется до метаналя. Например, этанол окисляется оксидом меди до уксусного альдегида:

Например, пропанол-2 окисляется оксидом меди (II) при нагревании до ацетона:



Спирты можно окислить кислородом в присутствии катализатора (медь, оксид хрома (III) и др.). Первичные спирты окисляются до альдегидов,

вторичные до кетонов, а метанол окисляется до метаналя. Например, при окислении пропанола-1 образуется пропаналь:

$$2CH_3—CH_2—CH_2—OH + O_2 \xrightarrow{Cu,\ t} 2CH_3—CH_2—C(=O)H + 2H_2O$$

При жестком окислении под действием перманганатов или соединений хрома (VI) первичные спирты окисляются до карбоновых кислот, вторичные спирты окисляются до кетонов, метанол окисляется до углекислого газа. Например, при взаимодействии метанола с перманганатом калия в серной кислоте образуется углекислый газ:

$$5CH_3—OH + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \longrightarrow 5CO_2 + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 19H_2O$$

Горение спиртов. Образуются углекислый газ и вода и выделяется большое количество теплоты. Например, уравнение сгорания метанола: $2CH_3OH + 3O_2 = 2CO_2 + 4H_2O$.

Получение спиртов. Щелочной гидролиз галогеналканов. При взаимодействии галогеналканов с водным раствором щелочей образуются спирты. Атом галогена в галогеналкане замещается на гидроксогруппу. Например, при нагревании хлорметана с водным раствором гидроксида натрия образуется метанол:

$$CH_3—Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3—OH + NaCl$$

Гидратация (присоединение воды) алкенов протекает в присутствии минеральных кислот. При присоединении воды к алкенам образуются спирты. Например, при взаимодействии этилена с водой образуется этиловый спирт:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3—CH_2—OH$$

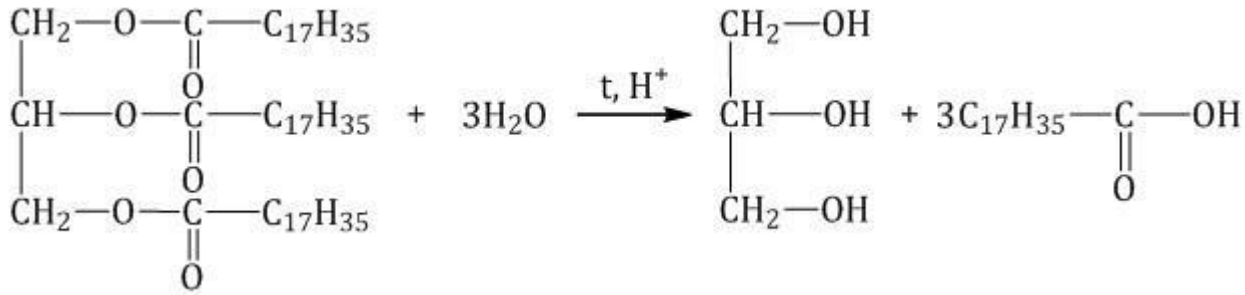
Гидрирование карбонильных соединений. Присоединение водорода к альдегидам и кетонам протекает при нагревании в присутствии катализатора. При гидрировании альдегидов образуются первичные спирты, при гидрировании кетонов — вторичные спирты, а из формальдегида образуется метанол. Например, при гидрировании этаналя образуется этанол:

$$CH_3—C(=O)H + H_2 \xrightarrow{kt,\ t} CH_3—CH_2—OH$$

Окисление алкенов холодным водным раствором перманганата калия. Алкены реагируют с водным раствором перманганата калия без нагревания. При этом образуются двухатомные спирты (гликоли).

$$3\,R—CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \xrightarrow{0^oC} 3R—CH(OH)—CH_2(OH) + 2KOH + 2MnO_2$$

Гидролиз жиров – способ получения многоатомных спиртов. Под действием кислоты жиры гидролизуются до глицерина и карбоновых кислот, которых входили в молекулу жира. Например, при гидролизе тристеарата глицерина образуется глицерин и стеариновая кислота:



Сходство и отличие фенола и спиртов.

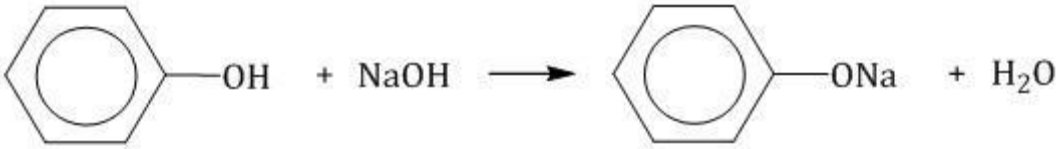
Сходство: как фенол, так и спирты реагируют с щелочными металлами с выделением водорода.

Отличия:

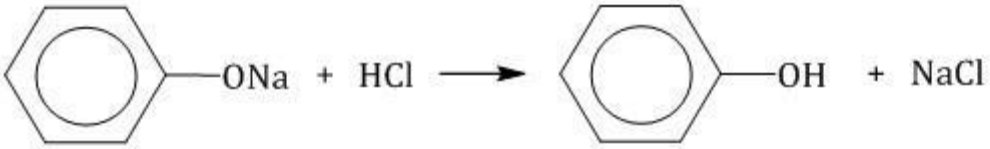
- фенол не реагирует с галогеноводородами: ОН- группа очень прочно связана с бензольным кольцом, её нельзя заместить;
- фенол не вступает в реакцию этерификации, эфиры фенола получают косвенным путем;
- фенол не вступает в реакции дегидратации.
- фенол обладает более сильными кислотными свойствами и вступает в реакцию со щелочами.

Кислотные свойства фенолов. Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, т. к. за счет участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с π-электронной системой бензольного кольца полярность связи О–Н увеличивается.

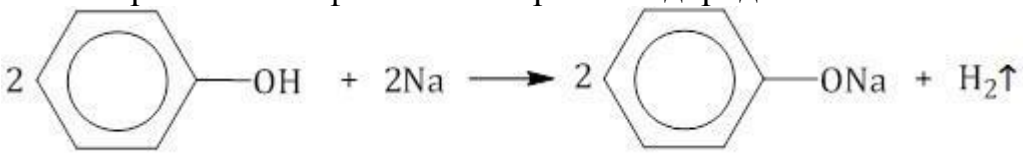
В отличие от спиртов, фенолы реагируют с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, образуя соли – феноляты. Например, фенол реагирует с гидроксидом натрия с образованием фенолята натрия:



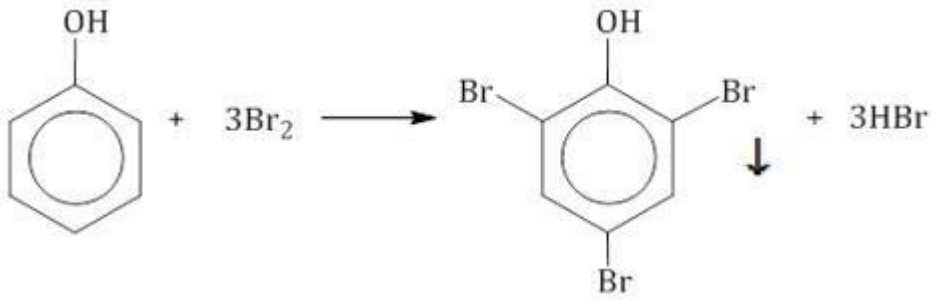
Так как фенол – более слабая кислота, чем соляная и даже угольная, его можно получить из фенолята, вытесняя соляной или угольной кислотой:



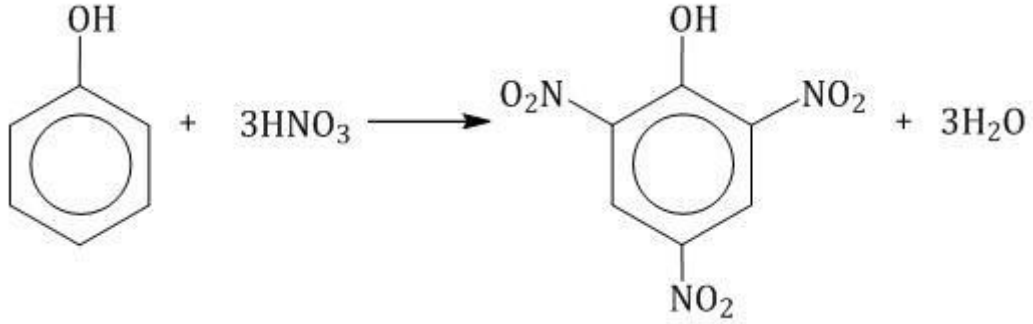
Фенолы взаимодействуют с активными металлами (щелочными и щелочноземельными). При этом образуются феноляты. При взаимодействии с металлами фенолы ведут себя, как кислоты. Например, фенол взаимодействует с натрием с образованием фенолята натрия и водорода:



Галогенирование. Фенол легко при комнатной температуре (без всякого катализатора) взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-тribромфенола (качественная реакция на фенол):



Нитрование. Под действием 20% азотной кислоты HNO_3 фенол легко превращается в смесь орто- и пара-нитрофенолов. Например, при нитровании фенола избытком концентрированной HNO_3 образуется 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, водяная баня или спиртовка, пробиркодержатель, шпатель, восковой карандаш.

Реактивы: пропанол, пропанол-2, трет-бутанол, реактив Лукаса (хлористый цинк, растворенный в концентрированной соляной кислоте), этанол, сульфат меди безводный (порошок), изоамиловый спирт, водный раствор йода в йодистом калии, сульфат меди, раствор едкого натра, глицерин, фенол, хлорид железа (III), бромная вода, дистиллированная вода.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить качественные реакции, характеризующие свойства спиртов и фенолов;
3. Доказать наличие функциональных гидроксильных групп в спиртах, многоатомных спиртах и фенолов;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Определение строения спиртов.

Берут 3 пробирки, нумеруют восковым карандашом и приливают в каждую по 2 капли спирта (в первую – пропанол, во вторую – 2-пропанол и в третью – трет-бутанол). Затем в пробирки приливают по 5 капель реактива Лукаса

(хлористый цинк, растворенный в концентрированной соляной кислоте), взбалтывают содержимое пробирок и оставляют стоять 1 мин.

В пробирке с пропанолом раствор остается прозрачным, раствор 2-пропанола слегка мутнеет, а в пробирке с трет-бутанолом образуется на дне маслянистая капля.

При помощи пробы Лукаса можно установить, является ли данный спирт первичным, вторичным или третичным. Первичный спирт остается прозрачным, вторичный – мутнеет, а третичный вступает в химическую реакцию с образованием галогеналкила.

Опыт 2. Обнаружение присутствия воды в спирте и обезвоживание спирта.

В сухую пробирку помещают несколько кристаллов безводного сульфата меди и добавляют 3-4 капли этанола. Смесь хорошо встряхивают и слегка нагревают. Белый порошок быстро окрашивается в голубой цвет.

Спирты содержат примесь растворенной воды. В обычном спирте-ректификате содержится около 5% воды, которую нельзя удалить перегонкой, так как ректификат является азеотропной смесью. Безводный сульфат меди, связывая воду, переходит в синий кристаллогидрат $CuSO_4*5H_2O$. По изменению окраски судят о наличии воды в спирте и о ходе обезвоживания спирта.

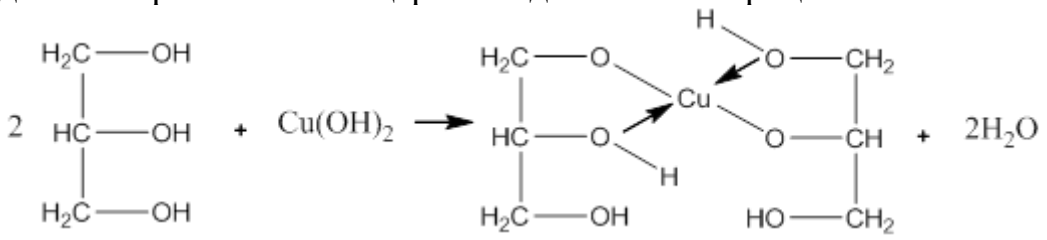
Опыт 3. Свойства изоамилового спирта.

В сухую пробирку помещают 2 капли изоамилового спирта и отмечают его запах. Изоамиловый спирт имеет специфический запах, он раздражает дыхательные пути (вызывает кашель). К 2 каплям изоамилового спирта добавляют 5 капель воды и взбалтывают. Образуется мутная жидкость – эмульсия, которая быстро расслаивается.

В пробирку со смесью изоамилового спирта и воды добавляют каплю водного раствора йода в йодистом калии и взбалтывают. Йод растворяется в изоамиловом спирте лучше, чем в воде, поэтому при встряхивании переходит из водного в спиртовой слой, окрашивая его в желтый цвет.

Опыт 4. Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди (II).

Помещают в пробирку 2 капли раствора сульфата меди, 2 капли раствора едкого натра и перемешивают — образуется голубой студенистый осадок гидроксида меди (П). В пробирку добавляют 1 каплю глицерина и взбалтывают содержимое. Осадок растворяется и появляется темно-синее окрашивание вследствие образования глицерата меди. Химизм процесса:



глицерат меди

Глицерин – трехатомный спирт. Кислотность его больше, чем одноатомных спиртов: увеличение числа гидроксильных групп усиливает кислотный характер. Глицерин легко образует глицераты с гидроксидами тяжелых металлов.

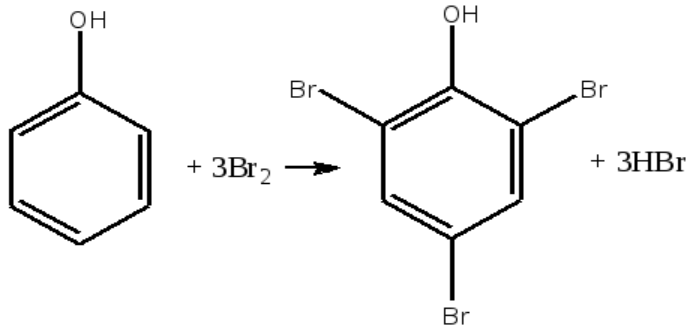
Опыт 5. Реакция фенола с хлоридом железа (III).

Помещают в пробирку 2 капли раствора фенола, добавляют 3 капли воды и 1 каплю раствора хлорида железа (III). Появляется интенсивное красно-фиолетовое окрашивание.

Фенолы с хлоридом железа в водном растворе дают цветную реакцию вследствие образования окрашенного комплексного соединения $C_6H_5OFeCl_2$ (или, точнее, окрашенного иона $C_6H_5OFe^{2+}$). Эта реакция служит для качественного открытия фенолов.

Опыт 6. Получение 2,4,6-трибромфенола.

В пробирку вносят капли бромной воды и добавляют каплю водного раствора фенола. При этом бромная вода обесцвечивается и жидкость мутнеет вследствие образования белого осадка 2,4,6-трибромфенола. Химизм процесса:



Гидроксильная группа относится к числу наиболее сильных орто-пара-ориентантов. Реакции электрофильного замещения водорода в бензольном ядре для фенолов проходят значительно легче и в более мягких условиях, чем для бензола.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты и уравнения реакций записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа веществ на наличие гидроксильной функциональной группы.

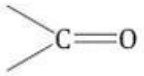
№	Применяемые реактивы	Появление признака реакции	Что открывает данная реакция	Протекающие реакции

Выводы:

Практическая работа №10 Идентификация альдегидов, карбоновых кислот и мыла на основе функционального анализа

Постановка задачи: исследовать химические свойства альдегидов и осуществить качественные реакции на карбонильные соединения; исследовать химические свойства карбоновых кислот и осуществить качественные реакции на карбоксильные соединения.

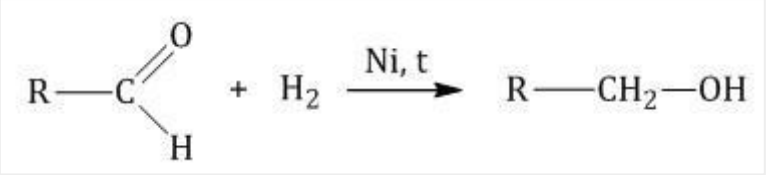
Теоретическая часть: карбонильные соединения – это органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу:

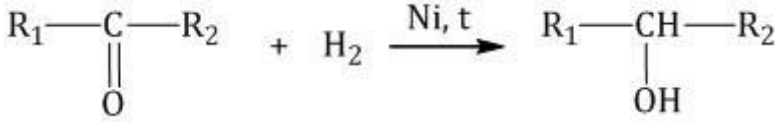


Альдегидами называются органические соединения, содержащие карбонильную группу, в которой атом углерода связан с радикалом и одним атомом водорода.

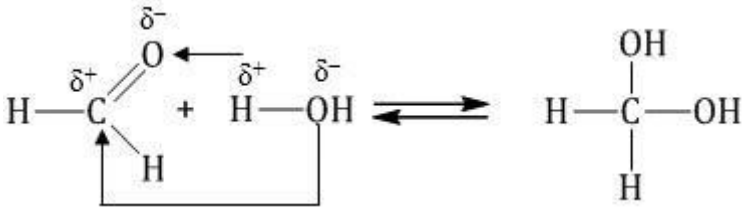
Реакции присоединения. В молекулах карбонильных соединений присутствует двойная связь C=O, поэтому для карбонильных соединений характерны реакции присоединения по двойной связи. Присоединение к альдегидам протекает легче, чем к кетонам.

Гидрирование. Альдегиды при взаимодействии с водородом в присутствии катализатора (например, металлического никеля) образуют первичные спирты, кетоны — вторичные:





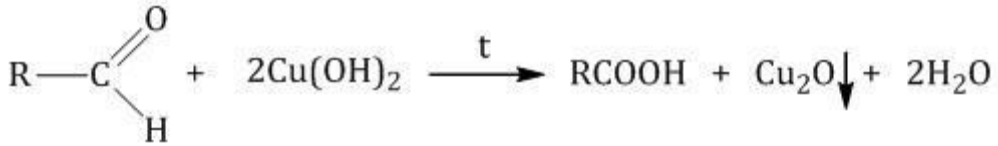
Присоединение воды. При гидратации формальдегида образуется малоустойчивое вещество, называемое гидрат. Оно существует только при низкой температуре.



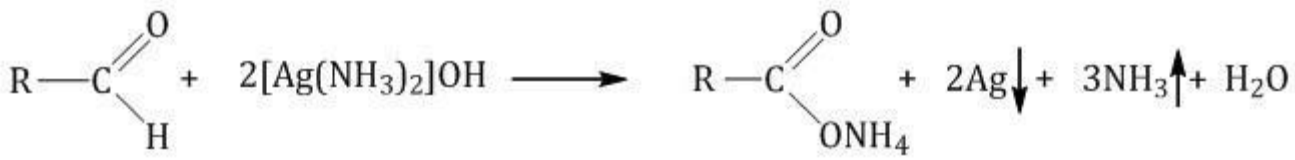
Реакции окисления в органической химии сопровождаются увеличением числа атомов кислорода (или числа связей с атомами кислорода) в молекуле и/или уменьшением числа атомов водорода (или числа связей с атомами водорода).

В зависимости от интенсивности и условий окисление можно условно разделить на каталитическое, мягкое и жесткое.

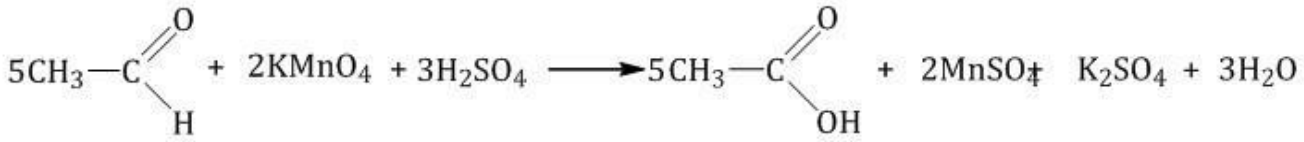
Окисление гидроксидом меди (II) происходит при нагревании альдегидов со свежеосажденным гидроксидом меди, при этом образуется красно-кирпичный осадок оксида меди (I) Cu_2O. Это — одна из качественных реакций на альдегиды.



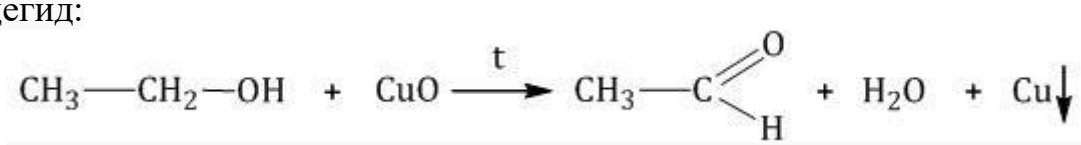
Альдегиды окисляются аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»).



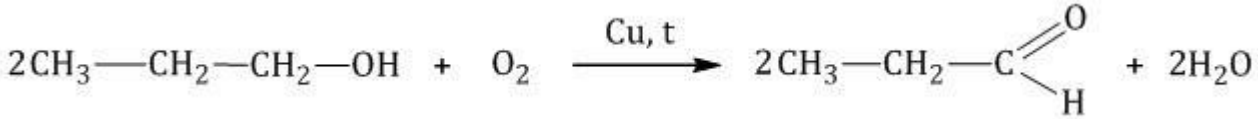
Жесткое окисление. При окислении под действием перманганатов или соединений хрома (VI) альдегиды окисляются до карбоновых кислот или до солей карбоновых кислот (в нейтральной среде). Муравьиный альдегид окисляется до углекислого газа или до солей угольной кислоты (в нейтральной среде). Например, при окислении уксусного альдегида перманганатом калия в серной кислоте образуется уксусная кислота:



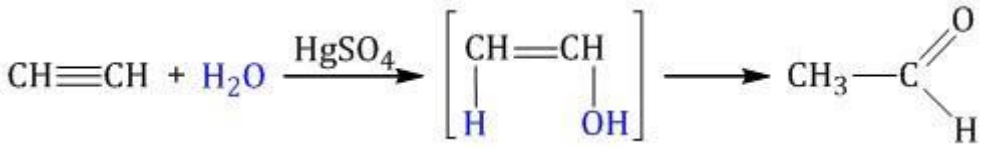
Получение карбонильных соединений. Окисление спиртов оксидом меди (II). Например, при окислении этанола оксидом меди образуется уксусный альдегид:



Окисление спиртов кислородом на меди. При пропускании паров спирта с кислородом над медной сеткой образуются альдегиды и кетоны. Например, при окислении пропанола-1 кислородом в присутствии меди образуется пропаналь:



Гидратация алкинов. Присоединение воды к алкинам в присутствии солей ртути (II) приводит к образованию карбонильных соединений. Например, при гидратации ацетилена образуется уксусный альдегид:



Карбоновые кислоты – это вещества, в молекулах которых содержится одна или несколько карбоксильных групп COOH.

Для карбоновых кислот характерны следующие свойства:

- кислотные свойства, замещение водорода на металл;
- замещение группы OH
- замещение атома водорода в алкильном радикале
- образование сложных эфиров — этерификация

Карбоновые кислоты реагируют с большинством оснований. При взаимодействии карбоновых кислот с основаниями образуются соли карбоновых кислот и вода.

$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$

Карбоновые кислоты реагируют с активными металлами. При взаимодействии карбоновых кислот с металлами образуются соли карбоновых

кислот и водород. Например, уксусная кислота взаимодействует с кальцием с образованием ацетата кальция и водорода:

$$2CH_3COOH + Ca \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2\uparrow$$

Карбоновые кислоты реагируют с основными оксидами с образованием солей карбоновых кислот и воды. Например, уксусная кислота взаимодействует с оксидом бария с образованием ацетата бария и воды:

$$2CH_3COOH + BaO \longrightarrow (CH_3COO)_2Ba + H_2O$$

Карбоновые кислоты реагируют с солями более слабых, не растворимых и летучих кислот. Например, уксусная кислота растворяет карбонат кальция:

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O + CO_2\uparrow$$

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, водяная баня или спиртовка, пробка с газоотводной трубкой, шпатель, пробиркодержатель, лучинка.

Реактивы: формальдегид (40%-ный водный раствор), этаналь, фуксинсернистая кислота, метиловый красный, аммиак (2 н. раствор), нитрат серебра (0,2 н. раствор), едкий натр, дистиллированная вода, сульфат меди $CuSO_4$, бензальдегид, гидросульфит натрия (насыщенный раствор), уксусная кислота (0,1 н. раствор), метиловый оранжевый (раствор), магний (порошок или стружка), лакмус синий (раствор), фенолфталеин (1 %-ный спиртовой раствор), карбонат натрия, хлорид железа (III) (0,1 н. раствор), фенол (водный раствор), молочная кислота, уксусная кислота концентрированная, салициловая кислота (насыщенный раствор), этиловый спирт (96%-ный), галловая кислота, танин (насыщенные растворы), серная кислота концентрированная, муравьиная кислота безводная, щавелевая кислота кристаллическая, перманганат калия (0,1 н. раствор), баритовая вода (насыщенный раствор), олеиновая кислота (насыщенный раствор), карбонат натрия (0,5 н. раствор), бромная вода, мыло твердое.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить качественные реакции, функциональных групп альдегидной и карбоксильной в анализируемых образцах;
3. Доказать наличие функциональных карбонильной и карбоксильной групп в альдегидах и карбоновых кислот;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

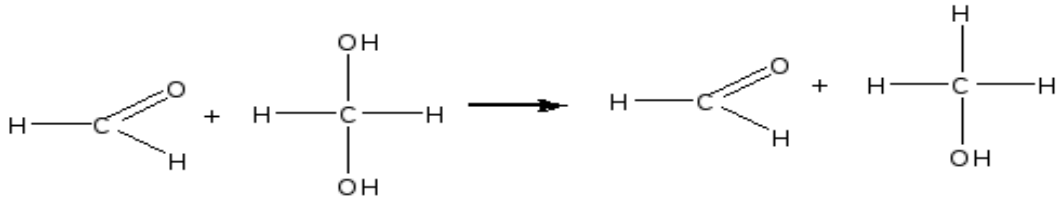
Опыт 1. Цветная реакция на альдегиды с фуксинсернистой кислотой.

В две пробирки помещают по 2 капли раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют в одну из них 2 капли раствора формальдегида, в другую – 2 капли этаналя. Раствор фуксинсернистой кислоты при добавлении раствора формальдегида постепенно окрашивается в фиолетовый цвет, при добавлении этаналя — в розово-фиолетовый цвет.

Опыт 2. Самоокисление водных растворов формальдегида.

В пробирку помещают 2—3 капли раствора формальдегида и добавляют 1 каплю индикатора метилового красного. Раствор принимает красную окраску, что указывает на кислую реакцию.

Альдегиды очень легко окисляются. В водных растворах они могут окисляться до кислоты за счет кислорода другой молекулы альдегида, восстанавливая ее в спирт — происходит реакция окислительного восстановления:



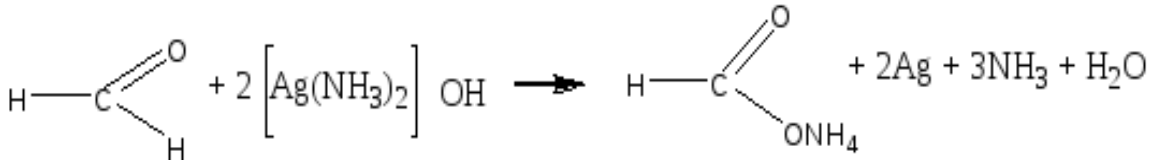
Опыт 3. Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»).

В чистую пробирку вводят 2 капли раствора нитрата серебра и прибавляют каплю аммиака. Образующийся бурый осадок гидроксида серебра растворяют, добавляя избыток (1—2 капли) раствора аммиака. Затем прибавляют каплю раствора формальдегида и медленно подогревают содержимое пробирки над пламенем горелки. При осторожном нагревании содержимое пробирки буреет и на ее стенках может выделиться серебро в виде блестящего зеркального налета (комплексный ион металла восстанавливается до металлического серебра). Альдегид окисляется до кислоты, которая образует аммониевую соль. Химизм процесса:

$$AgNO_3 + NH_4OH \longrightarrow AgOH + NH_4NO_3$$

$$2AgOH \longrightarrow Ag_2O + H_2O$$

$$AgOH + 4NH_4OH \longrightarrow 2\left[Ag(NO_3)_2\right]OH + 3H_2O$$



Опыт 4. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II).

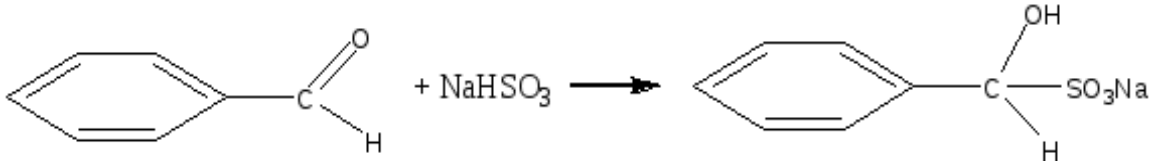
В пробирку помещают 4 капли раствора едкого натра, разбавляют 4 каплями воды и добавляют 2 капли раствора сульфата меди (II). К выпавшему осадку гидроксида меди (II) прибавляют 1 каплю раствора формальдегида и взбалтывают содержимое пробирки. Нагревают над пламенем горелки до кипения только верхнюю часть раствора так, чтобы нижняя часть оставалась для контроля холодной. В нагретой части пробирки выделяется желтый осадок гидроксида меди (I) (CuOH), переходящий в красный оксид меди (I) (Cu_2O), а иногда на стенках пробирки выделяется даже металлическая медь. Химизм процесса: $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$

$2Cu(OH)_2 + HCOH = HCOOH + Cu_2O + 2H_2O$

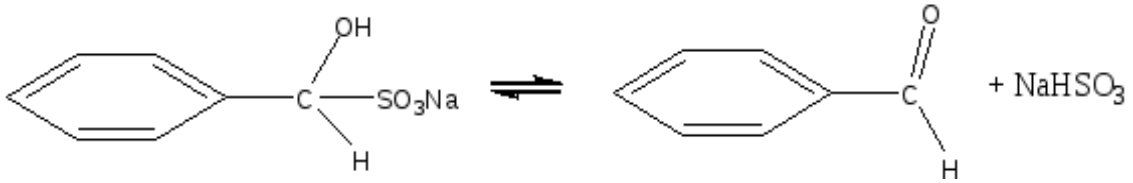
Опыт 5. Реакция бензальдегида с гидросульфитом натрия.

В пробирку помещают 3 капли бензойного альдегида, добавляют 5 капель насыщенного раствора гидросульфита натрия и энергично встряхивают смесь. Образуются кристаллы гидросульфитного соединения.

Затем к смеси добавляют 6 капель воды и помещают пробирку в горячую водяную баню. Кристаллы быстро исчезают, в растворе появляются маслянистые капли ощущается характерный запах бензальдегида. Химизм процесса:



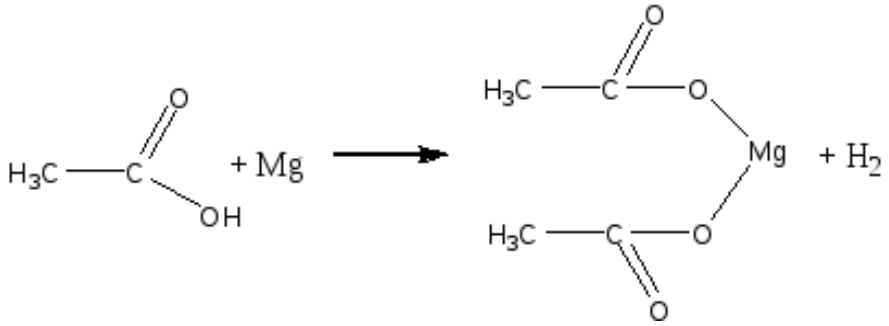
При нагревании в водном растворе гидросульфитное соединение легко разлагается на исходные вещества:



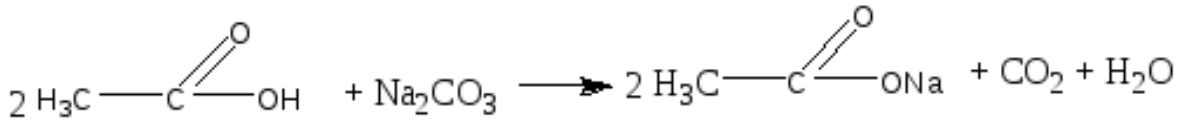
Опыт 6. Кислотные свойства карбоновых кислот.

В три пробирки помещают по 1 капле раствора уксусной кислоты. В первую пробирку добавляют 1 каплю метилового оранжевого, во вторую—1 каплю лакмуса и в третью— 1 каплю фенолфталеина. В пробирке с метиловым оранжевым появляется красное окрашивание, в пробирке с лакмусом — розовое. Фенолфталеин остается бесцветным.

В пробирку помещают 2 капли раствора уксусной кислоты и добавляют немного магния. К отверстию пробирки подносят горящую лучинку. При этом наблюдается вспышка, сопровождающаяся резким звуком, характерным для вспышки смеси водорода и воздуха. Химизм процесса:



В пробирку наливают 2—3 капли раствора уксусной кислоты и добавляют несколько крупинок углекислого натрия. К отверстию пробирки подносят горящую лучинку. Лучинка гаснет. Химизм процесса:



Опыт 7. Качественная реакция α-оксикислот с хлоридом железа (III).

В две пробирки вводят по 1 капле раствора хлорида железа и добавляют по 2 капли раствора фенола. Растворы окрашиваются в фиолетовый цвет. В одну

пробирку добавляют 2 капли молочной кислоты, а в другую— столько же капель уксусной кислоты. В пробирке с молочной кислотой появляется зеленовато-желтое окрашивание, в пробирке с уксусной кислотой цвет раствора не изменяется.

α-Оксикислоты вытесняют фенол из комплексного фенолята, и фиолетовая окраска раствора переходит в желтую. В присутствии молочной кислоты фиолетовый цвет железного комплекса изменяется на зеленовато-желтый вследствие образования лактата железа (молочнокислого железа):

$$H_3C-CH(OH)-COOH + FeCl_3 \longrightarrow \left[H_3C-CH(OH)-COO\right]_3Fe + 3HCl$$

Эта реакция представляет большой интерес и используется в клинической практике для определения молочной кислоты (как патологического продукта) в желудочном соке.

Опыт 8. Цветная реакция салициловой, галловой кислоты и танина с хлоридом железа (III).

В пробирку вводят 2 капли раствора салициловой кислоты и прибавляют I каплю раствора хлорида железа. Раствор окрашивается в темно-фиолетовый цвет, что указывает на наличие в салициловой кислоте фенольного гидроксила. Добавляют к раствору 4 капли этилового спирта; окраска не исчезает (в отличие от фенола).

В одну пробирку вносят 2 капли раствора галловой кислоты, в другую -2 капли танина, прибавляют в каждую пробирку по капле раствора хлорида железа. Галловая кислота с хлоридом железа дает зеленовато-черное окрашивание, а танин — сине-черное.

Опыт 9. Разложение муравьиной и щавелевой кислот.

При нагревании с концентрированной серной кислотой. В пробирку приливают 3 капли муравьиной кислоты, 3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают смесь в пламени горелки. Бурно выделяется газ. При поджигании газ горит голубоватыми вспышками. Химизм процесса:

$$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

Муравьиная кислота под действием концентрированной серной кислоты разлагается с образованием оксида углерода. Это свойство отличает муравьиную кислоту от остальных карбоновых кислот.

В пробирку помещают несколько кристаллов щавелевой кислоты и добавляют 2 капли серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и нагревают на пламени горелки. Поджигают выделяющийся газ — он горит голубоватыми вспышками. После этого конец

газоотводной трубки опускают в баритовую воду. Баритовая вода мутнеет. Химизм процесса:

$$HCOO-COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + CO_2 + H_2O$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_2 + H_2O$$

Под действием концентрированной серной кислоты щавелевая кислота в отличие от других двухосновных кислот разлагается.

Опыт 10. Окисление перманганатом калия.

Окисление сильным окислителем олеиновой, щавелевой кислот и растительных масел. В пробирку помещают несколько кристаллов щавелевой кислоты, добавляют 2 капли перманганата калия и 1 каплю серной кислоты. Отверстие пробирки закрывают Пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опущен и пробирку с баритовой водой. Реакционную смесь нагревают. Розовый раствор перманганата калия обесцвечивается, а в пробирке с баритовой водой появляется белый осадок карбоната. Химизм процесса:

$$HOOC-COOH + [O] \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

В отличие от высших гомологов щавелевая кислота обладает восстановительными свойствами: она количественно окисляется перманганатом калия в кислом растворе.

На этой реакции окисления щавелевой кислоты основано ее применение в аналитической химии для установления титра перманганата калия.

В пробирку помещают по 2 капли олеиновой кислоты, раствора карбоната натрия и раствора перманганата калия. При встряхивании смеси розовая окраска исчезает. Химизм процесса:

$$H_3C-(CH_2)_7-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-(CH_2)_7-COOH + [O] + HOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_3C-(CH_2)_7-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-(CH_2)_7-COOH$$

Обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия указывает на наличие кратной связи в молекуле олеиновой кислоты.

Опыт 11. Гидролиз спиртового раствора мыла.

В сухую пробирку помещают кусочек мыла, 4 капли спирта, энергично взбалтывают и добавляют 1 каплю фенолфталеина. Окраска раствора не меняется. К спиртовому раствору мыла прибавляют по каплям дистиллированную воду. По мере прибавления воды появляется розовое

окрашивание. Интенсивность окраски постепенно увеличивается. Химизм процесса:

$$C_{17}H_{35}COONa + HOH \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

$$C_{17}H_{35}COONa \rightleftharpoons [C_{17}H_{35}COO^-] + Na^+$$

$$[C_{17}H_{35}COO^-] + HOH \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH + OH^-$$

Разбавление спиртового раствора мыла водой вызывает гидролиз мыла. В результате образуются малодиссоциированные жирные кислоты и едкий натр. Розовое окрашивание говорит о появлении в растворе гидроксильных ионов. Реакция водных растворов мыла всегда щелочная.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты и уравнения реакций записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа на определение альдегидов и карбоновых кислот, а также мыла.

№	Применяемые реактивы	Появление признака реакции	Что открывает данная реакция	Протекающие реакции

Выводы:

Практическая работа №11 Идентификация нитросоединений и аминов на основе функционального анализа

Постановка задачи: рассмотреть физико-химические свойства аминов и нитросоединений, на основе их качественного анализа.

Теоретическая часть: идентификация аминов базируется на их основных и нуклеофильных свойствах, а также способности вступать в реакции электрофильного замещения с азотистой кислотой.

Атом азота в молекулах аминов, как и в молекуле аммиака, находится в состоянии sp^3-гибридизации. На трех sp^3-гибридных орбиталях находятся по одному электрону, эти орбитали участвуют в образовании связей N-C и N-H. На четвертой орбитали находится неподеленная электронная пара, которая определяет основные свойства, как аммиака, так и аминов. Свободная электронная пара атома азота способна взаимодействовать с вакантной орбиталью атома водорода (протона) по донорно-акцепторному механизму, поэтому амины, проявляя основные свойства, образуют гидроксиды, соли.

Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет +*I*-эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π-электронами.

Ряд увеличения основных свойств аминов: $C_6H_5\text{-}NH_2 < NH_3 < R_3N < R\text{-}NH_2 < R_2NH$

Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию (амины реагируют с водой по донорно-акцепторному механизму): $R\text{-}NH_2 + H_2O \rightarrow [R\text{-}NH_3]^+ + OH^-$ ион алкиламмония.

Взаимодействие с кислотами (донорно-акцепторный механизм): $CH_3\text{-}NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow [CH_3\text{-}NH_3]HSO_4$ (соль - гидросульфат метиламмония); $2CH_3\text{-}NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow [CH_3\text{-}NH_3]_2SO_4$ (соль - сульфат метиламмония).

Способность к образованию растворимых солей с последующим их разложением под действием оснований часто используют для выделения и очистки аминов, не растворимых в воде. Например, анилин, который практически не растворяется в воде, можно растворить в соляной кислоте и отделить нерастворимые примеси, а затем, добавив раствор щелочи (нейтрализация водного раствора), выделить анилин в свободном состоянии.

Реакция горения (полного окисления) аминов на примере метиламина: $4CH_3NH_2 + 9O_2 \rightarrow 4CO_2 + 10H_2O + 2N_2$

Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов используется в производстве красителей. Эти реакции обычно очень сложны.

Особые свойства анилина. Для анилина характерны реакции, как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены взаимным влиянием атомов. Для анилина характерны свойства бензольного кольца – действие аминогруппы на бензольное кольцо приводит к увеличению подвижности водорода в кольце в орто- и пара- положениях. С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком. С другой стороны, под влиянием аминогруппы бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения, чем бензол. Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина (белый осадок). Эта реакция может использоваться для качественного и количественного определения анилина: C6H5NH2 + 2Br2 →C6H2Br3NH2 + 3HBr.

Свойства аминогруппы: $C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5NH_3]^+Cl^-$ хлорид фениламмония.

Амины используют при получении лекарственных веществ, красителей и исходных продуктов для органического синтеза. Гексаметилендиамин при поликонденсации с адипиновой кислотой дает полиамидные волокна.

Анилин находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, водяная баня или спиртовка, предметное стекло, стеклянная палочка, микроскоп, пробка с газоотводной трубкой, лигнин (газетная бумага, лучинка), фильтровальная бумага.

Реактивы: анилин, дифениламин, диметиланилин, соляная кислота (0,5 н. раствор), нитрит натрия, β-нафтол, гидроксид натрия (2 н. раствор), метиламин (или диэтиламин) водный раствор, фенолфталеин (1%-ный спиртовой раствор), лакмус, хлороформ, серная кислота (0,5 н. раствор), сульфат меди (II) (0,02 н. раствор), хлорид железа (III) (0,1 н. раствор), дистиллированная вода, хлорная известь (насыщенный раствор), едкий натр (концентрированный раствор), азотная кислота (0,5 н. раствор), бромная вода, анилиновая вода.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить определение аминов и нитросодержащих соединений на основе качественного анализа;
3. Доказать наличие аминогруппы в анализируемых образцах;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Определение строения аминов.

В три пробирки вносят по капле или несколько кристаллов испытуемых аминов, 2 капли соляной кислоты и 3 капли раствора нитрита натрия. Взбалтывают содержимое и добавляют каплю щелочного раствора β-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 служит доказательством того, что данный амин является третичным жирноароматическим амином, который в этих условиях дает пара-нитрозамин.

Опыт 2. Свойства аминов жирного ряда: проверка водного раствора на индикаторы.

К отверстию газоотводной трубки прибора для получения метиламина подносят влажную красную лакмусовую бумажку. Бумажка синеет.

В пробирку помещают 2 капли водного раствора метиламина и добавляют 1 каплю раствора фенолфталеина. Появляется розовое окрашивание. Химизм процесса:

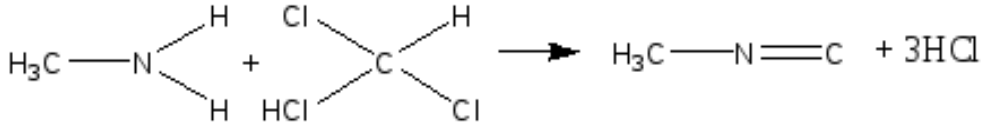
$$CH_3NH_2 + HOH \rightleftharpoons \left[CH_3NH_3\right]^+ OH^- \rightleftharpoons \left[CH_3NH_3\right]^+ + OH^-$$

Метиламин гидроокись метиламония ион метиламмония

В водных растворах амины, подобно аммиаку, содержатся в виде гидроокисей замещенного аммония, которые в результате электролитической диссоциации образуют ион замещенного аммония и гидроксил. Поэтому водные растворы аминов имеют щелочную реакцию.

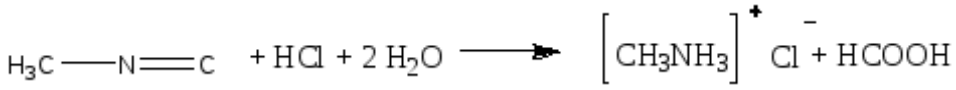
Опыт 3. Свойства аминов жирного ряда: изонитрильная реакция.

В пробирку помещают 3 капли раствора метиламина, 1 каплю хлороформа, 1 каплю концентрированного раствора щелочи и нагревают смесь. Появляется характерный, очень неприятный запах изонитрила. Химизм процесса:



Эта реакция является специфической реакцией для открытия первичных аминов.

Примечание. Так как изонитрил очень ядовит, после проведения опыта его разлагают. Пробирку с изонитрилом помещают в стакан с разбавленной серной или соляной кислотой. Изонитрил быстро гидролизуется с образованием соли амина и муравьиной кислоты:



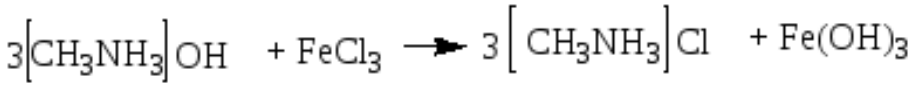
Опыт 4. Свойства аминов жирного ряда: реакция с раствором сульфата меди.

В пробирку помещают 2 капли раствора метиламина и добавляют 2 капли сульфата меди (II) —выпадает голубой осадок. К реакционной смеси добавляют по каплям избыток раствора амина. Осадок растворяется, раствор окрашивается в интенсивный фиолетовый цвет.

Из раствора солей меди (II) метиламин как довольно сильное основание осаждает гидроксид меди, а избыток амина образует с ионами меди комплексные соединения, легко растворимые в воде.

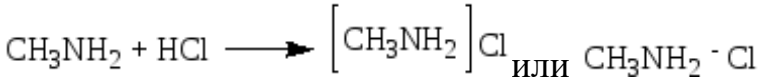
Опыт 5. Свойства аминов жирного ряда: реакция с раствором хлорида железа.

В пробирку вводят 2—3 капли раствора метиламина и добавляют несколько капель раствора хлорида железа $FeCl_3$. Выпадает осадок гидроксида железа (III) $Fe(OH)_3$:



Опыт 6. Свойства аминов жирного ряда.

Реакция газообразного метиламина с концентрированной соляной кислотой. К отверстию газоотводной трубки прибора для получения метиламина подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Образуется белый осадок солянокислой соли метиламина:

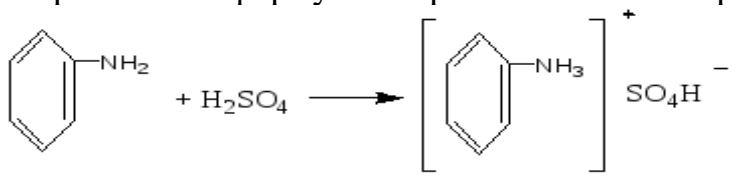


Амины как производные аммиака проявляют основные свойства и являются органическими основаниями.

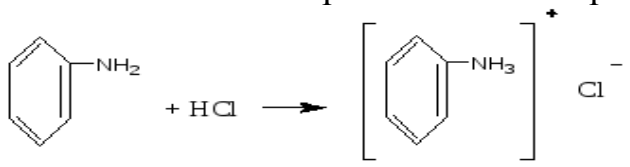
Опыт 7. Образование солей анилина и их разложение.

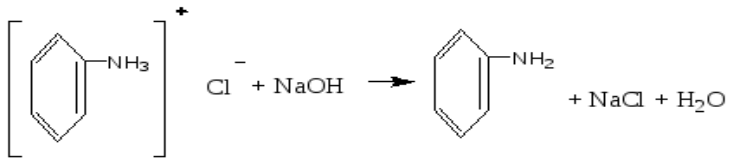
В пробирку помещаю 1 каплю анилина, 8 капель воды и встряхивают содержимое пробирки. Одну каплю эмульсии наносят на лакмусовую бумажку. Цвет красного лакмуса не меняется.

Приготовленную эмульсию анилина делят на две части. К одной части добавляют по каплям раствор серной кислоты. Образуется осадок сернокислого анилина. Нагревают пробирку до растворения осадка и медленно охлаждают. Выпавшие игольчатые кристаллы переносят на предметное стекло и рассматривают их форму в микроскоп. Химизм процесса:



К другой части эмульсии анилина добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до получения однородного раствора. К прозрачному раствору солянокислого анилина добавляют 1–2 капли фенолфталеина и по каплям раствор щелочи. Жидкость мутнеет еще до появления малиновой окраски. Химизм процесса:





Основные свойства аминогруппы, связанной с ароматическим ядром, значительно ослаблены по сравнению с аминами жирного ряда. Водный раствор анилина не окрашивает лакмус в синий цвет. Анилин образует соли только с сильными минеральными кислотами. Водные растворы этих солей имеют кислую реакцию и их можно титровать щелочами.

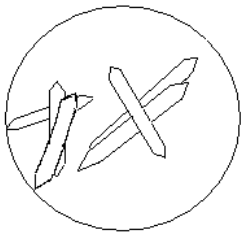


Рис. 37 Кристаллы сернокислого анилина

Опыт 8. Цветные реакции анилина: цветная реакция с лигнином.

В пробирку помещают 1 каплю анилина, 5 капель воды и по каплям добавляют соляную кислоту до образования прозрачного раствора солянокислого анилина. Каплю этого раствора наносят на полоску газетной

бумаги. Появляется желто-оранжевое окрашивание. Лучинка, опущенная в раствор солянокислого анилина, также окрашивается в желто-оранжевый цвет. Окрашивание обусловлено присутствием в бумаге и древесине лигнина.

Если раствором соли анилина смочить полоску фильтровальной бумаги, окрашивания не произойдет, так как фильтровальная бумага представляет собой чистую клетчатку без примеси лигнина.

Опыт 9. Цветные реакции анилина: цветная реакция с хлорной известью.

Готовят раствор солянокислого анилина и каплю раствора наносят на предметное стекло. Добавляют каплю раствора хлорной извести. Появляется темно-зеленое окрашивание, переходящее в синее, а затем в черное. Эти реакции основаны на легкой окисляемости анилина. Конечным продуктом является «черный анилин» — краситель для хлопчатобумажных тканей, меха.

Опыт 10. Цветные реакции анилина: цветная реакция дифениламина с азотной кислотой.

На предметное стекло помещают 2—3 кристалла дифениламина и каплю серной кислоты. Стеклянной палочкой размешивают кристаллы до растворения, т. е. до образования сернокислой соли дифениламина.

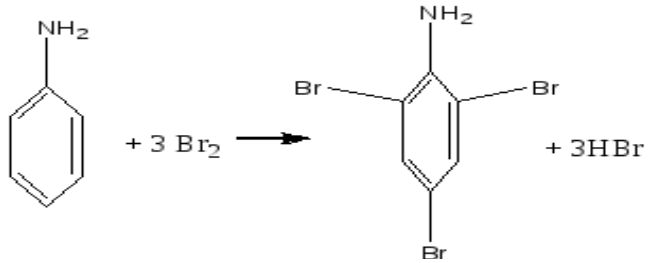
В пробирку помещают каплю азотной кислоты, доливают ее почти доверху водой и перемешивают. Одну каплю полученного разбавленного раствора азотной кислоты наносят на предметное стекло рядом с каплей сернокислого дифениламина. В месте соприкосновения появляется яркое синее окрашивание.

Раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте применяется в аналитической химии как чувствительный реактив на анион $N0_3^-$.

Примечание. *Соли дифениламина гидролизуются избытком воды. Поэтому при проведении опыта следует добавить только одну каплю раствора азотной кислоты во избежание гидролиза.*

Опыт 11. Бромирование анилина.

В пробирку помещают 3 капли бромной воды и 1 каплю анилиновой воды. Выпадает белый осадок трибромaнилина:



Являясь электронодонорным заместителем, аминогруппа повышает электронную плотность в ароматическом ядре, облегчая этим реакции электрофильного замещения.

Вместо анилина можно использовать для этого опыта соли анилина. Они бромируются так же легко, как и сам анилин.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты и уравнения реакций записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа на определение аминов и азотсодержащих соединений.

№	Название реакции	Применяемые реактивы	Появление признака реакции	Что открывает данная реакция	Протекающие реакции

Выводы:

Практическая работа №12 Идентификация аминокислот на основе функционального анализа

Постановка задачи: изучить качественные реакции, используемые для обнаружения и определения аминокислотного состава.

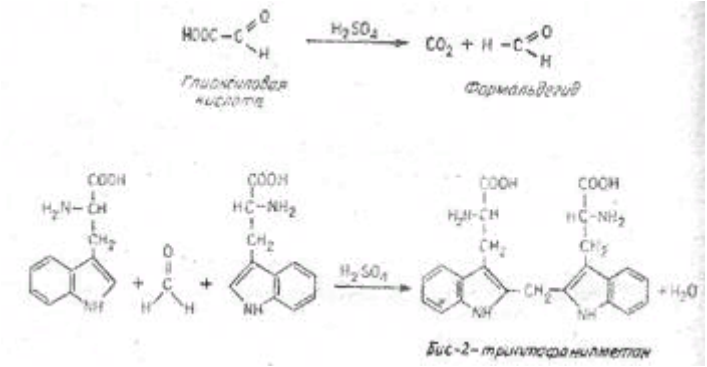
Теоретическая часть: в природе известно более 500 различных аминокислот, однако белки формируются всего лишь из 20, при этом аминокислоты белков представляют собой α-аминокислоты. Это кислоты, аминированные в α-положении; амино - и карбоксильная группа присоединены к одному и тому же атому углерода, который называют α-углеродом. Аминокислоты в молекуле белка соединены между собой пептидными связями. Соединение, образованное сравнительно небольшим числом аминокислот, называют пептидом или полипептидом. Если молекулярный вес полипептида достигает или превышает 5000, то говорят, собственно, о белке.

Аминокислоты различаются друг от друга природой радикала. Это разнообразие дает возможность обнаружения большинства аминокислот с помощью цветных реакций. Многие из них весьма чувствительны и высокоспецифичны, что позволяет открывать ничтожные количества той или иной индивидуальной аминокислоты в составе сложных смесей, биологических жидкостях, гидролизатах белков и т. п. некоторые цветные реакции находят применение для количественного определения аминокислот.

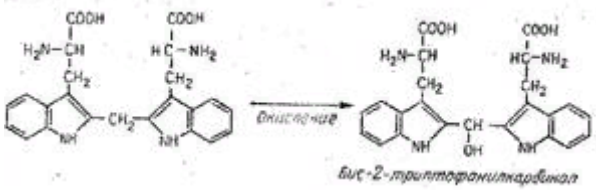
Методы качественного обнаружения белков основаны на двух типах реакций: а) по пептидным связям белковой молекулы; б) по её аминокислотным радикалам.

Специфические реакции, используемые для идентификации и количественного анализа α-аминокислот и белков:

Реакция Адамкевича. При добавлении к раствору белка незначительных количеств глиоксиловой кислоты в присутствии крепкой серной кислоты появляется красно-фиолетовое окрашивание. Эта реакция связана с присутствием в молекуле белка аминокислоты триптофана и основана на способности триптофана в кислой среде вступать в реакцию с альдегидами, образуя при этом окрашенные продукты конденсации.

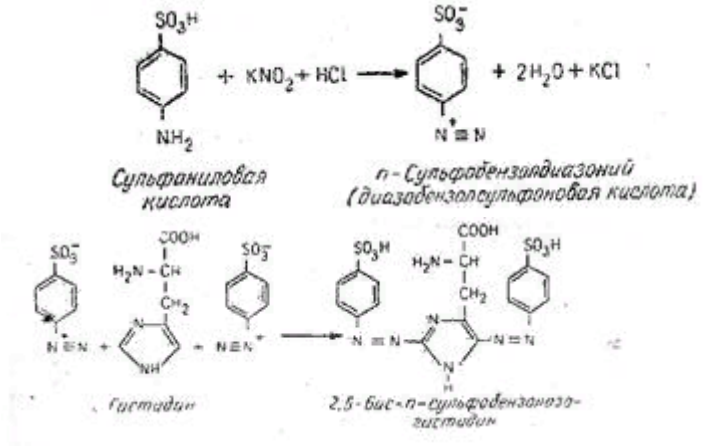


Глиоксиловая кислота всегда присутствует в небольших количествах в ледяной уксусной кислоте, поэтому последнюю используют в реакции как источник глиоксиловой кислоты. Триптофан в этой реакции конденсируется с формальдегидом, выделяющимся из глиоксиловой кислоты под действием концентрированной серной кислоты. Продукт конденсации окисляется до бис-2-триптофанилкарбинола. Последний в присутствии минеральных кислот образует окрашенные в сине-фиолетовый цвет соли.

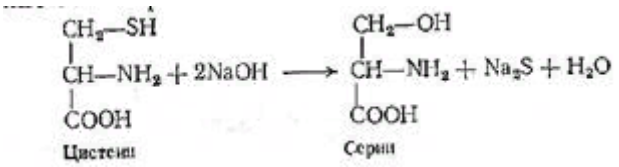


Реакция Вуазене. Реакция Вуазене протекает только с теми белками, которые содержат в своем составе триптофан. Химизм ее аналогичен химизму реакции Адамкевича (Гопкинса – Коле); и в том, и в другом случае в конденсацию с триптофаном вступает формальдегид.

Реакция Паули. При взаимодействии кислого раствора сульфаниловой кислоты с нитритом натрия осуществляется реакция диазотирования и образуется диазобензолсульфоновая кислота. При реакции последней с гистидином образуется соединение вишнево-красного цвета.



Реакция Фоля. При добавлении к раствору белка крепкой едкой щелочи, уксуснокислого свинца и последующем кипячении раствор начинает темнеть. Реакция обусловлена присутствием в белке серусодержащих аминокислот: цистина, цистеина и метионина. Эти аминокислоты при нагревании в присутствии крепкой щелочи разрушаются, образуя сернистый натрий:



Уксуснокислый свинец реагирует со щелочью с образованием плюмбита натрия:

$(CH_3COO)_2Pb + 2NaOH \rightarrow Pb(ONa)_2 + 2CH_3COOH$

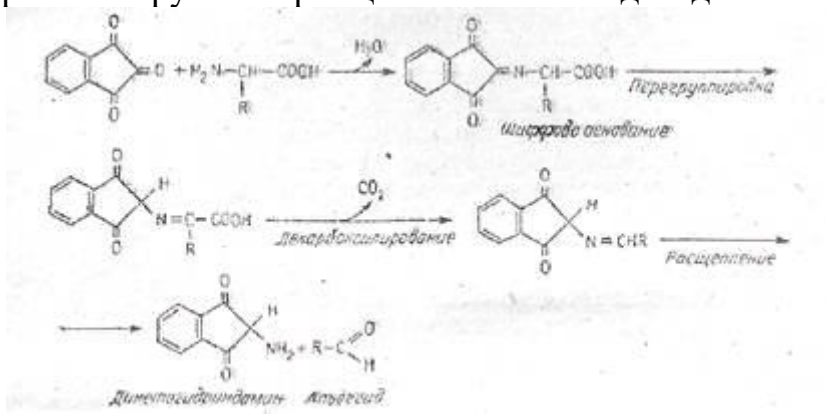
Сернистый натрий при взаимодействии с плюмбитом образует черный осадок сернистого свинца.

$Na_2S + Pb(ONa)_2 + 2H_2O \rightarrow PbS\downarrow + 4NaOH$

Черный осадок

Нингидриновая реакция. Белки, полипептиды, а также свободные α-аминокислоты дают синее или фиолетовое окрашивание с нингидрином (трикетогидринденгидратом). Реакция характерна для аминогрупп в α-положении и обусловлена наличием α-аминокислот в молекуле белка.

Сначала в результате взамиодействия аминокислоты с нингидрином возникает Шиффово основание. Затем оно претерпевает перегруппировку, декарбоксилируется и расщепляется на альдегид и аминодикетогидринден.



Нингидриновая реакция широко используется как для открытия отдельных аминокислот, так и для определения их количества.

Экспериментальная часть:

Оборудование: колбы конические на 250 мл, горелка, водяная баня, марля, фильтровальная бумага, пробирки, встряхиватель, центрифуга, пробиркодержатель, шпатель, термометр лабораторный, пипетки, цилиндры, стаканы стеклянные лабораторные с носиком на 100 и 250 мл, воронки стеклянные.

Реактивы: дистиллированная вода, свежее яйцо, свежее говяжье мясо, хлорид натрия (10%-ный), молоко, сульфат аммония (насыщенный), пшеничная мука, желатин (раствор 1%), ледяная уксусная кислота, серная, соляная и азотная кислоты (конц.), формальдегид (2,5%-ный), нитрит натрия (0,05%-ный и 0,5%-ный), сульфаниловая кислота (1%-ная), карбонат натрия (10%-ный), гидроксид натрия (10%-ный и 30%-ный), уксуснокислый свинец, нингидрин (0,5 и 1%-ный) в этаноле (95%-ном), лакмус.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;

2. Выполнить выделение белков из растительных и животных продуктов;

3. Доказать наличие аминокислот в растворах, проведя качественные реакции;

4. Провести обработку полученных результатов.

5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.

6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Выделение белка и приготовление анализируемых растворов

Опыт 1. Разбавленный раствор яичного альбумина.

Белок одного куриного яйца после отделения от желтка хорошо взбивают и затем смешивают в колбе при встряхивании с десятикратным объемом дистиллированной воды. Раствор фильтруют через двойной слой смоченной водой марли, помещенной в воронку. Отфильтровывают раствор яичного альбумина; в осадке (на марле) остается яичный глобулин. Учитывая, что концентрация альбумина в белке куриного яйца составляет около 6%, полученный разбавленный раствор яичного альбумина является примерно 0,5%-ным.

Опыт 2. Белки мяса.

Помещают в стакан 40-50 г пропущенного через мясорубку мяса (постного), добавляют 80-100 мл 10%-ного раствора хлорида натрия и оставляют смесь стоять 15-20 мин при частом помешивании. Отфильтровывают через бумажный складчатый фильтр или через двойной слой марли окрашенную в красный цвет жидкость. В растворе содержится главным образом мышечный альбумин и глобулин.

Опыт 3. Белки молока.

К 50 мл свежего молока добавляют равный объем насыщенного раствора сульфата аммония. При этом выпадают в осадок глобулины и казеин. Отфильтровывают через складчатый бумажный фильтр раствор альбуминов.

Опыт 4. Растительный альбумин.

25 г пшеничной муки смешивают со 100 мл дистиллированной воды и смесь встряхивают в течение 1 ч с помощью встряхивателя. Взвесь муки центрифугируют и надосадочную жидкость фильтруют через складчатый фильтр. Отфильтрованный прозрачный раствор содержит преимущественно альбумин пшеничных зерен.

Опыт 5. Желатин 1% раствор.

Обнаружение аминокислот в анализируемых пробах

Опыт 1. Реакция Адамкевича.

В пронумерованные пробирки наливают по 5 капель приготовленных растворов. В каждую пробирку добавляют по 5 капель концентрированной уксусной кислоты. Раствор сначала слегка нагревают, затем охлаждают и по стенке пробирки, сильно наклонив её, чтобы жидкости не смешивались (подслаивание), приливают 10 капель концентрированной серной кислоты. При

стоянии на границе двух слоев жидкости наблюдается красно-фиолетовое окрашивание в виде кольца. Появление окраски можно ускорить, поместив пробирку в кипящую водяную баню.

Опыт 2. Реакция Вуазене.

К 2 мл разбавленного раствора белка в пробирке добавляют одну каплю 2,5%-ного раствора формальдегида. Смешивают и прибавляют 6 мл чистой концентрированной соляной кислоты (плотность не менее 1,175), после чего снова перемешивают. Через 10 мин прибавляют при взбалтывании 10 капель 0,5%-ного раствора нитрита натрия. Развивается интенсивное сине-фиолетовое окрашивание.

Опыт 3. Реакция Паули.

К 1 мл 1%-ного раствора сульфанйловой кислоты в 5%-ном растворе соляной кислоты приливают 2 мл 0,5%-ного раствора нитрита натрия, сильно встряхивают и немедленно добавляют сначала 2 мл разбавленного раствора белка, а затем, после перемешивания содержимого, пробирки, 6 мл 10%-ного раствора карбоната натрия. После смешивания растворов развивается вишнево-красное окрашивание.

Опыт 4. Реакция Фоля.

В пронумерованные пробирки наливают по 5 капель приготовленных растворов. В каждую пробирку добавляют по 5 капель 30% раствора едкого натра и по 1 капле 5% раствора уксуснокислого свинца. При интенсивном кипячении жидкость, содержащая серусодержащие аминокислоты, темнеет, образуя черный осадок сернистого свинца.

Опыт 5. Нингидриновая реакция.

В пронумерованные пробирки наливают по 5 капель приготовленных растворов. В каждую пробирку добавляют по 3 капли 0,5% раствора нингидрина и нагревают до кипения.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты и уравнения реакций записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа на обнаружение аминокислот.

№	**Название реакции**	**Применяемые реактивы**	**Появление окрашивания**	**Что открывает данная реакция**	**Протекающие реакции**

Выводы:

Практическая работа №13 Выделение и качественное обнаружение белков

Постановка задачи: изучить качественные реакции, используемые для обнаружения белков и определения их аминокислотного состава.

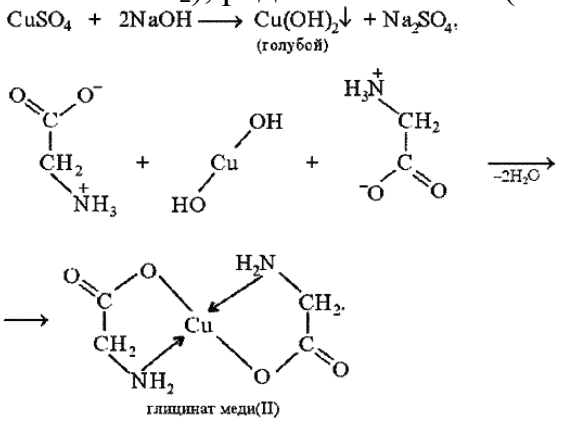
Теоретическая часть: белки – важнейшие для жизни полимеры, состоящие из остатков аминокислот, соединенных между собой пептидной связью. Каждый вид белка характеризуется своей уникальной последовательностью аминокислот в полипептидной цепи (первичная структура белков). Все белки имеют определенную пространственную ориентацию полипептидных цепей вторичная, третичная и четвертичная структуры). По составу они подразделяются на простые белки (протеины), которые состоят только из остатков аминокислот, и сложные белки (протеиды), в которых полипептидная цепь соединена с небелковым компонентом – простетической группой.

Присутствие белков в биологических объектах или растворах можно определить с помощью цветных реакций, протекание которых обусловлено наличием в белке специфических групп и пептидных связей.

Значение цветных реакций состоит в том, что они дают возможность обнаружить присутствие белка в биологических жидкостях, растворах и установить аминокислотный состав различных природных белков. Эти реакции применяются как для качественного, так и для количественного определения белка и содержащихся в нем аминокислот. Некоторые реакции присущи не только белкам, но и другим веществам, например, фенол, подобно тирозину, дает розово-красное окрашивание с реактивом Миллона, поэтому проведения одной какой-либо реакции для установления наличия белка недостаточно.

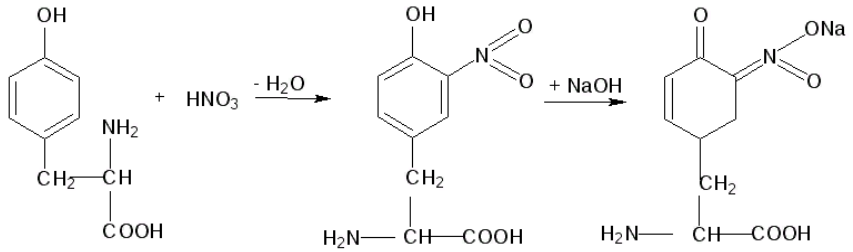
Существует два типа цветных реакций: 1) универсальные – биуретовая (на все белки) и нингидриновая (на все *а*-аминокислоты и белки); 2) специфические – только на определенные аминокислоты как в молекуле белка, так и в растворах отдельных аминокислот, например реакция Фоля (на аминокислоты, содержащие слабосвязанную серу), реакция Миллона (на тирозин), реакция Сакагучи (на аргинин) и др.

Биуретовая реакция – качественная на все без исключения белки, а также продукты их неполного гидролиза, которые содержат не менее двух пептидных связей. Принцип метода. Биуретовая реакция обусловлена присутствием в белках пептидных связей (- CO – NH -), которые в щелочной среде образуют с сульфатом меди (II) окрашенные в красно-фиолетовый цвет медные солеобразные комплексы. Биуретовую реакцию дают также некоторые небелковые вещества, например биурет (NH_2-CO-NH-CO-NH_2), оксамид (NH_2CO-CO-NH_2), ряд аминокислот (гистидин, серин, треонин, аспарагин):



Интенсивность окраски зависит от длины полипептида.

Ксантопротеиновая реакция. Реакция характерна для некоторых ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина, триптофана), а также для пептидов, их содержащих. При действии азотной кислоты образуется нитросоединение желтого цвета. Далее нитропроизводные могут реагировать со щелочью с образованием натриевой соли, имеющей желто-оранжевое окрашивание:



В щелочной среде нитропроизводные а-аминокислоты дают соли, окрашенные в оранжевый цвет. Желатин, например, не содержащий ароматических аминокислот, не дает ксантопротеиновой пробы.

Реакция на «слабосвязанную серу». В остатках серусодержащих аминокислот цистеина и цистина сера при щелочном гидролизе отщепляется, образуя сульфиды. Сульфиды, взаимодействуя с ацетатом свинца, дают осадок сульфида свинца черного или буро-черного цвета:

Цистеиновая реакция – на белки, имеющие серусодержащие аминокислоты (например, цистеин):

Белок + NaOH + $(CH_3COO)_2Pb$ → PbS↓ **черный**

а) CH_2—CH—COOH + 2NaOH $\xrightarrow{t^o}$ CH_2—CH—COOH + Na_2S + $2H_2O$
SH NH_2 OH NH_2
цистеин серин

б) Na_2S + $(CH_3COO)_2Pb$ → CH_3COONa + PbS↓ черный осадок

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, водяная баня или спиртовка, фарфоровая ступка, фильтровальная бумага, плоскодонная колба объемом 100 мл, термостат, стеклянная палочка, пробиркодержатель, шпатель.

Реактивы: дистиллированная вода, пшеничная мука, 10% раствор хлорида натрия, 0,2% и 10 %-й и 20%-го и 30 %-й раствор гидроксида натрия, 0,1 н раствор уксусной кислоты, 70 % этиловый спирт, свежее мясо, колба объемом 100 мл, свежее молоко, раствор яичного белка, 1 %-й раствор сульфата меди, концентрированная азотная кислота, 1 %-й раствор ацетата свинца.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить выделение белков из растительных и животных продуктов (пшеничной муки, мышечной ткани мяса, молока, яйца);
3. Доказать наличие белков в растворах, проведя цветные реакции;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Выделение белка и приготовление анализируемых растворов

Опыт 1. Выделение водорастворимых белков пшеницы.

Пшеничную муку в количестве 2 г растереть в фарфоровой ступке с 10 мл дистиллированной воды. Полученной смеси дать отстояться 2-3 мин, затем отфильтровать. Остаток муки промыть два раза небольшими порциями дистиллированной воды и оставить для последующего извлечения глобулинов пшеницы. Полученный фильтрат использовать при исследовании. В полученном растворе доказать наличие белков, проведя биуретовую реакцию.

Опыт 2. Выделение солерастворимых белков пшеницы.

Промытый водой остаток муки (после извлечения альбуминовой фракции белков) растереть в ступке с 10 мл 10% раствора хлорида натрия, дать отстояться 2-3 мин и отфильтровать. Остаток муки промыть два раза небольшими порциями свежего раствора хлорида натрия и оставить для следующих опытов. Полученный фильтрат использовать при исследовании растворимости глобулиновых белков пшеницы. Для этого добавить к фильтрату равный объем насыщенного раствор хлорида натрия достигнув тем самым полунасыщения. Выпавший осадок, представляющий собой глобулиновую фракцию белков пшеницы, отфильтровать. Осадок растворить на фильтре в 1 мл 10% раствора хлорида натрия. Провести биуретовую реакцию.

Опыт 3. Выделение белков пшеницы, растворимых в щелочах.

Остаток муки (после удаления альбуминовой и глобулиновой фракции белков) растереть в фарфоровой ступке с 10 мл 0,2% раствором гидроксида натрия дать отстояться 2-3 мин и отфильтровать. К фильтрату добавить по каплям 0,1 н раствор уксусной кислоты. Выпавший осадок представляет собой глютенин – глютелин пшеницы.

Опыт 4. Выделение белков пшеницы, растворимых в спиртах.

В фарфоровой ступке растереть 1 г пшеничной муки с 5 мл 70 % этилового спирта. Полученной суспензии дать отстояться и отфильтровать. К 3 мл фильтрата добавить по каплям дистиллированную воду до выпадения осадка. Полученный осадок представляет собой глиадин – проламин пшеницы.

Опыт 5. Выделение белков мышечной ткани мяса.

Фракционирование основных в количественном отношении белков мышечной ткани обычно ведут методом высаливания двух белковых фракций (водо- и солерастворимых), остальные нерастворимые фракции остаются при этом в нерастворимой части мышечной ткани. В плоскодонную колбу объемом 100 мл поместить 2 г гомогенизированной мышечной ткани, залить 12 мл дистиллированной воды и экстрагировать в термостате при температуре 300 °С в течение 15 мин (при постоянном перемешивании). При этом в раствор переходят альбуминовые фракции белков мышечной ткани (миоген, миоальбумин, миоглобин, глобулин Х). Водорастворимой фракции белков мышечной ткани дать отстояться 2-3 мин, осадок отфильтровать через два слоя марли, положенной на воронку. Фильтрат использовать для количественного определения белков.

Опыт 6. Выделение казеина молока.

В колбу объемом 100 мл налить 5 мл молока и 5 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы хорошо перемешать и добавить по каплям 1 мл 3 % раствора уксусной кислоты. Полученную смесь снова хорошо перемешать и оставить в покое на 5-10 мин. Осадок казеина отфильтровать. В полученном фильтрате (сыворотке), содержащей сывороточные белки, провести биуретовую реакцию.

Опыт 7. Приготовление водного раствора яичного белка.

Наливаю в колбу примерно 25 мл дистиллированной воды. Отделяю белок от желтка, помещаю четверть белка в колбу с дистиллированной водой и тщательно перемешиваю при помощи стеклянной палочки. Пропускаю через фильтр (марля в 4 слоя) полученный раствор. Полученный раствор подвергают анализу.

Обнаружение белов в анализируемых пробах

Опыт 1. Биуретовая реакция.

К 5 каплям исследуемого раствора белка добавляем 3 капли 10% р-ра NaOH и 1 каплю 1 % р-ра CuSO4. При наличии белка в пробирке появляется устойчивое сине-фиолетовое окрашивание. Интенсивность окраски раствора пропорциональна концентрации белка в пробе.

В результате взаимодействия ионов двухвалентной меди с пептидными связями в щелочной среде образуется комплексное соединение, окрашенное в фиолетовый цвет.

Опыт 2. Ксантопротеиновая реакция.

В 2 пробирки вносят в первую 5 капель раствора яичного белка, а во вторую – 5 капель раствора желатина и по стенке прибавить 3 – 4 капли концентрированной азотной кислоты. В результате коагуляции белка в содержимом пробирки образуется белый осадок или помутнение. При нагревании раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет. При этом осадок почти полностью растворяется в результате гидролиза. После охлаждения добавляют 1–2 мл 20%-го раствора гидроксида натрия (до появления оранжевой окраски раствора).

Примечание! Данную работу необходимо выполнять в вытяжном шкафу, соблюдая особую осторожность!

Опыт 3. Реакция на серосодержащие аминокислоты.

В первой пробирке смешайте 1 мл раствора яичного белка, 1 мл 30 %-го раствора щелочи и 1 мл капли раствора ацетата свинца. Во вторую пробирку наливают 1 мл неразбавленного куриного белка, прибавляют 2 мл 30%-го раствора гидроксида натрия. Смесь осторожно нагревают на спиртовке до кипения. Через некоторое время появляется буровато-черное или черное окрашивание. При этом выделяется аммиак, который обнаруживают по посинению влажной лакмусовой бумажки, поднесенной к отверстию пробирки (не касаться стенки).

При наличии в молекуле белка серосодержащих аминокислот (цистина, цистеина) из этих аминокислот постепенно отщепляется сера в виде иона в

степени окисления – 2, наличие которого и обнаруживается ионом свинца, образующим с ионом серы черный нерастворимый сульфид свинца.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты и уравнения реакций записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа на обнаружение белков

№	Название реакции	Применяемые реактивы	Появление окрашивания	Что открывает данная реакция	Протекающие реакции

Выводы:

Практическая работа №14 Идентификация углеводов на основе качественного анализа

Постановка задачи: изучить качественные реакции, используемые для обнаружения углеводов и определения их состава и свойства.

Теоретическая часть: метод качественного определения углеводов выбирают в зависимости от принадлежности углеводов к одной из трех основных групп: простейшим сахарам (моно-, ди- и трисахариды), усвояемым полисахаридам (крахмал, декстрины, гликоген), не усвояемым полисахаридам (пектиновые вещества, гемицеллюлозы, клетчатка). Методы определения этих групп сильно различаются.

Проба с α-нафтолом. Реакция является одной из наиболее чувствительных общих реакций на углеводы и углеводные компоненты в сложных соединениях. С α-нафтолом углеводы дают фиолетовое окрашивание. Обусловлено оно тем, что при взаимодействии с концентрированной серной кислотой углеводы образуют фурфурол или 5-оксиметилфурфурол, которые конденсируются с α-нафтолом. Образующийся комплекс окисляется в серной кислоте с образованием хиноидного соединения.

Реакция Троммера. Реакция является пробой на редуцирующие (восстанавливающие) сахара. Моносахариды, окисляясь в щелочной среде, восстанавливают ионы меди(II) до меди(I), а также соли серебра до металлического серебра. Эти реакции могут использоваться для количественного определения восстанавливающих моносахаридов, молекулы которых содержат свободные карбонильные группы, которые при восстановлении меди(II) окисляются до карбоксильных. Восстанавливающими свойствами обладают также некоторые дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза.

Реакция Барфеда. В отличие от реакций восстановления окисление сахаров протекает не в щелочной, а в близкой к нейтральной среде. В этих условиях редуцирующие дисахариды в противоположность моносахаридам практически не окисляются, что позволяет отличить их от моноз.

Реакция Селиванова. Реакция является пробой на кетозы: 5-оксиметилфурфурол, образующийся при нагревании кетогексоз с сильными кислотами (HCl, H2SO4), дает с резорцином вишнево-красное окрашивание. Реакцию с резорцином дают как свободные, так и отщепляются от более сложных сахаров (например, сахарозы) кетогексозы. Альдозы также могут образовывать 5-оксиметилфурфурол, но при более длительном нагревании. Реактив Селиванова: раствор 0,1 г резорцина в смеси 10 мл воды и 10 мл конц. HCl.

Реакция на пентозы. При нагревании с концентрированной соляной или серной кислотами пентозы теряют три молекулы воды и превращаются в фурфурол. Фурфурол – бесцветная жидкость, которая с анилином образуется продукт конденсации красного, с орцином – зеленого, с флороглицином – вишневого цвета.

При взаимодействии крахмала и гликогена с йодом образуются комплексные соединения, окрашенные в темно-синий и красно-бурый цвета соответственно. Эти различия обусловлены отличиями в химической структуре полисахаридов. Темно-синее окрашивание комплекса йод крахмал обусловлено L-амилозой, хотя содержание амилопектина в зернах крахмала в несколько раз превышает количество В-амилозы. Тем не менее темно-синее окрашивание, возникающее при действии йода на -амилозу, перекрывает красно-фиолетовую окраску комплекса йод амилопектин.

Экспериментальная часть:

Оборудование: набор пробирок, водяная баня, горелка, фильтровальная бумага, пробиркодержатель, шпатель.

Реактивы: дистиллированная вода, растворы глюкозы, лактозы, мальтозы, фруктозы, сахарозы, раствор α-нафтола, концентрированная серная кислота, раствор гидроксида натрия, раствор сульфата меди, раствор ацетата меди, реактив Селиванов, концентрированная соляная кислота, свежеприготовленный уксусный анилин, раствор аммиака, раствор нитрата кобальта, 1%-ного раствор крахмала, 1%-ного раствор гликогена, раствор иода в иодиде калия.

Методика эксперимента:

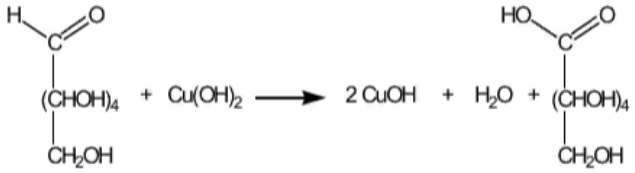
1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить качественный анализ на обнаружение различных углеводов и изучение их свойств;
3. Доказать наличие углеводов в растворах, проведя “цветные” реакции;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. К 10 каплям раствора углевода прибавляют 3–4 капли раствора α-нафтола. Затем осторожно наслаивают 1 мл концентрированной серной кислоты. Появляется фиолетовое окрашивание, более выраженное на границе слоев.

Опыт 2. В пробирку наливают 1–2 мл исследуемого раствора и равный объем раствора гидроксида натрия NaOH. Затем по каплям добавляют раствор

соли до появления не исчезающей мути гидроксида меди $Cu(OH)_2$ голубого цвета: $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

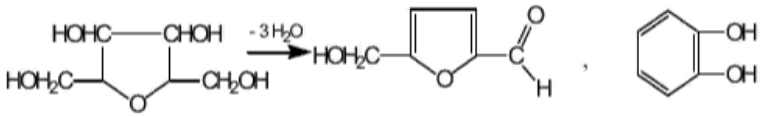
При нагревании смеси сначала появляется желтое окрашивание, обусловленное образованием гидроксида меди(I):



При дальнейшем нагревании желтая окраска раствора в присутствии восстанавливающих сахаров переходит в красную: $2CuOH = Cu_2O + H_2O$, красный оксид меди(I). Избыток меди может затемнить реакцию, так как при нагревании $Cu(OH)_2$ теряет воду и превращается в черный оксид меди(II): $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$, черный оксид меди(II).

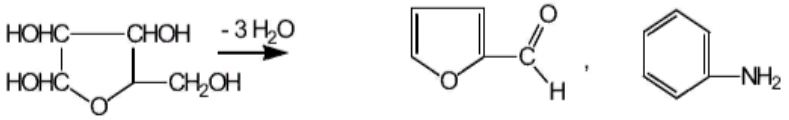
Опыт 3. В две пробирки наливают по 1,5 мл исследуемого раствора (глюкоза, лактоза или мальтоза), добавляют по 1,5 мл раствора ацетата и нагревают до кипения. Появление красного осадка Cu_2O свидетельствует о присутствии восстанавливающих моноз (глюкозы).

Опыт 4. В пробирку наливают 2 мл исследуемого раствора, добавляют несколько капель реактива Селиванова и нагревают до кипения. В присутствии фруктозы наблюдается интенсивное красное окрашивание:



фруктоза 5-оксиметилфурфурол резорцин

Опыт 5. В пробирку наливают 1–2 мл исследуемого раствора, добавляют 1–2 мл концентрированной соляной кислоты. Смачивают полоску фильтровальной бумаги свежеприготовленным уксусным анилином. Кипятят содержимое пробирки, держа бумажку, смоченную анилином, в парах. Появление вишнево-красного окрашивания говорит о реакции фурфурола с анилином:



5

пентоза фурфурол анилин

Опыт 6. Реакция Мальфатти. Является качественной пробой на лактозу. В пробирке смешивают 1 мл исследуемого раствора лактозы и 0,5 мл раствора аммиака, добавляют 2 капли раствора гидроксида натрия NaOH. Смесь помещают на 15 мин на водяную баню. Появляется оранжево-красное окрашивание.

Опыт 7. Проба на сахарозу. Качественная реакция с солями кобальта. В пробирку с 2 мл раствора сахарозы добавляют 1 мл раствора гидроксида натрия

NaOH и несколько капель раствора нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$. Появляется фиолетовое окрашивание.

Опыт 8. В две пробирки наливают по 1 мл 1%-ного раствора крахмала и 1%-ного раствора гликогена и добавляют в каждую по несколько капель сильно разбавленного раствора иода в иодиде калия. В пробирке с раствором крахмала развивается интенсивное синее окрашивание. При нагревании этого раствора до кипения синяя окраска исчезает, а при охлаждении появляется вновь. Гликоген с раствором иода дает красно-бурое окрашивание.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа содержание углеводов в пищевых продуктах

Наименование объекта исследования	**Реакция Троммера**	**Реакция Мальфтти**	**Реакция Барфеда**	**Реакция Селиванова**	**Реакция с α-нафтолом**	**Реакция на пентозы**
Сахар						
Мёд						
Сок						
Молоко						
Крахмал						

Выводы:

Практическая работа №15 Идентификация полимеров

Постановка задачи: изучить классификацию и характеристики полимеров, пластмасс и изделий из пластмасс, овладеть умениями и навыками по идентификации.

Теоретическая часть: потребители и производители упаковочных материалов периодически сталкиваются с необходимостью распознавания природы полимеров.

Хорошо известно, что основные свойства полимеров определяются молекулярной структурой, поэтому для прогнозирования свойств полимерной структуры и ее идентификации достаточно знать, какие функциональные группы входят в состав макромолекул.

Для идентификации полимеров и изделий из различных пластмасс необходимо знать их внешние отличительные признаки, характеристику признаков, позволяющих диагностировать способ изготовления, а также функциональное назначение.

Согласно международным требованиям природу полимеров обозначают также цифрами, заключенными в треугольники:

1	полиэтилентерефталат
2	полиэтилен высокого давления
4	полиэтилен низкого давления
5	поливинилхлорид
6	полистирол
7	другие, изделие изготовлено из нескольких видов материалов (многослойная упаковка или комбинированный пластик)

Кроме цифрового обозначения, используется буквенное обозначение вида полимера или сополимера. Наиболее часто используемые аббревиатуры наименований полимеров представлены в таблице 4.

Таблица 4. Маркировка полимеров и сополимеров

Вид полимера	**Маркировка и аббревиатура**
полиэтилен полиэтилен с удельным весом менее 0,94 г/см^3 линейный полиэтилен с удельным весом менее 0,94 г/см^3 полиэтилен с удельным весом более 0,94 г/см^3	PE, ПЭ LDPE LLDPE HDPE
полипропилен	PP, ПП
полиэтилентерефталат	PET, пЭТФ
полистирол вспененный полистирол	PS, ПС EPS
полиметилметакрилат	PMMA, ПММА
поливинилхлорид поливинилфторид поливинилацетат поливинилбутираль поливинилиденхлорид	PVC, ПВХ PVF PVA PVB PVDC
поликарбонат	PC, ПК
полиуретан	PUR
политетрафторэтилен	PTFE
АБС-пластик – сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирола	ABS, АБС
целлюлозные полимеры ацетат целлюлоза карбоксиметилцеллюлоза	C CA CMC
этилен-винилацетат, сополимер этилена с винилацетатом, сэвилен этиленвинилацетат	EVAC, СЭВ EVA
полиамид 11	PA11
сополимер стирола с акрилонитрилом стирол-бутадиен	SAN SB

Изделия из пластмасс различной природы обладают внешними от-личительными признаками, к которым относится физическое состоя-ние, цвет, вид излома и другие. Методы переработки пластмасс в изделия зависят от физического состояния полимера при формировании изделия.

Простые и быстрые способы распознавания основаны на том, что полимеры существенно отличаются по органолептическим и физическим свойствам, а также по отношению к нагреванию, характеру горения и химическим реакциям. Это существенно облегчает необходимую идентификацию.

При затруднении в определении наименования полимера по органолептическим признакам и физическим свойствам производят дополнительные исследования химическими методами. Как правило, к таким методам прибегают, когда природу полимеров невозможно установить иным путем.

Экспериментальная часть:

Оборудование: нож, ножницы, пробирки, стеклянный капилляр, горелка, термометр, фарфоровая пластинка, шпатель, пробиркодержатель.

Реактивы: дистиллированная вода, образцы полимеров, органический растворитель, уксусный ангидрид, серная кислота.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить идентификацию пластмасс органолептическими методами;
3. Выполнить идентификацию пластмасс по их физическим и химическим свойствам;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Идентификация пластмасс органолептическими методами

Используя подготовленные образцы пластмасс, охарактеризуйте внешний вид и особенности. При оценке внешнего вида пластмасс обратите внимание на цвет образца, его просвечиваемость (прозрачности, в том числе в тонком слое), физическое состояние (жесткий, полужесткий, мягкий эластичный), характер (состояние) поверхности на ощупь (гладкая, матовая, блестящая, сухая, жирная), звук при ударе (глухой, звонкий), вид излома образца (слабозерни-стый, не ломается, стекловид-ный, одно-родный, ломается плохо, шеро-ховатый).

Идентификация пластмасс по их физическим свойствам

Опыт 1. Органолептическими методами отличить некоторые виды полимеров достаточно сложно, поэтому для идентификации можно использовать физико-механические свойства. Например, ПЭ и ПП можно отделить от остальных видов по показателю плотности.

Для испытаний нарезают ровные полоски полимерных пленок шириной - 1 см и длиной - 3 см и с помощью стеклянных палочек погружают на дно широкого

стакана или ванночки с водой, избегая появления пузырьков воздуха, искажающих опыт.

Как видно из таблицы 5, плотность ПЭ и ПП меньше единицы. Образы на их основе будут всплывать со дна стакана с водой. Плотность других полимеров больше единицы, поэтому образцы других полимеров будут опускаться на дно при погружении в воду.

Таблица 5. Физико-механические свойства полимеров (при толщине 25 мкм)

Наименование полимеров	**Плотность, г/см3**	**Разрушающее напряжение при растяжении, МПа**	**Относительное удлинение при разрыве, %**	**Температура плавления, 0С**
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	0,91-0,93	9-17	500	103-110
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	0,92-0,97	17-35	300	125-137
Полипропилен (ПП)	0,90-0,93	41	300	165-167
Поливинилхлорид (ПВХ), непластифиц.	1,35-1,43	45-55	120	150-220 (Тт)
Полиамид (ПА)	1,10-1,14	70-90	250-400	180-255
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) (лавсан)	1,33-1,40	150-180	70-110	260-267
Ацетаты целлюлозы (АЦ)	1,29-1,33	49-83	15-45	Разрушаются
Гидрат целлюлоза	48-110	15-25	То же	

По результатам испытаний разделяют образцы на основе ПЭ и ПП от тех, что на основе ПВХ, ПА, целлюлозы и др.

Опыт 2. По растворимости материала в определенных растворителях судят о принадлежности его к тому или иному классу полимеров.

Таблица 6. Растворимость полимерных материалов

Полимеры	**Растворители**					
	бензин	**ацетон**	**этиловый спирт**	**вода**	**уксусная кислота**	**соляная кислота (конц.)**
Фенолоформальдегидная смола (ФФС)	НР	Р	Р	НР	НР	–
Эпоксидная смола (ЭД)	НР	Р	Р	НР	–	–
Полиэфирная смола (ПН)	НР	Р	Р	НР	НР	НР
Полиамид (ПА)	НР	НР	НР	НР	Р	НР
Поливинилхлорид (ПВХ)	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Полистирол (ПС)	НР	НБ	НР	НР	НР	НР

Полимеры	Растворители					
	бензин	**ацетон**	**этиловый спирт**	**вода**	**уксусная кислота**	**соляная кислота (конц.)**
Полиэтилен (ПЭ)	НР	НР	НР	НР	НР	–

Примечание*! Р – растворим, НР – нерастворим, НБ – набухает, – – нет сведений*

Для определения растворимости 0,5 г измельченного образца полимерного материала помещают в пробирку, добавляют 5–10 мл растворителя, встряхивают и оставляют стоять на несколько часов; отмечают степень растворения – полное, частичное, набухает, не растворяется.

Опыт 3. Определение температуры плавления. Температурой плавления называют температуру, при которой вещество из твердого агрегатного состояния переходит в жидкое. Чистое вещество имеет строго определенную температуру плавления. Поэтому температура плавления характеризует степень чистоты продукта. На практике определяют температурный интервал плавления, т. е. интервал между началом плавления – появлением первой капли жидкости и концом плавления, когда все вещество превращается в жидкое состояние.

Для чистого продукта температурный интервал составляет 1–3°С. Примеси влаги и посторонних веществ изменяют температуру плавления, расширяют температурный интервал. Поэтому перед определением температуры плавления вещество предварительно высушивают, затем измельчают в тонкий порошок, так как мелкие частицы плавятся быстрее.

В сухую капиллярную трубочку длиной 40 – 60 мм и внутренним диаметром примерно 1 мм, запаянную с одного конца, помещают измельченное сухое вещество. Для этого зачерпывают его открытым концом капилляра, погруженным в вещество, и уплотняют многократным постукиванием. Уплотнение повторяют до получения слоя вещества высотой 2–3 мм. Кусочки нарезанной пленки можно всунуть в капилляр и уплотнить тонкой проволокой или спицей.

Капилляр с веществом прикрепляют резиновым колечком на кончике лабораторного термометра таким образом, чтобы находящееся в капилляре вещество было расположено на уровне середины шарика ртути термометра. Термометр с капилляром помещают в песчаную баню так, чтобы ртутный шарик термометра и нижний кончик капилляра были заглублены в песок. Включают электроплитку и регулируют нагрев таким образом, чтобы температура поднималась на 1 – 2^0С в минуту. За 5 - 10^0С до ожидаемого нижнего интервала плавления нагревание несколько ослабляют и в это время внимательно наблюдают за состоянием вещества.

Появление первой капли жидкости в капилляре и образование мениска считают началом плавления. Конец плавления отмечают, когда исчезнут последние крупинки твердого вещества. Полученные температуры плавления

сравнивают с данными, приведенными в таблице, и делают выводы о природе исследуемых образцов.

Идентификация полимерных пленок по химическим свойствам

Опыт 1. Многие полимеры при добавлении уксусного ангидрида и серной кислоты образуют различного цвета окрашенные соединения. На этом основана реакция Либермана – Шторха – Моравского.

На фарфоровую пластинку помещают небольшой кусочек исследуемого полимера и наносят на него несколько капель уксусного ангидрида, а затем каплю концентрированной серной кислоты. В течение 30 мин наблюдают за окраской жидкости и поверхности смолы, отмечая цвета и последовательность их изменения. Сравнивают наблюдения с данными таблицы 7.

Таблица 7. Окраска полимеров по реакции Либермана – Шторха – Моравского

Окраска	**Полимеры**
Слабо-розовая	Феноло-формальдегидные, феноло-фурфурольные
Розовая, переходящая в красную	Эпоксидные смолы
Медленно синеет, затем зеленеет	Поливинилхлорид
Отсутствует, иногда коричневая	Полиэфирные смолы
Отсутствует	Полиэтилен, полипропилен, поликарбонат, полиамид, полистирол, полиметилметакрилат, мочевино- и меламино-формальдегидные смолы, акрило-бутадиен-стирольные пластики

По результатам данных испытаний разделяют пленки на основе ПВХ от остальных образцов.

Опыт 2. Для дальнейшей идентификации материала исследуют его поведение в пламени горелки. Для этого небольшое количество материала осторожно и ненадолго вносят на шпателе в верхнюю часть высокотемпературной зоны пламени газовой горелки. При этом отмечают характерные особенности горения: воспламеняемость, обугливание, плавление,

запах, цвет пламени, наличие копоти, дыма, самогашения, наличие золы, ее окраску.

Таблица 8. Характеристики горения некоторых полимеров

Полимеры	**Поведение материала при внесении в пламя и горючесть**	**Характер пламени**	**Запах**
Полиэтилен (ПЭ)	Плавится течет по каплям, горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени.	Светящееся, вначале голубоватое, потом желтое	Горящего парафина
Полипропилен (ПП)	То же	То же	То же
Поликарбонат (ПК)	То же	Коптящее	
Полиамид (ПА)	Горит, течет нитью	Синеватое снизу, с желтыми краями	Паленых волос илигорелых растений
Полиуретан (ПУ)	Горит, течет по каплям	Желтое, синеватое снизу, светящееся, серый дым	Резкий, неприятный
Полистирол (ПС)	Самовоспламеняется, плавится	Ярко-желтое, светящееся, коптящее	Сладковатый цветочный,с оттенком запаха стирола
Полиэтилентерефталат(ПЭТФ)	Горит, капает	Желто-оранжевое, коптящее	Сладкий, ароматный
Эпоксидная смола (ЭД)	Горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени	Желтое коптящее	Специфический свежий(в самом начале нагревания)
Полиэфирная смола (ПН)	Горит, обугливается	Светящееся, коптящее, желтое	Сладковатый
Поливинилхлорид жесткий (ПВХ)	Горит с трудом и разбрасыванием, при удалении из пламени гаснет, размягчается	Ярко-зеленое	Резкий, хлористого водорода
ПВХ пластифицированный	Горит с трудом и при удалении из пламени, с разбрасыванием	Ярко-зеленое	Резкий, хлористого водорода
Фенолоформальдегидная смола (ФФС)	Загорается с трудом, горит плохо, сохраняет форму	Желтое	Фенола, формальдегида

<u>Обработка результатов:</u>

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа идентификация пластмасс органолептическими методами

№	Тип полимера	Цвет, блеск	Физическое состояние	Характер поверхности	Звук при ударе	Прозрачность/просвечиваемость	Вид излома образца	Дополнительные признаки

Таблица: результаты анализа идентификация пластмасс по их физическим свойствам

№	Тип полимера	Плотность, г/см3	Растворимость	Температура плавления, 0С	Дополнительные признаки

Таблица: результаты анализа идентификация пластмасс по их химическим свойствам

№	Тип полимера	Окраска	Характер горения	Окраска пламени	Запах при горении	Характер остатка

Выводы:

Практическая работа №16 Разделение смеси и определение аминокислот методом хроматографии на бумаге

Постановка задачи: провести разделение и идентификацию аминокислот методом бумажной хроматографии.

Теоретическая часть: хроматография является эффективным методом для решения одной из важнейших задач биохимии – разделения и идентификации химических соединений (белков, аминокислот, жирных кислот, моно- и дисахаридов и др.). Метод предложен в 1903 г. профессором Воронежского университета М.С. Цветом для разделения растительных пигментов. Определение свободных аминокислот важно для изучения обмена белков в организме.

В настоящее время известно большое число различных видов хроматографии (распределительная, адсорбционная, ионообменная, на

молекулярных ситах) и различных приемов их применения (на бумаге, колоночная, тонкослойная, газовая). Современные разновидности хроматографии, различающиеся по технике выполнения позволяют быстро разделить отдельные компоненты из небольшого количества сложной смеси.

Сущность метода бумажной хроматографии заключается в том, что каплю смеси аминокислот или гидролизата белка наносят на полоску хроматографической бумаги, конец которой опускают в под-ходящий органический растворитель. Растворитель всасыва-ется хроматографической бумагой и увлекает за собой нанесенные на бумагу аминокислоты. Скорость перемещения аминокислот на бумаге зависит от химического строения аминокислот и их способности растворяться в подвижном и неподвижном растворителе. В качестве подвижного раство-рителя употребляют, например, водонасыщенный раствор фе-нола, бутиловый спирт, амиловый спирт и др. Неподвижным растворителем является вода, пары которой насыщают хроматографическую бумагу (внешне бумага останется сухой). Чем меньше растворимость аминокислот в воде и чем больше их растворимость в органическом растворителе, тем быстрее они движутся вслед за его фронтом.

Для оценки хроматографического поведения веществ используют величину *Rf* , которая равна отношению расстояния *а,* пройденного веществом от стартовой линии, к расстоянию *в*, пройденному растворителем: *Rf =а/в.*

Величина *Rf* зависит от природы вещества, состава подвижной фазы, типа бумаги, температуры, техники эксперимента. Значения *Rf,* полученные при определенных условиях, обычно приведены в таблицах.

Таблица 9. Коэффициенты подвижности аминокислот (*Rf*)

Аминокислоты	**R_f**	**Аминокислоты**	**R_f**	**Аминокислоты**	**R_f**
Цистеин	0,08	Оксипролин	0,22	Тирозин	0,45
Гистидин	0,11	Глицин	0,23	Триптофан	0,50
Лизин	0,12	Аспарагиновая	0,23	Метионин	0,50
Аспарагин	0,12	Треонин	0,26	Валин	0,51
Глутамин	0,17	Глутаминовая	0,28	Фенилаланин	0,60
Аргинин	0,15	Аланин	0,30	Изолейцин	0,67
Серин	0,22	Пролин	0,34	Лейцин	0,70

Экспериментальная часть:

Оборудование: хроматографическая бумага, хроматографическая камера, пробирки, стеклянные цилиндры, пинцет, ножницы, простой карандаш, песочная баня или электроплита, цилиндр с притертой крышкой, пипетка, пробки для пробирок, пульверизатор, линейка,

Реактивы: смесь аминокислот (взвешивают по 10 мг лизина, аланина и лейцина, смешивают вместе и растворяют в 10 мл раствора с объемной концентрацией этанола 80 %, при отсутствии какой-либо из аминокислот для приготовления смеси можно взять другие аминокислоты с существенно отличающимися величинами R_f), вода дистиллированная; органический растворитель (бутанол, ледяная уксусная кислота, вода в соотношении по объему 12:3:5), 0,5% раствор нингидрина в ацетоне, насыщенный сульфат меди, растворы аминокислот-метчиков, или «свидетелей» (10 мг каждой из аминокислот, взятых для приготовления смеси, растворяют в отдельных флаконах в 10 мл раствора с объемной концентрацией этанола 80 %), раствор с объемной концентрацией этанола 80 % насыщенный сульфатом меди.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить разделение смеси аминокислот;
3. Выполнить определение аминокислот методом хроматографии на бумаге;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Нанесение раствора на хроматографическую бумагу:

Для разделения смеси аминокислот вырезают полоску хроматографической бумаги длиной 15-16 см и шириной 1,5 см, в зависимости от величины хроматографической камеры, в которой проводится хроматографирование. В качестве хроматографической камеры могут использоваться большие пробирки, стеклянные цилиндры.

Хроматографическую бумагу, можно брать только пинцетом. Один из концов полоски "заостряют", отрезая от него кусочки ножницами, и на нем проводят простым карандашом стартовую линию на расстоянии 2 см от края. В середину этой линии капилляром наносят раствор смеси аминокислот, диаметр пятна не должен превышать 5 мм.

После подсыхания полоски вновь наносят порцию аминокислот. Нанесение образца повторяют 2-3 раза, предварительно подсушивая пятно над песочной баней или электроплитой.

Разделение в хроматографической ка-мере:

Разделение проводят в закрытых камерах, так как необходимо избегать испарения растворителя с полоски бумаги. Можно использовать цилиндр с притертой крышкой, к которой с помощью крючка крепится полоска хроматографической бумаги.

Систему растворителей заранее вносят в цилиндр для насыщения атмосферы камеры парами растворителя. Для этого на дно хроматографической камеры осторожно, не смачивая стенок, наливают из пипетки 1-2 мл смеси бутанола, уксусной кислоты и воды (4:1:5).

Конец хроматограммы, где не нанесена смесь аминокислот, прикрепляют с помощью иголки к пробке, которой плотно закрывают хроматографическую камеру, при этом заостренный конец хроматограммы должен быть погружен в

растворитель на 1 см, полоска со смесью аминокислот не должна касаться растворителя, как на рисунке 38.

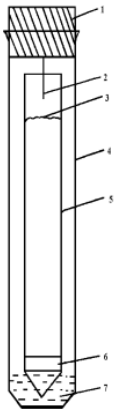


Рис. 38 Упрощенный прибор для распределительной хроматографии на бумаге: 1-пробка; 2-иголка; 3-фронт растворителя; 4-пробирка; 5-полоска хроматографической бумаги; 6-место нанесения смеси аминокислот, очерченное карандашом; 7-растворитель.

Хроматографическое разделение проводят при комнатной температуре около 40 минут. За это время проявитель пройдет по хроматограмме путь снизу вверх, равный примерно 10 см.

Необходимо следить за линией фронта растворителя. Насыщенный водой бутиловый спирт в уксусной кислоте впитывается бумажную полоску и движется по нему, увлекая нанесенные вещества.

Проявление хроматограммы:

Процесс прекращают после того, как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После того как фронт растворителя пройдет 4/5 длины хроматограммы, хроматограмму извлекают из камеры, отмечают ка-рандашом фронт растворителя и сушат на воздухе под тягой до удаления растворителя.

После этого хроматограмму проявляют, на высушенную хроматограмму наносят с помощью пульверизатора 0,5% раствор нингидрина в ацетоне так, чтобы вся хроматограмма была равномерно (без подтеков) смочена раствором.

Как только ацетон испарится, помещают в сушильный шкаф на 5 мин при температуре 80— 100°С, также можно проявить хроматограмму, нагревая ее над электроплиткой. На хроматограмме появляются пятна сине-фиолетового цвета.

С по-мощью линейки измеряют расстояния а – от места нанесе-ния капли до середины каждого пятна и в – от места нане-сения капли до фронта растворителя.

Проявившиеся пятна обводят карандашом и вычисляют фактор *Rf* для каждой аминокислоты. Рассчитывают величины *Rf* для каждого пятна.

Затем по величинам *Rf* и окраске пятен идентифицируют состав анализируемой смеси, используя данные таблицы. Сопостав-ляя положения пятен исследуемого раствора с положением пятен «свидетелей», определяют наличие тех или иных ами-нокислот в исследуемой смеси.

Хроматографический метод позволяет произвести и количественное определение аминокислот в смеси. Для этого пятна аминокислот смеси и аминокислот-метчиков обводят карандашом, нумеруют, вырезают, делают в них надрезы и помещают в пробирки с соответствующим пятну номером.

Затем в пробирки наливают по 3 мл насыщенного сульфатом меди раствора с объемной концентрацией этанола 80 %, содержимое в пробирках перемешивают и ставят в темное место на 30 мин (каждые 10 мин содержимое пробирок перемешивают). Окраска с бумаги переходит в раствор этанола с образованием медных производных сине-фиолетового Руэмана, окрашенных в красный цвет. Оптическую плотность окрашенных растворов аминокислот-

метчиков и аминокислот смеси измеряют при 540 нм (зеленый светофильтр) на ФЭКе против насыщенного сульфатом меди раствора с объемной концентрацией этанола 80 %.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

По формуле рассчитывают коэффициент подвижности: ***Rf* = а/в**, где а - расстояние, пройденное каждой аминокислотой от точки старта до середины пятна; в - расстояние пройденное растворителем в данном секторе.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа смеси аминокислот

***Rf* коэффициент подвижности**	**значения а**	**значения в**	**аминокислота**

Массовую концентрацию каждой аминокислоты в смеси рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot \upsilon \cdot D_{пр}}{D_{св} \cdot \upsilon_1}$$

где, X – массовая концентрация аминокислоты в исследуемой смеси, мг/мл; C – массовая концентрация аминокислоты-метчика (свидетеля), мг/мл; V- объем нанесенного на хроматограмму раствора аминокислоты-метчика, мл; V_1 - объем нанесенного на хроматограмму раствора исследуемой смеси, мл; $D_{пр}$ – оптическая плотность раствора с пятна аминокислоты смеси; $D_{св}$ – оптическая плотность раствора с пятна аминокислоты метчика.

Выводы:

11 КЛАСС

Практическая работа №17 Знакомство с лабораторной химической посудой и оборудованием. Калибровка мерной посуды

Постановка задачи: провести измерение и калибровку мерной посуды (пипетки градуированной на 10,0 мл, пипетки Мора на 25,0 мл, мерной колбы на 50,0 мл, бюретки на 25,0 мл.). Изучить правила отбора проб и пробоподготовки для проведения анализов.

Теоретическая часть: определение вместимости мерной посуды заключается в определении массы воды, вылитой из нее при данной температуре и атмосферном давлении (пипетки, бюретки) или заливаемой в нее (мерные колбы). Калибровку мерной посуды проводят при температуре 20 °С. Пипетки и бюретки можно не сушить, а мерные колбы сушат в сушильном шкафу.

Для калибровки применяют дистиллированную воду. Посуду и воду, предназначенную для ее заполнения, предварительно выдерживают не менее 1 часа в лаборатории, чтобы они приняли комнатную температуру. Температуру воды измеряют термометром с погрешностью не более 0,5 °С.

Одной из самых важных стадий является отбор проб. Основное требование к отбору пробы для анализа: проба должна отражать свойства всей партии пищевых продуктов или части такой партии. Масса пробы на конечной стадии отбора составляет несколько граммов или, самое большое, несколько сотен граммов.

Если исследуемый материал представляет собой неоднородное вещество, задача получения представительной пробы трудна.

Надежность анализа не может превышать надежности отбора пробы. Различают несколько видов проб:

а) первичную, или генеральную пробу отбирают на первом этапе от большой массы материала;

б) лабораторную, или паспортную (0,2–0,3 кг) пробу получают после уменьшения генеральной пробы до массы необходимой для проведения полностью всего анализа;

в) аналитическую пробу – отбирают от лабораторной для единичного определения.

Методы отбора представительной пробы зависят от характера материала. Если анализу подвергается жидкий продукт, находящийся в большой емкости, то перед взятием пробы ее достаточно перемешать.

Отбор пробы твердых веществ. При отборе генеральной, лабораторной и анализируемой пробы твердых веществ оптимальная масса проб обусловлена неоднородностью анализируемого объекта, размером частиц, с которых начинается неоднородность, и требованиями к точности анализа, обычно определяемой погрешностью в отборе пробы.

Для измерения массы используют весы, с помощью которых проводят взвешивание. В лабораторной практике используют технические (технохимические) и аналитические весы. Сыпучие и жидкие вещества

взвешивают в сухой таре, которой могут служить часовые стекла, химические стаканы, бюксы и др.

Анализ проводят несколько раз и полученные данные усредняют.

Экспериментальная часть:

Оборудование: аналитические весы, штативы лабораторные с держателями для бюретки, резиновые груши, пипетки, фильтры, термометр, набор колб и пипеток.

Оборудование на рабочее место:

наименование	**количество**	**наименование**	**количество**
мерная колба 50 мл	1	стакан 250 мл	1
пипетка Мора 25 мл	1	стакан 100 мл	3
пипетка градуированная 10 мл	1	стакан 50 мл	4
бюретка 25 мл	1	воронка	1

Реактивы: дистиллированная вода.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место.
2. Провести калибровку пипетки градуированной на 10,0 мл, пипетки Мора на 25,0 мл, мерной колбы на 50,0 мл, бюретки на 25,0 мл.
3. Провести обработку полученных результатов.
4. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Калибровка пипетки Мора объемом 25,0 мл.

Чистую пипетку, находящуюся в вертикальном положении, заполняют дистиллированной водой на несколько миллиметров выше риски. Верхнее отверстие закрывают указательным пальцем. Наполненную пипетку приподнимают над водой и, удерживая вертикально, устанавливают отметку на уровне глаз так, чтобы круговая линия отметки казалась прямой. Сверху пипетку протирают фильтровальной бумагой. Затем слегка приподнимают палец, закрывающий верхнее отверстие, избыток воды медленно сливают из пипетки до тех пор, пока нижний край мениска не коснется отметки. Если при этом на кончике пипетки появится капля, ее снимают, касаясь кончиком пипетки стенки сосуда. После этого жидкость сливают в другой, предварительно взвешенный стакан. Стакан держат слегка наклонно так, чтобы сливной кончик находился в контакте с внутренней стенкой сосуда, но без движения их относительно друг друга в течение слива и периода ожидания. Движение сливного кончика относительно стенки стакана не допускается.

Выдерживают 3 с, после чего пипетку извлекают из стеклянного стакана. Стакан с водой взвешивают. Массу воды в пипетке определяют по разнице результатов взвешивания стакана с водой и пустого стакана с точностью до четвертого десятичного знака. Не выливая воду из стакана, сливают в него снова

наполненную пипетку и взвешивают. Определение проводят три раза. Значения масс воды, полученные в трех параллельных определениях не должны различаться более, чем на 0,0100 г – для пипетки вместимостью 10,0 мл; более чем на 0,0200 г для пипетки вместимостью 20,0 мл, и т.д.

Рассчитывают объем пипетки с использованием данных таблицы 1. За результат определения берут среднее арифметическое трех измерений. Результат округляют до второго десятичного знака.

Делают вывод о соответствии вместимости пипетки значениям допускаемой погрешности. Пределы допускаемой погрешности номинальной вместимости пипеток не должны превышать значений, указанных в таблице 11.

Таблица 10. Приведение объема воды к объему, занимаемому ей при 20 °С

Температура воды и воздуха, °С	**Масса 1 л воды при 20 °С, г**	**Температура воды и воздуха, °С**	**Масса 1 л воды при 20 °С, г**
18	997,510	25	996,164
19	997,349	26	995,930
20	997,177	27	995,689
21	996,995	28	995,438
22	996,802	29	995,177
23	996,599	30	994,908
24	996,386		

Таблица 11. Допускаемые погрешности номинальной вместимости пипеток

Вместимость, мл	**Допускаемая погрешность, мл, для градуированных пипеток**	**Допускаемая погрешность, мл, для пипеток Мора**
1	± 0,01	± 0,015
2	± 0,02	± 0,02
5	± 0,05	± 0,03
10	± 0,1	± 0,04
20		± 0,06
25		± 0,06
50		± 0,1
100		± 0,15

Опыт 2. Калибровка градуированной пипетки объемом 10,0 мл.

Вместимость, соответствующую любой отметке шкалы пипетки, определяют объемом воды при 20 °С в миллилитрах или кубических сантиметрах, сливаемой от любой отметки до сливного кончика. Слив должен происходить свободно до установки мениска в сливном кончике перед удалением пипетки из стеклянного сосуда.

Чистую пипетку, находящуюся в вертикальном положении, заполняют дистиллированной водой на несколько миллиметров выше градуированной отметки. Верхнее отверстие закрывают указательным пальцем. Наполненную пипетку приподнимают над водой и, удерживая вертикально, устанавливают нижний мениск на требуемой отметке. Капли, оставшиеся на сливном кончике пипетки, удаляют касанием сливного кончика стенки стеклянного сосуда. После этого жидкость сливают в другой, предварительно взвешенный стакан. Стакан держат слегка наклонно так, чтобы сливной кончик находился в контакте с внутренней стенкой сосуда, но без движения их относительно друг друга в течение слива и периода ожидания. Движение сливного кончика относительно стенки стакана не допускается. Выдерживают 3 с, после чего пипетку извлекают из стеклянного стакана. Стакан с водой взвешивают. Массу воды в пипетке определяют по разнице результатов взвешивания стакана с водой и пустого стакана с точностью до четвертого десятичного знака. Не выливая воду из стакана, сливают в него снова наполненную пипетку и взвешивают. Определение проводят три раза. Значения масс воды, полученные в трех параллельных определениях не должны различаться более, чем на 0,0100 г для пипетки вместимостью 10,0 мл; более чем на 0,0200 г для пипетки вместимостью 20,0 мл, и т.д.

Рассчитывают объем пипетки с использованием данных таблицы 10. За результат определения берут среднее арифметическое трех измерений. Результат округляют до второго десятичного знака.

Делают вывод о соответствии вместимости пипетки значениям допускаемой погрешности. Пределы допускаемой погрешности номинальной вместимости пипеток не должны превышать значений, указанных в таблице 12.

Опыт 3. Калибровка мерной колбы на 50,0 мл.

Сухую мерную колбу помещают на чашку весов и взвешивают. Затем наполняют колбу дистиллированной водой до метки. Окончательную установку уровня воды в колбе до метки проводят прибавлением (или удалением) нескольких капель воды при помощи пипетки Пастера так, чтобы нижний край мениска воды касался верхнего края метки на колбе. Колбу с водой взвешивают повторно. Массу воды в колбе определяют по разнице результатов взвешивания колбы с водой и пустой колбы с точностью до четвертого десятичного знака. Определение проводят три раза. Значения масс воды, полученные в трех параллельных определениях не должны различаться более, чем на 0,0500 г для колбы вместимостью 50,0 мл; более чем на 0,1000 г для колбы вместимостью 100,0 мл, и т.д.

Рассчитывают объем колбы с использованием данных таблицы 1. За результат определения берут среднее арифметическое трех измерений. Результат округляют до второго десятичного знака.

Делают вывод о соответствии вместимости колбы значениям допускаемой погрешности. Пределы допускаемой погрешности номинальной вместимости колб не должны превышать значений, указанных в таблице 12.

Таблица 12. Допускаемые погрешности номинальной вместимости мерных колб при температуре 20 °С

Номинальная вместимость, мл	**Допустимая погрешность, мл**	**Номинальная вместимость, мл**	**Допустимая погрешность, мл**
5	± 0,05	250	± 0,30
10	± 0,05	300	± 0,40
25	± 0,08	500	± 0,50
50	± 0,12	1000	± 0,80
100	± 0,20	2000	± 1,20
200	± 0,30		

Опыт 4. Калибровка бюретки на 25,0 мл.

Калибровку бюретки вместимостью 25,0 и 50,0 мл проводят через 5,0 мл, вместимостью 10,0 мл – через 1,0 мл.

Для калибровки бюретку устанавливают в вертикальном положении, заполняют водой выше верхней отметки (нулевое деление), предварительно заполнив носик бюретки выше крана (следя за тем, чтобы не было пузырьков воздуха). Устанавливают уровень воды на нулевом делении так, чтобы нижний край мениска касался нулевой отметки, удаляют висящую на кончике бюретки каплю. Под бюретку устанавливают предварительно взвешенный стаканчик и сливают определенный объем воды со скоростью около 10 мл/мин. Бюретку калибруют, взвешивая воду с интервалом 5,0 мл, всегда начиная от нуля: 0,0– 5,0 мл, 0,0–10,0 мл и т.д. Взвешивают воду в стакане на аналитических весах. По разности результатов взвешиваний определяют массу воды, отмеренной в бюретке между делениями при данной температуре. Калибровку проводят для всех интервалов, начиная от нулевой отметки, как указано выше. Делают не менее трех измерений для каждого интервала и вычисляют среднее арифметическое значение. Рассчитывают объем каждого интервала объема бюретки с использованием данных таблицы 1. Результат округляют до второго десятичного знака.

Делают вывод о соответствии вместимости бюретки значениям допускаемой погрешности. Пределы допускаемой погрешности номинальной вместимости бюреток при температуре 20 °С не должны превышать значений, указанных в таблице 5. Пределы погрешностей означают

максимально допускаемую разность погрешностей между двумя любыми точками шкалы.

Таблица 13. Допускаемые погрешности номинальной вместимости бюреток

Номинальная вместимость, мл	Цена наименьшего деления, мл	Предел погрешности, мл
5	0,02	± 0,02
10	0,05	± 0,05
25	0,1	± 0,1
50	0,1	± 0,1

Опыт 5. Отбор пробы твердых веществ и взвешивание на механических весах.

При отборе пробы сыпучих продуктов массу исследуемого объекта перемешивают и пробу отбирают в разных местах емкости и на разной глубине, используя при этом специальные щупы-пробоотборники.

После отбора генеральной (или лабораторной) пробы твердого вещества осуществляют процесс гомогенизации, включающий операции измельчения и просеивания. Пробы, содержащие крупные куски, разбивают в дробильных машинах и мельницах разного типа, меньшие частицы измельчают в шаровых мельницах и специальных ступках. Для тонкого измельчения используют фарфоровые, агатовые, яшмовые и кварцевые ступки с пестиками из такого же материала.

Во избежание потерь в процессе измельчения периодически отделяют крупные частицы от мелких просеиванием и растирают их отдельно. Операции измельчения и просеивания чередуют до тех пор, пока не получат достаточно растертую однородную пробу.

Следующий этап отбора пробы – усреднение, включающее операции перемешивания и сокращения пробы. Перемешивание проводят механически в емкостях, перекатыванием из угла в угол на различных плоскостях. Сокращение пробы проводят способами квартования, шахматного отбора и механического делителя. Степень сокращения может быть определена заранее на основании расчета величины генеральной и анализируемой проб, которые получают в результате последовательного уменьшения объема анализируемого объекта.

Для получения правильных результатов необходимо соблюдать следующий порядок взвешивания на механических аналитических весах:

1) включить весы в электрическую сеть;

2) установить нулевую точку;

3) поместить взвешиваемый предмет на левую чашку аналитических весов;

4) поместить с помощью пинцета гирьки-разновесы на правую чашку аналитических весов (при этом суммарная масса гирь должна быть равна целой части массы, определенной предварительно с помощью технических весов);

5) закрыть дверцы футляра аналитических весов;

6) установить с помощью соответствующей ручки десятые доли массы взвешиваемого предмета;

7) включить весы поворотом ручки арретира, установив ее в верхнее положение (плавно и медленно!);

8) установить сотые и тысячные доли массы; при этом необходимо, чтобы риска, соответствующая числу, ближе всего расположенного к знаку (=), нанесенному на стекло индикатора нагрузки, была установлена между линиями этого знака;

9) записать измеренную массу с точностью четыре цифры после запятой;

10) по окончании взвешивания весы арретировать, разновесы убрать в футляр, нагрузку на весах привести к нулю, дверцы футляра весов закрыть;

11) выключить электропитание весов.

Опыт 6. Взвешивание на электронных весах.

Для получения правильных результатов необходимо соблюдать следующий порядок взвешивания на электронных весах:

1) с помощью индикатора уровня и регулируемых ножек выровнять весы. Для этого, вращая ножки весов, установить пузырек воздуха в индикаторе уровня в центр круга;

2) перевести выключатель в положение “on”. Весы запускают режим самопроверки дисплея,по окончании которой на нем установится нулевое значение;

3) весы необходимо прогреть в течение 30 минут;

4) при необходимости весы перед началом работы подвергают калибровке (см. руководство по эксплуатации весов);

5) выберите необходимый режим взвешивания, нажимая кнопку клавиатуры “реж.”. Обозначения режимов взвешивания объясняются в руководстве по эксплуатации весов;

6) при взвешивании необходимо учитывать технические возможности весов: максимальная масса нагрузки – 300 г; минимальная масса нагрузки – 0,2 г; погрешность ±0,01 г.

Взвешивание без тары

1) удостоверьтесь, что на дисплее светятся индикаторы “Ноль” и “Стаб”;

2) поместите образец на платформу весов;

3) после стабилизации массы считайте её значение на дисплее и запишите результат;

4) удалите образец с платформы.

Учет массы тары

1) удостоверьтесь, что на дисплее светятся индикаторы “Ноль” и “Стаб”;

2) поместите контейнер, используемый в качестве тары, на платформу;

3) после стабилизации массы нажмите на клавиатуре кнопку “тара”;

4) на дисплее значение должно быть нулевым, а индикаторы “Ноль”, “Стаб” и “Нетто” включены.

Удаление тары

1) удостоверьтесь, что на дисплее светятся индикаторы “Ноль”, “Стаб” и “Нетто”;

2) удалите тару с платформы;

3) дисплей должен показать отрицательное значение массы, индикаторы “Стаб” и “Нетто” включены;

4) на клавиатуре нажмите кнопку “тара”;

5) дисплей должен показывать нулевое значение, индикаторы “Ноль” и “Стаб” включены.

Взвешивание с использованием тары

1) удостоверьтесь, что на дисплее светятся индикаторы “Ноль” и “Стаб”;

2) выполните инструкцию для учета массы тары (см. выше);

3) поместите образец в контейнер, используемый в качестве тары;

Примечание! *Нельзя добавлять образец в тару, находящуюся на платформе весов!*

4) поместите тару с образцом на платформу весов;

5) после стабилизации массы считайте на дисплее её значение и запишите результат;

6) удалите тару с образцом с платформы;

7) для продолжения взвешивания с той же тарой вернитесь к п. 3;

8) Выполните инструкцию для удаления тары (см. выше);

9) Выключите весы, переведя выключатель (рис. 23) в положение “off”.

Результаты анализа следует выражать числами с обоснованным количеством значащих цифр. Значащими являются все цифры десятичной записи числа, начиная с первой ненулевой слева. Таким образом, предшествующие нули, то есть стоящие левее первой цифры, отличной от нуля, не являются значащими.

Обработка результатов:

Полученные результаты записывают в виде таблицы. Рассчитывают поправку объема (мл) для каждого интервала. Для получения истинного объема, отмеренного по мерной посуде, к номинальной вместимости прибавляют (или вычитают, в зависимости от ее знака) найденную поправку.

Таблица: результаты проверки калибровки бюретки

Интервал, мл	**Средняя масса воды, г**	**Ожидаемая масса воды при 20 °С, г**	**Фактический объем при 20 °С, мл,**	**Поправка, ±мл**
0,00–5,00				
0,00–10,00				
0,00–15,00				
0,00–20,00				
0,00–25,00				
0,00–50,00				

Полученные результаты взвешивания записывают в виде таблицы. Рассчитывают поправку массы для каждого интервала взвешивания.

Таблица: результаты взвешивания образца для анализа

Ожидаемая масса, г	**Фактическая масса, мг**	**Поправка, ±мг**

Выводы:

Практическая работа №18 Качественные реакции катионов I и II аналитических групп

Постановка задачи: выполнить качественные реакции катионов I и II аналитических групп: реакции окрашивания пламени горелки, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой; провести анализ полученных результатов, сформулировать выводы и оформить отчет по работе.

Теоретическая часть: к I аналитической группе катионов относятся Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, а также другие катионы элементов первой группы (главная подгруппа) таблицы периодической системы Д.И. Менделеева. Все эти катионы не имеют общего группового реактива и поэтому одновременно не могут быть осаждены каким-либо реактивом. Это отличает I группу катионов от всех остальных групп, имеющих групповые реактивы. Отличительной чертой катионов I аналитической группы является и то, что большинство их солей хорошо растворимы в воде. Так, например, хорошо растворяются в воде хлориды, фториды, карбонаты, сульфаты, фосфаты, сульфиды, гидроксиды и многие другие соединения натрия и калия. Катионы I аналитической группы бесцветны, поэтому их соли образуют преимущественно бесцветные растворы.

Окрашенными являются соединения катионов I группы: хроматы – желтые, дихроматы – оранжевые, манганаты – зеленые, перманганаты – малиново-красные, гексацианоферриты (II) – желтые, гексацианоферраты (III) – красные. Окраска этих соединений обусловлена соответствующими анионами. Все

катионы I аналитической группы, кроме ионов аммония, устойчивы к действию окислителей и восстановителей.

Ко II аналитической группе катионов относятся катионы Ag^+, $[Hg]^{2+}$, Pb^{2+}. Катионы этой группы осаждаются групповым реактивом – хлористоводородной кислотой в виде хлоридов. Большинство соединений катионов II аналитической группы бесцветны и плохо растворимы в воде. Окрашенными соединениями являются хроматы, перманганаты, гексанитрокобальтаты (III). В аналитической химии из окрашенных соединений серебра применяются наиболее часто: арсенат – шоколадного цвета; арсенит, бромид, иодид, фторид, фосфат, карбонат, гексацианоферрат (III) окрашены в желтый цвет; хромат и дихромат – красного цвета; оксид и сульфид – бурого цвета; бромид, фторид и карбонат $[Hg]^{2+}$ имеют желтую окраску.

В реакциях окисления-восстановления соединения серебра, ртути и свинца (IV) проявляют себя как окислители. Ионы серебра, ртути восстанавливаются до элементарного состояния. Соединения свинца (IV) восстанавливаются до соединений свинца (II). Соединения Pb^{2+} способны окисляться до соединений высшей валентности.

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, штатив, химические стаканы, стеклянные палочки, воронки, бумажные фильтры, нихромовая проволока, лакмусовая бумага, спиртовка, плитка, склянки для слива растворов, содержащих соединения серебра и ртути (склянки должны быть обязательно промаркированы), платиновая проволока для петли.

Реактивы: NaOH или KOH – (10–15%-й водный раствор); KH_2SbO_4 – (10–15%-й водный раствор); $NaHC_4H_4O_6$ – (10–15%-й водный раствор); раствор $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (свежеприготовленный); реактив Несслера K_2HgJ_4 (щелочной раствор); NH_4OH (водный раствор 10–15 %); H_2SO_4 (1М раствор); HCl (водный раствор 10–15 %).

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить качественные реакции катионов $\mathbf{NH_4^+}$, $\mathbf{Na^+}$, $\mathbf{K^+}$: реакции окрашивания пламени горелки, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой;
3. Выполнить качественные реакции катионов $\mathbf{Ag^+}$, $\mathbf{Pb^{2+}}$: реакции с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой;
4. Провести обработку полученных результатов.
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Действие реактивов на катионы I аналитической группы

Реактивы	Катионы I аналитической группы		
	Na^+	**K^+**	**NH_4^+**
NaOH, KOH	–	–	Выделяется NH_3
Реактив Несслера K_2HgJ_4 в щелочной среде	–	–	$NH_4^+ + 2[HgJ_4]^{2-} + OH^- = [OHg_2NH_2]J \downarrow + 5J^- + 2H_2O$ Красно - бурый осадок
KH_2SbO_4	Образуется белый кристаллический осадок NaH_2SbO_4, который растворяется в воде при нагревании, в щелочах на холоде	–	Образуется белый аморфный осадок NH_4HSbO_3, который растворяется в соляной кислоте и щелочах
$NaHC_4H_4O_6$ или ($H_2C_4H_4O_6$ + + CH_3COONa); pH ~ 7	–	Образуется кристаллический осадок $KHC_4H_4O_6$, который растворяется в воде при нагревании, в щелочах и кислотах на холоде	Образуется белый кристаллический осадок $NH_4HC_4H_4O_6$, который растворяется в щелочах и кислотах
$Na_3[Co(NO_2)_6]$ pH ~ 3 (CH_3COOH)	–	Образуется желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, который растворяется в минеральных кислотах	Образуется желтый кристаллический осадок $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$, который растворяется в минеральных кислотах
Окрашивание пламени	Пламя окрашивается в желтый цвет	Пламя окрашивается в фиолетовый цвет	–

Опыт 1. В пробирку вносят 8–10 капель раствора соли аммония, прибавляют такой же объем раствора NaOH и осторожно нагревают раствор, не допуская его кипения и разбрызгивания. Над раствором помещают влажную красную лакмусовую бумагу, не касаясь ею стенок пробирки во избежание попадания на бумагу капель щелочного раствора. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают красную лакмусовую бумагу в синий цвет.

Опыт 2. К 1-2 каплям раствора содержащего катион аммония приливают 4-5 капель реактива Несслера. Также обрабатывают избытком щёлочи для осаждения окрашенных гидроксидов, мешающих наблюдению окраски осадка, образующегося в результате реакции катиона аммония с реактивом Несслера. Выпадение аморфного красно-бурого осадка указывает на наличие в растворе ионов аммония.

Опыт 3. В пробирку к 2-3 каплям исследуемого на натрий раствора прибавляют столько же раствора гексагидроксоантимоната калия KH_2SbO_4 и потирают стеклянной палочкой стенки пробирки. Медленное выпадение белого кристаллического осадка служит признаком наличия в растворе ионов натрия.

Примечание! *Если ион аммония присутствует, его необходимо удалить перед обнаружением ионов натрия.*

Опыт 4. К 1-4 каплям исследуемого на ионы калия раствора используют такое же количество гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$. Медленное выпадение белого кристаллического осадка служит признаком наличия в растворе ионов натрия.

Примечание! Если ион аммония присутствует, его необходимо удалить перед обнаружением ионов калия.

Опыт 5. В пробирку к 1-2 каплям исследуемого на калий раствора прибавляют 2-3 капли раствора гексанитрокобальтата (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Желтый осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ указывает на присутствие ионов калия.

Примечание! *Если ион аммония присутствует, его необходимо удалить перед обнаружением ионов калия.*

Опыт 6. Для определения катионов многих металлов реактивом является пламя. Платиновую или нихромовую проволоку погружают в концентрированную хлороводородную кислоту, затем в сухую соль и вносят в пламя газовой горелки, которое окрашивает цвет пламени. При помещении вещества в открытое пламя оно окрашивается в определенный цвет: натрий Na^+ — в жёлтый цвет; калий K^+ — в фиолетовый цвет;

Действие реактивов на катионы II аналитической группы

Реактивы	**Катионы II аналитической группы**		
	Ag^+	**Pb^{2+}**	**$[Hg_2]^{2+}$***
$NaOH$, KOH	Ag_2O (серый осадок, растворяется в аммиаке): $Ag^+ + 2OH^- = Ag_2O + H_2O$	$Pb(OH)_2$ (белый осадок, растворяется в избытке реагента): $Pb_2+2OH^-=Pb(OH)_2$; $OH^- \rightarrow [PbO^{2-}]$	Hg_2O (черный осадок)
	Растворяются в азотной кислоте		
NH_4OH	Ag_2O – (растворяется в избытке аммиака) $Ag_2O + NH_4OH_{изб} = Ag[(NH_3)_2]^+ + H_2O$	$Pb(OH)_2$ (белый осадок, не растворяется в избытке реагента)	Образует амидосоединение ртути $[O < Hg_2NH_2]^+$
K_2CrO_4	Ag_2CrO_4 – осадок красно-кирпичного цвета, растворимый в аммиаке и азотной кислоте. $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$	осадок хромата свинца $PbCrO_4$ желтого цвета, растворимый в сильных кислотах и щелочах, но нерастворимый в уксусной кислоте: $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4^-$	Hg_2CrO_4 – красного цвета, нерастворимый в щелочах и кислотах

Реактивы	Катионы II аналитической группы		
	Ag^+	**Pb^{2+}**	**$[Hg_2]^{2+}$***
H_2SO_4	Ag_2SO_4 (осадок растворяется в горячей воде)	$PbSO_4$ (осадок растворяется в щелочах, в растворе ацетата аммония и конц. HCl и H_2SO_4)	Hg_2SO_4 (осадок растворяется в царской водке)
	Белые осадки		
HCl	AgCl – серебристо-белый, творожистый, темнеющий на свету	$PbCl_2$ - белый кристаллический осадок, частично растворимый в холодной воде	Hg_2Cl_2 – белый малорастворимый в воде осадок

** Качественные реакции на катионы ртути в учебном практикуме не выполняются.*

Опыт 1. К нескольким каплям растворов солей катионов второй группы Ag^+ - первая пробирка и Pb^{2+} - вторая пробирка, добавлять по каплям раствор NaOH. Отметить цвет осадков изучить их отношение к избытку растворов щелочи. При действии раствора гидроксида натрия на катионы второй группы образуются осадки гидроксидов, имеющих разные свойства. AgOH неустойчивый, быстро разлагаются: $2AgOH = Ag_2O + H_2O$, так как $Pb(OH)_2$ обладает амфотерными свойствами: $Pb(OH)_2 + 2H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$ или $Pb(OH)_2 + 2OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$.

Опыт 2. К нескольким каплям растворов солей свинца, серебра добавлять раствор аммиака по каплям. Описать наблюдаемые явления. $NH_3 + H_2O$ осаждает катионы свинца по уравнению: $Pb^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O = \downarrow Pb(OH)_2 + NH_4^+$.Катионы серебра образуют сначала оксид: $2Ag^+ + 2NH_3 + 2H_2O = \downarrow Ag_2O + 2NH_4^+$ растворяющийся при дальнейшем добавлении реагента: $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$

Опыт 3. Поместить в пробирку 2-3 капли раствора нитрата серебра и добавить 3-4 капли дистиллированной воды и 1-2 капли хромата калия K_2CrO_4. Наблюдать образование осадка.

Опыт 4. В пробирку внести 5 капель раствора $Pb(NO_3)_2$, прибавить столько же капель раствора серной кислоты (или сульфата натрия или калия). Наблюдать выпадение белого осадка сульфата свинца.

Примечание! *Ag^+ и Hg_2^{2+} осаждаются только из концентрированных растворов.*

Опыт 5. В первую пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата серебра, во вторую 3-4 капли раствора нитрата свинца. Во все пробирки добавляют 3-4 капли раствора хлороводородной кислоты. Наблюдают образование белых осадков во всех пробирках.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

В отчете уравнения проведенных реакций записываются в молекулярной и ионной формах.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа катионов

№ гр.	Катионы	Реагенты	Реакция	Эффект	Уравнение реакции

Выводы:

Практическая работа №19 Качественные реакции катионов III и IV аналитических групп

Постановка задачи: изучить качественные реакции катионов III и IV аналитических групп; освоить систематический метод анализа смеси катионов этой аналитической группы.

Теоретическая часть: к III группе катионов, которые рассматриваются в учебном практикуме, относятся катионы Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}. Групповым реагентом для этой группы катионов (кислотно-основная классификация) является раствор серной кислоты (сульфат-ион), образующиеся сульфаты мало растворимы в воде.

Катионы этой группы осаждаются в присутствии NH_4Cl + NH_4OH реактивом $(NH_4)_2CO_3$ в виде карбонатов. Большинство соединений III аналитической группы бесцветны и мало растворимы в воде. Не растворимы в воде фториды, сульфаты, сульфиты, карбонаты, оксалаты, фосфаты, хроматы бария и стронция.

При взаимодействии катионов с хромат-ионами в зависимости от условий проведения реакции образуются продукты реакции, которые позволяют разделять Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и обнаруживать их наличие в образце. Катионы кальция образуют фиолетовый осадок в щелочной среде (участвует в реакции $Ca(OH)_2$), который растворим в соляной кислоте. Катионы Sr^{2+} и Ba^{2+} в нейтральной среде образуют малорастворимые коричневато-оранжевые осадки, которые растворяются в соляной кислоте. Следует обратить внимание на окрашивание пламени горелки летучими солями катионов кальция, бария и стронция.

Все катионы III группы устойчивы по отношению к действию окислителей и восстановителей.

Катионы IV аналитической группы включают: Zn^{2+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, Cr^{3+}, As^{3+}, As^{5+}. Групповым реагентом на катионы этой группы является гидроксид натрия (обычно берут избыток) в присутствии пероксида водорода, который осаждает

катионы в виде гидроксидов, растворимых в избытке реактива с образованием гидроксокомплексов: $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{4-}$.

Осадки гидроксидов катионов IV группы не растворяются в водном аммиаке, за исключением гидроксида цинка, который растворяется с образованием аммиачного комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

Открытию алюминия мешают катионы хрома, цинка, олова. Мешающие катионы можно перевести в малорастворимые соединения гексацианоферратом (II) калия. При подкислении смеси гидроксокомплексов до pH ~ 4 (NH_4Cl тв) в осадок выпадают Al(OH)3, Sn(OH)2, таким образом их выделяют из смеси в систематическом анализе смеси катионов четвертой аналитической группы.

Соединения Cr^{3+} обнаруживают в предварительном анализе, окисляя его пероксидом водорода до надхромовой кислоты. Присутствие других катионов в образце не мешают обнаружению Cr^{3+}. В случае наличия Sn^{2+} в анализируемом образце он будет окисляться до Sn^{4+} (в щелочной среде – SnO_3^{2+}).

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, штатив, спиртовка, химические стаканы, стеклянные палочки. воронки, бумажные фильтры, нихромовая проволока для петли, плитка.

Реактивы: аммония карбонат $(NH_4)_2CO_3$, ацетат натрия CH_3COONa, дихромат калия, раствор Na_2HPO_4, раствор $(NH_4)_2C_2O_4$, раствора $CaCl_2$, раствор гипсовой воды $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, конц. серная и соляная кислоты, раствор хлорида цинка, хлорид алюминия, хлорид олова, хлорида хрома, гидроксид аммония NH_4OH, гидроксиды натрия NaOH и калия KOH, Калий гексацианоферрат (II), калий гексацианоферрат (III), 3%-ного раствора перекиси водорода H_2O_2 .

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить качественные реакции катионов **Ca^{2+}**, **Sr^{2+}**, **Ba^{2+}** с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой;
3. Выполнить качественные реакции катионов **Zn^{2+}**, **Al^{3+}**, **Sn^{2+}**, **Cr^{3+}** с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой;
4. Провести обработку полученных результатов.
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Действие некоторых реагентов на катионы III аналитической группы

Реактивы	**Катионы III аналитической группы**		
	Ca^{2+}	**Sr^{2+}**	**Ba^{2+}**
$(NH_4)_2CO_3$ Na_2CO_3 K_2CO_3	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
	Белые осадки, которые растворяются с выделением диоксида углерода в уксусной и минеральных кислотах		

Реактивы	**Катионы III аналитической группы**		
	Ca^{2+}	**Sr^{2+}**	**Ba^{2+}**
$K_2Cr_2O_7$ в присутствии CH_3COONa	–	–	$BaCrO_4$ Желтый осадок, растворим в сильных кислотах
Na_2HPO_4 При pH = 5–6 pH ≥ 7	$CaHPO_4$	$SrHPO_4$	$BaHPO_4$
	$Ca_3(PO_4)_2$	$Sr_3(PO_4)_2$	$Ba_3(PO_4)_2$
	Белые осадки, растворяются в уксусной и минеральных кислотах		
$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4	SrC_2O_4	BaC_2O_4
	Белые осадки, растворяются в минеральных кислотах и не растворяются в уксусной кислоте		
$K_4[Fe(CN)_6]$	$CaK_2[Fe(CN)_6]$ Белый осадок, растворяется в минеральных кислотах	–	$BaK_2[Fe(CN)_6]$ Белый осадок из концентрированных растворов, растворяется в минеральных кислотах
$CaSO_4$ (насыщенный раствор – гипсовая вода)	–	белый осадок (муть) $SrSO_4$	белый осадок (выпадает сразу) $BaSO_4$
Окрашивание пламени	Кирпично-красный цвет	Карминово-красный цвет	Желто-зеленый цвет
H_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$ (насыщенный раствор)	$CaSO_4$ Заметно растворяется в воде и в растворе $(NH_4)_2SO_4$ с образованием $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$	$SrSO_4$	$BaSO_4$
		Белые осадки, не растворяются в разб. кислотах, растворяются в конц. H_2SO_4	

Опыт 1. К 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-4 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. Аммония карбонат $(NH_4)_2CO_3$ с солями бария образует аморфный белый осадок $BaCO_3$, который постепенно переходит в кристаллический. К 2-3 каплям раствора соли кальция добавляют 3-4 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$, с солями кальция образует белый кристаллический осадок $CaCO_3$. К 2-3 каплям раствора соли стронция прибавляют 2-3 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. Наблюдают образование осадка.

Опыт 2. К 1-3 каплям раствора соли бария в присутствии ацетата натрия (1 капля) добавляют 1-3 каплю раствора дихромата калия, при этом выпадает желтый кристаллический осадок: $2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O + 2CH_3COO^- \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2CH_3COOH$.

Опыт 3. К 2-3 каплям растворам солей бария, стронция и кальция добавляют по 3-4 капли раствора Na_2HPO_4. Наблюдают образование осадка.

Опыт 4. В первой пробирке к 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-4 капли раствора $(NH_4)_2C_2O_4$. Во вторую пробирку вносят 3 капли раствора $CaCl_2$, прибавляют каплю раствора CH_3COONa и 4 капли раствора оксалата аммония. К третьей пробирки с 2-3 каплям раствора $SrCl_2$ прибавить 1-2 капли раствора $(NH_4)_2C_2O_4$. Выпадают белые кристаллические осадки SrC_2O_4, CaC_2O_4 и BaC_2O_4.

Опыт 5. К 2-3 каплям раствора соли кальция прибавляют по капле растворы NH_4Cl, NH_4OH, нагревают и прибавляют 2-3 капли насыщенного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$.

Опыт 6. К 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 2-3 капли раствора гипсовой воды. Наблюдают мгновенное образование осадка. Насыщенный раствор гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипсовая вода) образует с ионами Ba^{2+} белый мелкокристаллический осадок бария сульфата.

Примечание! Реакция служит для обнаружения Ba^{2+} только в отсутствии Sr^{2+}, который с гипсовой водой дает аморфный осадок стронция сульфата.

Опыт 7. Платиновую или нихромовую проволоку погружают в концентрированную хлороводородную кислоту, затем в сухую соль и вносят в пламя газовой горелки, которое окрашивается. Реакция окрашивания пламени газовой горелки. Соли бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый (салатный) цвет. Соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет. Соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

Опыт 8. Взять три пробирки; в одну из них добавляют по 5 капель раствора соли бария, в другую – соли кальция, в третью – соли стронция. В каждую пробирку добавляют 1-2 капли раствора серной кислоты. Наблюдают образование осадков.

Примечание! *Осадок кальция сульфата выпадает только в присутствии спирта или ацетона*.

Действие некоторых реагентов на катионы IV аналитической группы

Реагент	**Катионы IV аналитической группы**			
	Zn^{2+}	**Al^{3+}**	**Sn^{2+}**	**Cr^{3+}**
(раствор) NaOH или KOH	Белый аморфный осадок гидроксида цинка $Zn(OH)_2$	Белый осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$	Белый осадок гидроксида олова $Sn(OH)_2$	Серо-зеленый или сине-фиолетовый осадок гидроксида хрома $Cr(OH)_3$

Реагент	**Катионы IV аналитической группы**			
	Zn^{2+}	**Al^{3+}**	**Sn^{2+}**	**Cr^{3+}**
NaOH, KOH в избытке	растворимый в избытке щелочи – $Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$	растворимый в избытке щелочи $Al(OH)_3 + 3OH^- = [Al(OH)_6]^{3-}$, кислотах, но не растворяется в аммиаке и NH_4Cl	растворяется в избытке щелочи $Sn(OH)_2 + 4OH^- = [Sn(OH)_6]^{4-}$ и в кислотах	растворяется в избытке реагента $Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$, частично в аммиаке
NH_4OH	Белый аморфный осадок гидроксида цинка, растворимый в избытке реагента с образованием бесцветного комплекса цинка	Белый осадок гидроксида алюминия, растворимый в избытке реагента, кислотах, но не растворяется в аммиаке и NH_4Cl	Белый осадок гидроксида олова, не растворимый в избытке реагента	Серо-зеленый или сине-фиолетовый осадок гидроксида хрома $Cr(OH)_3$, растворяется в избытке реагента, частично в аммиаке
Сульфид-ионы ($NH_4OH + NH_4Cl + (NH_4)_2S$)	Белый осадок сульфида цинка ZnS, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах	Белый осадок гидроксида алюминия	Темно-коричневый осадок SnS, не растворимый в щелочах и избытке реагента	–
$K_3[Fe(CN)_6]$	Коричневато-желтый осадок $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ – в нейтральной или слабокислой среде	–	–	–
$K_4[Fe(CN)_6]$ (pH < 7)	Белый осадок $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$	–	–	–
Окислители – H_2O_2 в щелочной или кислой среде	–	–	–	Cr^{3+} окисляется до $CrO4^{2-}$, появляется желтая окраска в щелочной среде; в кислой среде переходит в $Cr_2O_7^{2-}$, о чем свидетельствует оранжевый цвет

Опыт 1. В четыре пробирки вносят по 5-6 капель раствора хлорида цинка, хлорида алюминия, хлорида олова и хлорида хрома прибавляют 1-2 капли раствора NaOH или КОН. Гидроксиды алюминия, цинка и олова белого цвета, а гидроксид хрома имеет серо-фиолетовую или серо-зеленую окраску. Дальнейшее воздействие щелочью на гидроксиды ведет к образованию растворимых гидроксосолей (гидроксокомплексов) алюминия, хрома, цинка и олова. Из них только ионы $[Cr(OH)_6]$ являются окрашенными и придают раствору ярко-зеленый цвет.

Опыт 2. Гидроксид аммония NH_4OH с катионами алюминия, хрома, цинка и олова также образует осадки соответствующих гидроксидов. Гидроксид цинка, в отличие от остальных гидроксидов этой группы, в избытке NH_4OH легко растворяется с образованием комплексной соли аммиаката цинка – дигидроксотетрааммиакат цинка (II): $Zn(OH)_2 + 4NH_4OH = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$.

Опыт 3. 2–3 капли соли алюминия помещают в пробирку, прибавляют 2–5 капель водного раствора аммиака, нагревают на водяной бане. В результате реакции образуется белый осадок $Al(OH)_3$, который полностью растворяется в избытке едкой щелочи с образованием алюмината, не разлагающегося при кипячении. Однако при кипячении полученного щелочного раствора с насыщенным раствором хлорида аммония вновь выпадает белый аморфный осадок гидроксида алюминия: $Na_3AlO_3 + 3NH_4Cl \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_3\uparrow + 3NaCl$.

Опыт 4. Калий гексацианоферрат (II) и калий гексацианоферрат (III) образуют осадки с катионом цинка в виде соответствующих цианидных солей: $3\ ZnCl_2 + 2\ K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2\downarrow$ (коричнево-желтый) + 6KCl или $3ZnCl_2 + 2\ K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$ (белый) + 6KCl. К 4–5 каплям раствора цинка добавляют 4–5 капель соответствующих реагентов. Наблюдают образование осадка.

Опыт 5. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли хрома (III) прибавляют 4-5 капель раствора NaOH, 2-3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 и нагревают до изменения зеленой окраски раствора на желтую: $2CrCl_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaCl + 8H_2O$. В другой пробирке составляют смесь из 5-6 капель H_2O_2, 5-6 капель H_2SO_4 и 10-12 капель эфира. Желтый раствор хромата, полученный в первой пробирке, небольшими порциями переносят в приготовленную смесь при энергичном, перемешивании содержимого пробирки. В присутствии ионов хрома эфирный слой окрашивается в синий цвет. $Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H+ = 2CrO_5 + 5H_2O$.

<u>Обработка результатов:</u>

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

В отчете уравнения проведенных реакций записываются в молекулярной и ионной формах.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа катионов

№ гр.	Катионы	Реагенты	Реакция	Эффект	Уравнение реакции

Выводы:

Практическая работа №20 Качественные реакции катионов V и VI аналитических групп

Постановка задачи: изучить качественные реакции на катионы V и VI аналитических групп; освоить систематический анализ смеси катионов этих аналитических групп.

Теоретическая часть: катионы V аналитической группы включают: Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}. Групповым реагентом на катионы этой группы является гидроксид аммония, который осаждает их в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке реактива. Катионы V аналитической группы обладают склонностью к комплексообразованию и имеют переменную степень окисления (кроме магния). Катионы этой группы количественно осаждаются избытком KOH или NaOH, которые также могут быть групповым реагентом.

Катионы железа (II) открывают дробным методом с помощью реактива гексацианоферрата калия – $K_3[Fe(CN)_6]$, а катионы железа (III) – с помощью реактива гексацианоферрита калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

Окрашенными соединениями катионов V группы являются: хроматы (желтые), дихроматы (оранжевые), манганаты (зеленые), перманганаты (малиново-красные), гексацианоферраты (II) (желтые), гексацианоферриты (III) (красные), гексанитрокобальтаты (III) (желтые и красные). Окраску этих соединений обусловливают соответствующие анионы.

Наличие соединений магния в растворе доказывают либо реакцией с гидрофосфатом натрия, в результате которой образуется кристаллический осадок соли магнийаммонийфосфат.

Катионы VI аналитической группы: Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+} характеризуются способностью к комплексообразованию. Групповым реагентом на катионы этой группы катионов является гидроксид аммония, взятый в избытке. Образующиеся аммиакаты растворимы в воде, имеют характерную окраску. Растворы аммиакатов довольно устойчивы, за исключением аммиаката кобальта (II), который под влиянием кислорода воздуха переходит в аммиакат кобальта (III), имеющий вишнево-красный цвет.

Гидроксиды калия и натрия образуют с растворами, содержащими катионы Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, аморфные осадки гидроксидов, с катионами Hg^{2+} – оксид, с катионами Co^{2+} – основные соли. Все эти осадки растворимы в кислотах (HCl, HNO_3, H_2SO_4) и в избытке аммиака, кроме соединений ртути (II), которые растворяются в 25%-ном растворе аммиака лишь при добавлении солей аммония.

Сероводород из нейтральных растворов осаждает все катионы VI группы в виде сульфидов. Сульфиды меди, ртути (II), никеля и кобальта окрашены в черный цвет. Сульфид кадмия имеет желтую окраску.

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, штативы, спиртовки, стаканы химические, стеклянные палочки, воронки, бумажные фильтры, нихромовая проволока, плитка.

Реактивы: растворы солей магния, марганца(II), железа(II), железа(III) и висмута(III), растворы натрия гидроксида и гидроксида аммония, гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, растворы серной, соляной и азотной кислоты, порошок PbO_2, раствор нитрата и сульфата марганца, растворы сульфида аммония и натрия, кристаллы $Na_2S_2O_3$, гидрофосфат натрия Na_2HPO_4, кусочек металлического алюминия или цинка, либо железа.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить качественные реакции катионов **Mg^{2}+**, **Mn^{2+}**, **Fe^{2+}**, **Fe^{3+}**, **Bi^{3+}** с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой;
3. Выполнить качественные реакции катионов **Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}** с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой;
4. Провести обработку полученных результатов;
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы;
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Действие некоторых реагентов на катионы V аналитической группы

Реагент	**Катионы V аналитической группы**				
	Mg^{2+}	**Mn^{2+}**	**Fe^{2+}**	**Fe^{3+}**	**Bi^{3+}**
10%-ный водный раствор NH_4OH	Белый аморфный осадок гидроксида магния, растворимый в кислотах и солях аммония (NH_4Cl)	Белый осадок гидроксида марганца, растворимый в кислотах	Белый осадок гидроксида железа, растворимый в кислотах	Красно-бурый осадок, растворимый в кислотах	Белый осадок гидроксида висмута, растворимый в кислотах

раствор NaOH, KOH	Белый аморфный осадок гидроксида магния, растворимый в кислотах и солях аммония	Белый осадок гидроксида марганца, растворимый в кислотах	Осадок гидроксида железа грязно-зеленого цвета, растворимый в кислотах	Красно-бурый осадок гидроксида железа, растворимый в кислотах	Белый осадок гидроксида висмута, растворимый в кислотах
$K_3[Fe(CN)_6]$ (pH < 7)			Осадок «турнбулева синь», не растворяется в кислотах		
$K_4[Fe(CN)_6]$ (pH < 7)				Осадок «берлинская лазурь», не растворяется в кислотах	
Окислитель PbO_2, $NaBiO_3$		При окислении Mn^{2+} окисляется до MnO_4^-, появляется малиновая окраска			
Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 (+ несколько ка- пель HCl и NH_4OH)	$Mg^{2+} + Na_2HPO_4 + NH_4OH$ $(NH_4Cl) = MgNH_4PO_4\downarrow$ – вы- падает медленно кристаллический белый осадок соли магний-аммоний-фосфата				
H_2S или Na_2S $(NH_4)_2S$		Осадок MnS телесного цвета, растворим в кислотах	Черный осадок FeS, растворимый в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте	Черный осадок Fe_2S_3, растворим в минеральных кислотах	Черно-коричневый осадок Bi_2S_3, не растворимый в минеральных кислотах за исключением HNO_3

Опыт 1. В 5 пробирок помещают по нескольку капель растворов солей магния, марганца(II), железа(II), железа(III) и висмута(III), добавляют по 3-4 капли воды и по каплям раствор натрия гидроксида или гидроксида аммония до выделения осадка. Гидроксиды данных катионов имеют разную окраску: гидроксид железа (II) - грязно-зеленого цвета; гидроксид железа (III) - красно-бурого цвета; гидроксиды магния, марганца, висмута - белого цвета.

Опыт 2. В пробирку помещают 2 капли раствора соли железа (II), подкисляют 1 каплей разбавленной серной кислоты и добавляют 1 каплю гексацианоферрата (III) калия. Гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ выделяет темно-синий осадок «турнбулевой сини», образование которой проходит по реакции: $3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + K_2SO_4$

Опыт 3. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа (III), прибавляют 1-2 капли раствора HCl и 2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ – образуется темно-синий осадок. Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ осаждает из нейтральных или кислых растворов солей железа (III) берлинскую лазурь – осадок интенсивного синего цвета: $4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6]_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl$.

Опыт 4. В пробирку вносят немного порошка PbO_2, прибавляют 4-5 капель р-ра HNO_3, нагревают до кипения и вносят каплю раствора нитрата или сульфата марганца (но не хлорида), смесь перемешивают и вновь нагревают до кипения. Появляется характерная розово-малиновая окраска MnO_4^-:

$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ = 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$

Опыт 5. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли магния, прибавляют по 1-2 каплям растворов NH_4Cl, NH_3*H_2O и Na_2HPO_4. Катионы Mg^{2+} образуют с Na_2HPO_4 в присутствии аммонийной буферной смеси белый мелкокристаллический осадок $MgNH_4PO_4$: $Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4^+ = MgNH_4PO_4\downarrow + H^+$.

Опыт 6. В пробирке к 3-4 каплям раствора соли железа прибавляют 2-3 капли раствора сульфида аммония или натрия. Сульфид–ионы осаждают катионы Fe^{2+} в нейтральной или аммиачной среде в виде черного осадка сульфида железа (II) FeS: $Fe^{2+} + S^{2-} = FeS$. Катионы железа (III) при взаимодействии с сульфид-ионами S^{2-} в нейтральных или в слабо аммиачных растворах образуют черный осадок сульфида железа (III) Fe_2S_3: $2Fe^{3+} + 3S^{2-} = Fe_2S_3$. Катионы Mn^{2+} с сульфид-ионами S^{2-} образуют осадок сульфида марганца (II) MnS розовато-телесного цвета: $Mn^{2+} + S^{2-} = MnS\downarrow$. Катион Bi^{3+} с сульфид-ионами S^{2-} в кислой среде образует сульфид висмута Bi_2S_3 черно-коричневого цвета: $2[BiCl_6]^{3-} + 3S^{2-} = Bi_2S_3\downarrow + 12Cl^-$

Действие некоторых реагентов на катионы VI аналитической группы

Реагент	**Катионы VI аналитической группы**				
	Cu^{2+}	**Co^{2+}**	**Cd^{2+}**	**Ni^{2+}**	***Hg^{2+}**

25%-ный раствор NH_4OH (избыток)	Аммиакат меди, имеет сине-фиолетовую окраску $Cu[(NH_3)_4]^{2+}$	Аммиакат кобальта (II) переходит в аммиакат (III) $Co[(NH_3)_6]$ (вишнево-красный цвет)	Аммиакат кадмия $Cd[(NH_3)_4]$	Аммиакат никеля $Ni[(NH_3)_6]$ – образуется комплекс темно-зеленого цвета	Аммиакат ртути $Hg[(NH_3)_4]$
Раствор NH_4OH (в эквивалентном количестве)	Осадок соли, содержащей катион $(CuOH)^+$ (соли зеленого цвета)	Розовый осадок соли, содержащей катион $(CoOH)^+$	Образуется гидроксид кадмия $Cd(OH)_2$	Осадок соли, содержащей катион $(NiOH)^+$	Осадок соли, содержащей катион $(NH_2Hg)^+$
$Na_2S_2O_3$	Осадок смеси Cu_2S и S				Черный осадок HgS, не растворим в разб. HNO_3
$K_4[Fe(CN)_6]$ (pH < 7)	Красно-бурый осадок $Cu_2Fe(CN)_6$, растворим в аммиаке	Зеленоватый осадок $Co_2[Fe(CN)_6]$		Зеленоватый осадок $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$	
Металлическое железо, медь	Железо восстанавливает Cu^{2+} до свободного металла				Медь восстанавливает Hg^{2+} до металлической ртути
H_2S или Na_2S	Черный осадок CuS	Черный осадок CoS, не растворяется в разбавленной HCl	Желтый осадок CdS, растворим в конц. HCl и HNO_3	Осадок NiS, растворим в кислотах	Черный осадок HgS
Na_2HPO_4	Голубой осадок $Cu_3(PO_4)_2$, растворяется в аммиаке и уксусной кислоте	Фиолетовый осадок $Co_3(PO_4)_2$, растворяется в аммиаке	Белый осадок $Cd_3(PO_4)_2$, растворяется в аммиаке и уксусной кислоте	Зеленый осадок $Ni_3(PO_4)_2$	Белый осадок $HgHPO_4$

** Качественные реакции на катионы ртути в учебном практикуме не выполняются.*

Опыт 1. К 4–5 каплям растворов солей Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}и Ni^{2+}добавляют по одной капле раствора аммиака. Наблюдают образование осадков и проверяют их растворимость в 4–5 кратном избытке аммиака. При действии аммиака на катионы этой группы выпадают осадки или основной соли, или соответствующие гидроксиды, которые растворяются в избытке аммиака с образованием комплексной соли соответствующего цвета: $2NiSO_4 + 2NH_4OH = (NiOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$

$(NiOH)_2SO_4 + 10NH_3 + (NH_4)_2SO_4 = 2[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 2H_2O$

зеленый синий

$CoCl_2 + NH_4OH = \downarrow CoOHCl + NH_4Cl$

$CoOHCl + 7NH_4OH = [Co(NH_3)_6](OH)_2 + NH_4Cl + +6H_2O$

синий грязно-желтый

$Cd(NO_3)_2 + 2NH_4OH = Cd(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$

$Cd(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cd(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$

белый бесцветный

$HgCl_2 + 2NH_4OH = \downarrow NH_2HgCl + NH_4Cl + 2H_2O$

$NH_2HgCl + 4NH_4OH = [Hg(NH_3)_4](OH)_2 + NH_4Cl + 2H_2O$

белый бесцветный

Опыт 2. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II), 2-3 капли разбавленного раствора H_2SO_4 и несколько кристалликов $Na_2S_2O_3$. Пробирку осторожно нагревают до кипения. Выпадает темный осадок, содержащий смесь Cu_2S и S: $2\ CuSO_4 + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O \rightarrow Cu_2S\downarrow + S\downarrow + 2H_2SO_4 + 2Na_2SO_4$

$2\ Cu^{2+} + 2\ S_2O_3^{2-} + 2\ H_2O \rightarrow Cu_2S\downarrow + S\downarrow + 4\ H^+ + 2\ SO_4^{2-}$

Опыт 3. Наиболее характерным осадком являются гексацианоферрат (II) меди $Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$, который обладает красно-бурой окраской, а другие осадки катионов шестой группы имеют недостаточно характерные окраски, а именно комплексное соединение кобальта – серо-зеленого цвета, никеля – бледно-зеленого, кадмия – белого и ртути – желтого. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II) и прибавляют 2-3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Гексацианоферрат (II) калия выделяет из растворов солей двухвалентной меди красно-бурый осадок, растворимый в растворе аммиака и щелочах: $2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K_2SO_4$. К 2-3 каплям раствора соли кадмия прибавляют 2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, образуется осадок белого цвета. $2CdCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] = Cd_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCl$.

Опыт 4. В пробирку с подкисленным раствором соли меди (II) погружают кусочек металлического алюминия или цинка, либо железа. Постепенно поверхность металла покрывается красным слоем металлической меди. Металлы, расположенные в ряду напряжений металлов левее меди, восстанавливают катионы меди (II) Cu^{2+} до металлической меди.

Опыт 5. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата кадмия, прибавляют две капли раствора сульфида натрия Na_2S. Выпадает желто-коричневый осадок сульфида кадмия CdS.

Опыт 6. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 осаждает все катионы шестой аналитической группы в виде соответствующих средних солей фосфатов, которые растворимы в минеральных кислотах и аммиаке: $3CuSO_4 + 4Na_2HPO_4 = Cu_3(PO_4)_2\downarrow + 2NaH_2PO_4 + 3Na_2SO_4$ и т.д.

<u>Обработка результатов:</u>

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

В отчете уравнения проведенных реакций записываются в молекулярной и ионной формах.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа катионов

№ гр.	Катионы	Реагенты	Реакция	Эффект	Уравнение реакции

Выводы:

Практическая работа №21 Качественные реакции анионов I, II и III аналитических групп

Постановка задачи: изучить реакции обнаружения анионов I, II, III групп; рассмотреть реакции анионов с соответствующими групповыми реагентами.

Теоретическая часть: деление анионов на группы основано на их отношении к различным реактивам. С этими реактивами анионы образуют малорастворимые осадки, газообразные вещества и характерные окрашенные соединения. Общепринятой аналитической классификации анионов не существует. Реактивы, дающие возможность определять принадлежность исследуемых анионов к определенной аналитической группе и отделять одну группу от другой, по своему характеру действия можно классифицировать следующим образом: групповые реактивы, осаждающие определенные анионы в виде малорастворимых соединений (растворимые соли бария, нитрат серебра, растворимые соли свинца, магнезиальная смесь); групповые реактивы, окисляются анионы-восстановители (перманганат калия); групповые реактивы, восстанавливающие анионы-окислители (йодистоводородная кислота или йодистый калий); групповые реактивы, позволяющие проводить пробы на анионы летучих кислот (разбавленная соляная кислота); групповые реактивы, разлагающие анионы и их соли с образованием более простых продуктов реакций: концентрированная серная кислота.

Существующие методы анализа анионов можно разделить на три основные группы.

1. Систематические методы, основанные, подобно классическому сероводородному методу анализа катионов, на делении анионов на группы, осаждаемые последовательно определенными групповыми реактивами. При этом анализ ведется из одной порции раствора.

Систематические методы анализа анионов применяют для исследования несложных смесей. Для систематического анализа более сложных смесей анионов число последовательно проводимых операций сильно возрастает. В связи с этим возрастает степень загрязненности анализируемого раствора посторонними примесями за счет добавления все новых реактивов. Вследствие этого обнаружение анионов к концу анализа становится весьма затруднительно.

2. Дробные методы анализа, основанные на «открытии» анионов из отдельных порций исследуемого раствора, успешно применяют для анализа смесей, не содержащих мешающих друг другу анионов. Более сложные смеси вызывают необходимость предварительного их разделения на отдельные группы.

3. Полусистематические методы анализа основаны на делении анионов по группам, но анализ исследуемого раствора проводят не из одной, а из нескольких порций. Полусистематические методы дают возможность использовать преимущества систематических и дробных методов анализа. Отделение одних групп анионов от других при помощи групповых реактивов дает возможность отделить мешающие друг другу анионы, а использование дробного метода позволяет сократить число последовательных аналитических операций. В этом случае групповые реактивы используются не только для разделения анионов, но и для обнаружения данной группы анионов.

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, штативы, спиртовки, стаканы химические, стеклянные палочки, воронки, бумажные фильтры, нихромовая проволока, плитка.

Реактивы: хлорид бария, растворы серной, соляной и азотной кислот, сульфит натрия, карбонат бария, перманганат калия, нитрат серебра, растворы NaCl, NaBr, NaI и Na_2S (или соли KCl, KBr, KI и K_2S), сульфат натрия, сульфид натрия.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить качественные реакции анионов I, II и III группы с групповым реагентом, реакции с соответствующими реактивами, предлагаемые методикой;
3. Провести обработку полученных результатов.
4. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Действие некоторых реагентов на анионы I аналитической группы

Реактивы	**Анионы I аналитической группы**			
	SO_3^{2-}	**SO_4^{2-}**	**CO_3^{2-}**	**PO_4^{3-}**
$BaCl_2$	$BaSO_3$	$BaSO_4$	$BaCO_3$	$Ba_3(PO_4)_2$
	Белый осадок, растворимый в кислотах, кроме $BaSO_4$			
H_2SO_4 разб.	SO_2	–	CO_2	-

H_2SO_4 конц.	SO_2	SO_2	CO_2	H_3PO_4
$KMnO_4$ в присутствии раствора H_2SO_4	$SO4^{2-}$ (окраска перманганат-иона исчезает)	–	–	–
$AgNO_3$	Ag_2SO_3 (белый осадок, растворяется в кислотах)	Ag_2SO_4 (белый осадок, заметно растворяется в воде)	Ag_2CO_3 (белый осадок, растворяется в кислотах)	Ag_3PO_4↓ (желтый осадок, растворимый в азотной кислоте)

Опыт 1. Анионы I аналитической группы с раствором барий хлорида образуют осадки белого цвета, которые за исключением $BaSO_4$, легко растворяются в растворах сильных кислот (HNO_3 или HCl), причем $BaCO_3$ – с выделением соответствующего газа. В 3 пробирки помещают по 5 капель растворов солей, содержащих анионы SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, а в четвертую пробирку — Na_2SO_3 кристаллический, прибавляют по 2–3 капли раствора $BaCl_2$. Наблюдают образование белого кристаллического осадка.

Опыт 2. При добавлении к раствору карбоната сильных кислот образуется углекислый газ CO2, гасящий горящую лучинку: $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$.

Опыт 3. Минеральные кислоты разлагают сульфиты (как в водном растворе, так и при действии на соли) с выделением SO_2, имеющего запах горящей серы. К 2 – 3 каплям раствора, содержащего SO_3^{2-}, прибавляют 2 – 3 капли раствора H_2SO_4 и 1 – 2 капли разбавленного раствора $KMnO_4$. После нагревания раствор $KMnO_4$ обесцвечивается: $5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5SO_4^{2-} +2Mn^{2+}+ 3H_2O$.

Опыт 4. Нитрат серебра с солями анионов первой группы образует характерные осадки: сульфат и карбонат серебра белого цвета, фосфата серебра светло-желтого цвета. Осадок сульфата серебра образуется только с концентрированным раствором нитрата серебра. В три отдельные пробирки поместите по 2–3 капли натриевых солей анионов SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, затем добавьте по 2–3 капли раствора $AgNO_3$. Отметьте цвет каждого осадка.

Действие некоторых реагентов на анионы II аналитической группы

Реактивы	**Анионы II аналитической группы**			
	Cl^-	**Br^-**	**I^-**	**S^{2-}**
$AgNO_3$	AgCl – образуется белый творожистый осадок, который растворяется в растворах аммиака и $Na_2S_2O_3$	AgBr – бледно-желтый осадок, растворяется в растворах аммиака и в $Na_2S_2O_3$	AgI – желтый осадок, не растворяется в растворах аммиака и HNO_3	Ag_2S (черный осадок, растворимый в HNO_3)

Реактивы	Анионы II аналитической группы			
	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}
HCl	–	–	–	H_2S (газ с характерным запахом)
H_2SO_4 конц.	HCl	HBr↑, окисляется серной кислотой до свободного брома (Br_2)	HI↑, , окисляется серной кислотой до свободного брома (I_2)	H_2S, SO_2 (газы с харак- терным запахом)

Опыт 1. Поместите в четыре пробирки по 3-4 капли растворов NaCl, NaBr, NaI и Na_2S (или соли KCl, KBr, KI и K_2S) и затем добавьте по 3-4 капли раствора $AgNO_3$. Отметьте цвет образующихся осадков.

Опыт 2. Поместите в три сухие пробирки примерно по 0,5 г NaCl или KCl, NaBr и KI, затем прилейте по несколько капель концентрированной серной кислоты и наблюдайте бурные реакции выделения хлороводорода (поднесите увлажненную синюю лакмусовую бумагу к отверстию пробирки, наблюдайте покраснение), газообразного брома, твердого и газообразного йода.

Примечание! *Работу проводить только в вытяжном шкафу.*

Опыт 3. При взаимодействии соляной кислоты и других кислот с растворимыми сульфидами и некоторыми нерастворимыми выделяется сероводород: $Na_2S + 2HCl = H_2S\uparrow + NaCl$. Выделяющийся сероводород можно обнаружить по запаху.

Действие некоторых реагентов на анионы III аналитической группы

Реактив	Анионы III аналитической группы		
	CH_3COO^-	NO_2^-	NO_3^-
H_2SO_4 конц.	При нагревании раствора CH_3COONa с 1–3 капли конц. серной кислоты образуется уксусная кислота	$NO + NO_2$	NO_2
$FeSO_4$ (кислая среда)	–	$[Fe(NO)]SO_4$ – при pH = 3–4 наблюдается бурое окрашивание раствора	$[Fe(NO)]SO_4$ – в среде конц. серной кислоты наблюдается бурое окрашивание раствора
$KMnO_4$ (кислая среда)	–	Образуется NO - – при 50–60 °C наблюдается обесцвечивание раствора	–

Опыт 1. К 1 – 2 каплям раствора ацетата прибавить 3 – 4 капли раствора H_2SO_4 (1:1) и нагреть на водяной бане. Выделяющуюся уксусную кислоту можно обнаружить по запаху.

Опыт 2. Поместите в пробирку 1-2 капли исследуемого раствора нитрата. Затем в центр капли раствора поместите кристаллик с булавочную головку $FeSO_4$

и 1 каплю концентрированной H_2SO_4. В присутствии нитрат-ионов NO_3^- вокруг кристалла появляется бурое кольцо образующегося комплексного соединения $[Fe(NO)SO_4]$. Реакция идет по уравнениям: $6FeSO_4 + 2NaNO_3 + 4H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 4H_2O + 2NO\uparrow$

$2NO + 2FeSO_4 = 2[Fe(NO)SO_4]$

Примечание! *Мешают реакции бромиды, иодиды, хромат-ионы, перманганат-ионы, тиосульфат-ионы, сульфит-ионы и др.*

Опыт 3. Перманганат калия обесцвечивается раствором нитрита в слабокислой среде: $5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 = 2Mn(NO_3)_2 + 2KNO_3 + 5NaNO_3 + 3H_2O$. К 1 капле исследуемого раствора прибавить 1 каплю азотной кислоты и 1 каплю перманганата калия. Наблюдается обесцвечивание раствора.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

В отчете уравнения проведенных реакций записываются в молекулярной и ионной формах.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа анионов

№ гр.	**Анионы**	**Реагенты**	**Реакция**	**Эффект**	**Уравнение реакции**

Выводы:

Практическая работа №22 Качественное определение образца неизвестной соли

Постановка задачи: применяя экспериментальные навыки и знания по систематическому анализу катионов и анионов, выполнить анализ контрольных образцов минеральных солей.

Теоретическая часть:

Анализируемый объект может быть индивидуальным веществом или смесью веществ, по агрегатному состоянию – твердым, жидким или газообразным, по структуре – однородным или неоднородным.

Качественный анализ индивидуального вещества выполняют в два этапа. На первом этапе проводят предварительные испытания, а на втором переходят к

систематическому анализу катионов и анионов, используя методики анализа смеси катионов и анионов.

Предварительные испытания позволяют установить присутствие некоторых элементов, обнаружение которых затруднено при систематическом анализе. Исследуемую пробу измельчают в фарфоровой ступке и делят на две части: с одной – проводят предварительные испытания, вторую – используют для систематического анализа.

К предварительным испытаниям относят окрашивание пламени летучими соединениями некоторых элементов. Растворимость образца в воде. Ход анализа зависит от принятой классификации катионов и анионов. Порцию образца соли растворяют в воде и с помощью групповых реагентов определяют аналитическую группу катиона и аниона. Затем открывают катион и анион в образце, выполняя соответствующие качественные реакции.

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, штативы, спиртовки, стаканы химические, стеклянные палочки, воронки, бумажные фильтры, нихромовая проволока, плитка.

Реактивы: платиновая и нихромовая проволоки, растворы серной, соляной и азотной кислот, дистиллированная бумага, универсальный индикатор, раствор карбоната натрия Na_2CO_3, растворы гидроксидов натрия и калия, хлорид бария, нитрат серебра, хлорид железа, ацетат натрия.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить предварительный анализ образца неизвестной соли;
3. Выполнить систематический анализ, качественное определение катионов и анионов образца соли;
4. Провести обработку полученных результатов.
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Предварительный анализ образца соли

Опыт 1. Проба на окрашивание пламени кристаллов соли. Платиновую или нихромовую проволоку окунуть в раствор HCl и прокалить в пламени горелки. Ушком раскаленной проволочки прикоснуться к кристалликам соли и внести её в пламя. Результаты подтвердить систематическим анализом. Для окрашивания пламени достаточно отобрать небольшое количество измельченного сухого образца.

- литий и его соединения — тёмно-розовый
- натрий — жёлтый
- калий — фиолетовый
- рубидий — красный
- цезий — голубой
- кальций — кирпично-красный
- барий — жёлто-зелёный
- стронций — карминово-красный

- медь — голубой
- бор — зелёный

Опыт 2. К части анализируемого вещества на холоду приливают раствор H_2SO_4, при этом могут наблюдать выделение газов:

- CO_2 (газ без запаха, вызывающий помутнение известковой воды) – при анализе карбонатов;
- SO_2 (газ с запахом горящей серы) – при анализе сульфитов и тиосульфатов;
- H_2S (газ с запахом тухлых яиц) – при анализе сульфидов;
- CH3COOH – при анализе ацетатов.

Опыт 3. Испытание на растворимость и подбор растворителя проводят с небольшими порциями вещества (10 – 15 мг), при этом растворители (15 – 20 капель) приливают в следующей последовательности (сначала при комнатной температуре, затем при нагревании).

Опыт 4. Определение pH среды в водном растворе соли проводят с помощью универсальной или другой индикаторной бумаги. Если реакция среды щелочная, то могут присутствовать катионы I группы, а также CO_3^{2-}, S^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO- и т.д. Если реакция среды кислая, то эти анионы отсутствуют. Нейтральная реакция среды указывает, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований (KCl, Na_2SO_4) или соли слабых кислот и слабых оснований (CH_3COONH_4 и т. п.). В процессе анализа эти выводы подтверждают соответствующими реакциями.

Систематический анализ образца соли

Часть измельченной пробы растворяют в дистиллированной воде, добавляя ее порциями при перемешивании до полного растворения. Если растворение на холоде идет медленно, нагревают на водяной бане. После растворения пробы отмечают цвет раствора. При анализе индивидуального вещества в растворе желтого цвета возможно присутствие Fe^{3+}, зеленого – Ni^{2+}, голубого – Cu^{2+}, розового – Co^{2+} и т. д.

Исследуемый раствор делят на три части для обнаружения катиона, аниона и проверочных испытаний. Вначале открывают катион, затем анион. Для обнаружения катиона предварительно устанавливают его групповую принадлежность, для чего проводят испытания с групповыми реагентами.

Опыт 1. Проба на катион I группы. К 3–4 каплям исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли раствора Na_2CO_3. Если осадок не выпал, в растворе присутствуют катионы I группы. Если осадок образовался, возможно присутствие катиона II – VI групп.

Опыт 2. Проба на катион II группы. К 3–4 каплям исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли раствора HCl. Образование белого осадка указывает на присутствие катиона II группы.

Опыт 3. Проба на катион III группы. К 3 – 4 каплям раствора прибавляют столько же раствора H_2SO_4 и C_2H_5OH. Образование осадка белого цвета подтверждает присутствие катиона III группы.

Если осадок образуется с раствором HCl и с раствором H_2SO_4, то это может быть катион свинца ($PbCl_2$, $PbSO_4$).

Опыт 4. Проба на катион IV группы. К нескольким каплям раствора прибавляют по каплям избыток раствора NaOH. Растворение первоначально выпавшего осадка указывает на присутствие катиона IV группы (обратите внимание на цвет осадка). Если осадок в избытке щелочи не растворяется, его исследуют на присутствие катиона V или VI группы.

Опыт 5. Проба на катион V или VI группы. К полученному осадку гидроксида прибавляют концентрированный раствор аммиака. Растворение осадка указывает на присутствие катиона VI группы (обратите внимание на цвет раствора).

Если осадок растворяется в избытке щелочи и избытке аммиака, то это может быть $Zn(OH)_2$. Если осадок не растворился, в исследуемом растворе – катион V группы.

Определение катиона облегчает обнаружение в исследуемом растворе аниона. Из анализа можно исключить те анионы, которые с обнаруженным катионом образуют нерастворимые в воде соли. Реакция среды раствора также дает информацию о возможном характере аниона. Например, если соль хорошо растворяется в воде и в нейтральном водном растворе обнаружен катион Ba^{2+}, то этот раствор не может содержать анионы SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $B_4O_7^{2-}$, PO_4^{3-}.

Определяют принадлежность аниона к аналитической группе по реакциям с $BaCl_2$ и $AgNO_3$, затем открывают его с помощью соответствующих реактивов.

Опыт 6. Обнаружение аниона I и II группы. В пробирку внесите 2–3 капли раствора соли и прибавьте столько же капель раствора $BaC1_2$. Рассмотрите выпавший осадок.

Опыт 7. Обнаружение аниона I и II группы. В пробирку внесите 2–3 капли раствора соли, прибавьте 1–2 капли нитрата серебра. Отметьте цвет осадка.

Опыт 8. Обнаружение аниона III группы. В пробирку поместите 5–6 капель раствора $FeC1_3$, прибавьте столько же капель раствора CH_3COONa, разбавьте смесь 1–2 мл воды и нагрейте до кипения. Наблюдайте за изменениями, происходящими в пробирке. Отметьте цвет осадка.

Обнаружив катион и анион, можно представить формулу анализируемой соли.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

В отчете уравнения проведенных реакций записываются в молекулярной и ионной формах.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа катионов и анионов образца неизвестной соли

№ п/п	**Действие**	**Наблюдение**	**Предположение и уравнения**
1.	Предварительные испытания		
2.	Обнаружение катиона		

3.	Обнаружение аниона		

Выводы:

Практическая работа №23 Качественный анализ проб воды на ионы в растворе

Постановка задачи: изучение качественных реакций на ионы, наиболее распространенные в природных водах.

Теоретическая часть:

Общее солесодержание характеризует присутствие в воде минеральных и органических примесей, количество этих примесей в виде общей минерализации, сухого и плотного остатков. Общая минерализация представляет собой сумму всех найденных в воде анализом катионов и анионов.

Жесткость воды обусловливается наличием в ней ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Для большинства производств жесткость воды является основным показателем её качества. В жесткой воде плохо пенится мыло. При нагревании и испарении жесткой воды образуется накипь на стенках паровых котлов, труб, теплообменных аппаратов, что ведет к перерасходу топлива, коррозии металлов и авариям.

Жесткость количественно выражается числом миллиграмм-эквивалентов ионов кальция и магния в 1 л воды (мг-экв/л). Различают жесткость общую, карбонатную и некарбонатную:

● Карбонатная жесткость связана с присутствием в воде в основном гидрокарбонатов и карбонатов кальция и магния, которые при кипячении воды переходят в нерастворимые средние или основные соли и выпадают в виде плотного осадка: $Ca(HCO_3)=CaCO_3\downarrow+H_2O+CO_2\uparrow$

$2Mg(HCO_3)_2=(MgOH)_2CO_3\downarrow+3CO_2\uparrow+H_2O$

Таким образом, при кипячении карбонатная жесткость устраняется. Поэтому она называется также *временной жесткостью.* Следует сказать, что при переходе HCO_3^- в CO_3^{2-} и при выпадении карбонатов кальция и магния в воде остается некоторое количество ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, CO_3^{2-}, соответствующее произведению растворимости $CaCO_3$ и $(MgOH)_2CO_3$.

● Некарбонатная (постоянная) жесткость не разрушается кипячением. Она обусловливается присутствием в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот, главным образом сульфатов и хлоридов.

● Общая жесткость воды представляет собой сумму карбонатной и некарбонатной жесткости и обусловливается суммарным содержанием в воде растворенных солей кальция и магния. По величине общей жесткости принята следующая классификация природных вод: очень мягкие (<1,5 мг-экв/л), мягкие

(1,5-3,0 мг-экв/л), средней жесткости (3,0-5,4 мг-экв/л), жесткие (5,4-10,7 мг-экв/л), очень жесткие (>10,7 мг-экв/л).

Окисляемость характеризует содержание в воде восстановителей, к которым относятся органические и некоторые неорганические (сероводород, сульфиты, соединения двухвалентного железа и др.) вещества. Величина окисляемости определяется количеством затраченного окислителя и выражается числом миллиграммов кислорода, необходимого для окисления веществ, содержащихся в 1 л воды. Различают общую и частичную окисляемость:

● Общую окисляемость определяют обработкой воды сильным окислителем – бихроматом калия $K_2Cr_2O_7$ или йодатом калия KIO_3.

● Частичную окисляемость определяют по реакции с менее сильным окислителем – перманганатом калия $KMnO_4$. По этой реакции окисляются только сравнительно легко окисляющиеся вещества.

Реакция среды характеризует степень кислотности или щелочности воды. Концентрация водородных ионов природных вод зависит главным образом от гидролиза солей, растворенных в воде, количества растворенных угольной кислоты и сероводорода, содержания различных органических кислот. Обычно для большинства природных вод величина pH изменяется в пределах 5,5-8,5. Постоянство pH природных вод обеспечивается наличием в ней буферных смесей. Изменение значения pH свидетельствует о загрязнении природной воды сточными водами.

Солевой состав. При анализе природных вод определяют содержание в них преимущественно главных ионов: Cl^-, SO_4^{2-}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}.

Экспериментальная часть:

Оборудование: пробирки, штативы, спиртовки, стаканы химические, стеклянные палочки, воронки, бумажные фильтры, плитка.

Реактивы: дистиллированная вода, индикаторная бумага, нитрат серебра, хлорид серебра, хлорид бария, растворы серной, соляной и азотной кислот, оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, раствор гидрофосфата натрия Na_2HPO_4, раствор аммиака, кристаллы персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 мл 50%-ный NH_4SCN, карбонат натрия, растворы гидроксида натрия и калия, индикатор фенолфталеин, хлорид марганца, йодид калия, тиосульфат натрия, свинцовые индикаторные бумажки,

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить анализ проб воды на ионы;
3. Провести обработку полученных результатов.
4. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Колориметрическое определение pH по универсальной индикаторной бумаге.

На индикаторную бумагу стеклянной палочкой наносят одну каплю исследуемой воды и сравнивают полученную окраску со шкалой сравнения, каждому цвету которой соответствует определенное значение pH.

промежуточные оттенки устанавливают ориентировочно. Результаты определения округляют до 0,5 и считают приближенными.

Опыт 2. Определение иона Cl^-.

В основу определения иона хлора положен аргентометрический метод Мора. Принцип анализа заключается в том, что при прибавлении к воде раствора $AgNO_3$ образуется белый осадок хлорида серебра: $Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow$. Для этого в пробирку прилить 5 мл исследуемой воды и добавить 3 капли 10%-ного раствора нитрата серебра. Примерное содержание хлорид иона определить по внешним признакам в соответствии с таблицей.

Таблица содержание ионов хлора

Характеристика осадка или помутнения	**Содержание мг/ л**
Опалесценсия или слабое помутнение Сильное помутнение Образуются хлопья Белый творожистый осадок	1-10 10-50 50-100 Более 100

Определение хлорид-ионов ведут в интервале pH = 6,5 ÷ 10, чтобы одновременно с $AgCl$ не выпадал осадок Ag_2CO_3. Проведению определения Cl^- мешает наличие в воде ионов брома, йода, сероводорода, от которых освобождаются предварительной обработкой воды.

Опыт 3. Определение иона SO_4^{2-}.

Метод определения сульфат-ионов основан на малой растворимости сульфата бария, количественно выпадающего в кислой среде при добавлении к воде раствора хлорида бария: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$

К 5 мл исследуемой воды прибавить 1-2 капли 10%-ного раствора HCl, 3-5 капель 5%-ного раствора $BaCl_2$ и нагреть. В присутствии сульфат-иона $SO4^{2-}$ выпадает белый мелкокристаллический осадок или появляется муть. Примерно содержание сульфатов определяют по осадку или помутнению, согласно таблице.

Таблица содержание сульфат ионов

Степень помутнения	**Содержание SO_4^{2-} , мг/л**
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	1-10
Слабая муть, появляющаяся сразу	10-100
Сильная муть	100-500
Большой осадок, быстро оседающий на дно	более 500

Опыт 4. Определение ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}.

Имеется несколько методов обнаружения и определения содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. При добавлении в воду оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ в случае присутствия ионов кальция образуется белый осадок оксалата кальция: $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow$. К 5-6 мл каплям воды добавляют 3-4 мл раствора оксалата аммония. Смесь нагрейте до кипения и дайте ей постоять 2-3 мин. Выпадает белый кристаллический осадок CaC_2O_4.

После отделения осадка оксалата кальция в воде можно определить ионы Mg^{2+} с помощью добавления 3-4 мл раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 и 1-2 мл аммиака. При наличии иона Mg^{2+} образуется мелкокристаллический осадок соли магния: $Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 = MgNH_4PO_4\downarrow$.

Опыт 5. Определение ионов Fe^{2+}, Fe^{3+}.

В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды, 2 капли концентрированной HCl, несколько кристаллов персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и 0,2 мл 50%-ного NH_4SCN: $Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$ или $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. После внесения каждого реактива содержимое пробирки перемешивают. Приближенную массовую концентрацию общего содержания железа в воде определяют в соответствии с таблицей.

Таблица содержание ионов железа

Окрашивание при рассмотрении сбоку	**Окрашивание при рассмотрении сверху вниз**	**Концентрация железа, мг/л**
Окрашивания нет	Окрашивания нет	Менее 0,05
Едва заметное желтовато – розовое	Очень слабое желтовато – розовое	0,1
Очень слабое желтовато – розовое	Слабое желтовато – розовое	0,25
Слабое желтовато – розовое	Светло желтовато – розовое	0,5
Светло – желтовато – розовое	Желтовато – розовое	1,0
Сильное желтовато – розовое	Желтовато – красное	2,0
Светло – желтовато – красное	Ярко – красное	Более 2,0

Опыт 6. Определение диоксида углерода.

Производят титрованием пробы воды щелочью или карбонатом натрия в присутствии индикатора–фенолфталеина: $CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$ или $CO_2 + H_2O + CO_3^{2-} = 2HCO_3^-$

В колбу помещают 100 мл анализируемой нефильтрованной воды, приливают 1 мл раствора фенолфталеина, закрывают ее пробкой и жидкость перемешивают, переворачивая колбу, но не взбалтывая. Если после перемешивания с фенолфталеином вода приняла розовую окраску, то отмечают, что диоксид углерода отсутствует. Если же вода сохранила естественный цвет, следует приступить к определению диоксида углерода, титруя пробу раствором

карбоната натрия или гидроксидом натрия из микробюретки. Титрование следует производить по каплям, каждый раз закрывая колбу и выжидая, пока не исчезнет розовая окраска. Вначале при перемешивании окраска исчезает быстро. При последующем приливании раствора скорость исчезновения окраски замедляется и в конце определения появляется устойчивая светло-розовая окраска, сохраняющаяся в течение продолжительного времени.

Опыт 7. Определение растворенного кислорода.

Производится йодометрическим методом. Определение концентрации кислорода основано на использовании ряда окислительно-восстановительных процессов, и в частности, на способности гидрата закиси марганца окисляться и количественно связывать растворенный в воде кислород: $MnCl_2+2NaOH \rightarrow 2NaCl +Mn(OH)_2$. В склянку с притертой пробкой емкостью 100 мл, наполненную исследуемой водой до уровня посадки в нее пробки, внесли пипеткой на дно 1 мл щелочной смеси (раствор NaOH и KI). Затем на поверхность воды добавили 1 мл раствора $MnCl_2$.

Гидроксид марганца легко окисляется растворенным кислородом и превращается в гидрат окиси марганца бурого цвета: $2Mn(OH)_2+O_2 \rightarrow 2H_2O+2Mn(OH)_4$

При растворении осадка Mn(OH)4 в кислоте ионы Mn^{4+} окисляют ионы I^-, находящиеся в том же растворе. В результате этого выделяется свободный йод в количестве эквивалентном поглощенному кислороду: $Mn(OH)_4+2H_2SO_4+2KI \rightarrow MnSO_4+K_2SO_4+I_2+4H_2O$. Закрыв склянку пробкой, взболтали ее. Прилили к раствору 3 мл серной кислоты и снова ее взболтали, чтобы растворить оставшийся в склянке осадок. При этом осадок растворился, а цвет раствора стал светло-бурым за счет выделившегося йода.

Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия: $I_2+2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6$. Содержимое склянки перелили в коническую колбу и титровали раствором тиосульфата натрия до желтого окрашивания.

Примечание! *Йодометрический метод определения растворенного кислорода неприменим для вод, содержащих сероводород, так как сероводород вступает во взаимодействие с йодом и занижает результат.*

Опыт 8. Определение H_2S.

Качественное присутствие сероводорода определяют по характерному запаху. Более объективным качественным показателем служат свинцовые индикаторные бумажки (фильтровальная бумага, пропитанная раствором ацетата свинца). При опускании в воду, содержащую сероводород, свинцовая бумага темнеет, принимая желтую (малое содержание), бурую (среднее содержание) или темно-коричневую (высокое содержание) окраску. В колбу объемом 1000 мл на три чет-верти наполняют исследуемой водой. Между гор-лышком и пробкой зажимают полоску фильтровальной бумаги, про-питанной уксуснокислым свинцом, так, чтобы она не касалась стенки буты-ли или поверхности воды. Через несколько часов происходит окрашивание фильтровальной бумажки от светло-коричневого до темно-коричневого цве-та, что указывает на наличие сероводорода.

<u>Обработка результатов:</u>

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

В отчете уравнения проведенных реакций записываются в молекулярной и ионной формах.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа проб воды на ионы в растворе

№ п/п	**Действие**	**Наблюдение**	**Предположение и уравнения**
1.			

Выводы:

Практическая работа №24 Титриметрическое определение карбонатной (временной) жесткости воды

Постановка задачи: освоение метода титриметрического определения жесткости воды.

Теоретическая часть: карбонатная жесткость определяется содержанием в воде гидрокарбонатов кальция, магния и железа (II), которые при кипячении разлагаются, при этом выпадает осадок в виде накипи. Поэтому устранимую кипячением карбонатную жесткость воды называют временной.

За единицу карбонатной жесткости воды принят один ммоль эквивалентов гидрокарбонатов магния, кальция, содержащихся в 1 л воды.

Определение карбонатной жесткости воды проводят титрованием стандартным раствором соляной кислоты. При этом растворенные в воде гидрокарбонаты полностью взаимодействуют с HCl по уравнению реакции: $Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$.

Гидрокарбонат натрия (питьевая сода) может содержать примеси карбоната натрия. Определение содержания обоих веществ в пробе осуществляется титрованием хлороводородной кислотой: $Na_2CO_3 + 2HCl = 2\ NaCl + H_2O$.

В результате реакции образуется соль сильной кислоты и сильного основания, которая гидролизу не подвергается и, следовательно, обеспечивает нейтральную реакцию среды. Вторым продуктом реакции является слабая угольная кислота (раствор углекислого газа в воде), обеспечивающая кислую реакцию среды. Это используется для регистрации окончания реакции титрования с помощью индикатора метилового желтого, меняющего свою окраску при pH=3,1-4,4 (pT=4) с желтой на оранжевую.

Количество (ммоль) израсходованной на титрование соляной кислоты равно количеству (ммоль) эквивалентов солей, обусловливающих карбонатную жесткость, что позволяет провести ее количественную оценку.

Жесткость исследуемой воды (Ж) определяется по формуле:

$$Ж = \frac{V_{HCl} \cdot C_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}}$$,где

Ж – жесткость воды (временная), мэкв/л; V_{HCl} - средний объем из 3 определений, мл; C_{HCl} – точная концентрация раствора HCl, мэкв/л; V_{H2O} - средний объем анализируемой воды, мл.

Экспериментальная часть:

Оборудование: бюретка на 25 мл, аналитическая пипетка (или бюретка) на 100 мл, колба коническая емкостью 250 мл, цилиндр мерный.

Реактивы: кислота хлороводородная 0,1 н раствор HCl, дистиллированная вода, фенолфталеин, индикатор метилоранж.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить анализ проб воды на определение жесткости;
3. Провести обработку полученных результатов.
4. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Бюретку заполняют раствором HCl.

Аналитической пипеткой (или бюреткой) на 100 мл отбирают пробу воды и переносят в коническую колбу объемом 200-250 мл.

В колбу для титрования вносят 1-2 капли фенолфталеина и титруют до обесцвечивания. Отмечают объем на бюретке – V_1 это объём кислоты – эквивалентный половине, содержащегося в растворе карбоната.

Добавляют в ту же колбу 1-2 капли индикатора метилоранжевого и титруют кислотой до перехода желтой окраски в бледно – розовую. Отметить объём на бюретке –V_2, объем, эквивалентный – гидрокарбонату и половине карбоната т.к. часть его была уже оттитрована. Следовательно, объём кислоты, идущий на титрование всего карбоната равен $2V_1$, а объем, идущий на титрования гидрокарбоната, равен $V_2 – V_1$. Находят объем израсходованной кислоты. За результат титрования принимают среднее арифметическое трех параллельных определений.

Титрование с пробой повторить ещё 2-3 раза. Данные титрования поместить в таблицу.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

В отчете уравнения проведенных реакций записываются в молекулярной и ионной формах.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты анализа проб воды на определение общей жесткости

№	Объем анализируемого р-ра, V, мл	Первый отсчет по бюретке V_1, мл	Второй отсчет по бюретке V_2, мл	Объем кислоты затраченный на титрование карбоната, $2V_1$, мл	Объем кислоты, затраченный на титрование гидрокарбоната (V_2 - V_1), мл	Нормальность кислоты N_{HCl}

Выводы:

Практическая работа №25 Растворение веществ в воде, приготовление растворов с заданной концентрацией

Постановка задачи: используя навыкам проведения расчетов, необходимых для приготовления растворов различных концентраций, осуществить приготовление растворов различной концентрации.

Теоретическая часть: большинство физиологических процессов в организмах человека, животных и в растениях, различных промышленных процессов, биохимических процессов в почвах и т.п. протекают в растворах.

Раствор – это гомогенная многокомпонентная система, в которой одно вещество распределено в среде другого или других веществ.

Способы выражения состава раствора довольно разнообразны: массовая, мольная, объемная доли; моляльность; концентрации – молярная, эквивалентная (нормальная), титр.

Массовая доля – величина, показывающая, какую часть составляет масса данного компонента (растворенного вещества) от массы раствора, то есть массу растворенного вещества, содержащуюся в 100 г раствора:

$$W = \frac{m_в}{m_{р\text{-}ра}} \cdot 100\ \%,$$

где $m_в$ и $m_{р\text{-}ра}$ – массы раствора и растворенного вещества (г, кг); W– массовая доля (%). Массу раствора можно определить по формуле:

$m_{р\text{-}ра} = V_{р\text{-}ра} * \boldsymbol{\rho}_{р\text{-}ра}$, где $V_{р\text{-}ра}$– объем раствора (мл, л, м^3); $\boldsymbol{\rho}_{р\text{-}ра}$ – плотность раствора (г/мл, г/л, кг/м^3). Так как раствор состоит из растворенного вещества (или нескольких растворенных веществ) и растворителя, то: $m_{р\text{-}ра} = m_в + m_{р\text{-}ля}$.

Молярная (мольная) доля вещества – величина, показывающая часть количества этого вещества ($n_в$) в суммарном количестве всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель:

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Объемная доля растворенного вещества (φ_B) – величина, показывающая, какую долю объема растворенное вещество ($V_в$) занимает в объеме раствора ($V_{р-ра}$):

$$\varphi_B = \frac{V_в}{V_{р-ра}} \cdot 100\ \%$$

Молярная концентрация – величина, показывающая количество растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{\nu}{V} = \frac{m_B}{M \cdot V}$$ (моль/л), где ν - количество вещества, моль;
V - объем раствора, л;
M - молярная масса вещества, г/моль

Моляльность – величина, показывающая количество растворенного вещества в 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{\nu}{m_{р-ля}} = \frac{m_в}{M_в \cdot m_{р-ля}}$$ (моль/кг), где $m_{р-ля}$ – масса растворителя (кг).

Эквивалентная (нормальная) концентрация – величина, показывающая количество эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_Э = \frac{\nu_Э}{V} = \frac{m_B}{M_Э \cdot V_{р-ра}}$$ (моль/л),

где $M_Э$ – молярная масса эквивалента (г/моль), $\boldsymbol{\nu}_Э$ – количество эквивалентов вещества (моль).

Растворы готовят в специальной мерной посуде: мерных колбах, мерных цилиндрах, градуированных стаканах (рис. 1).

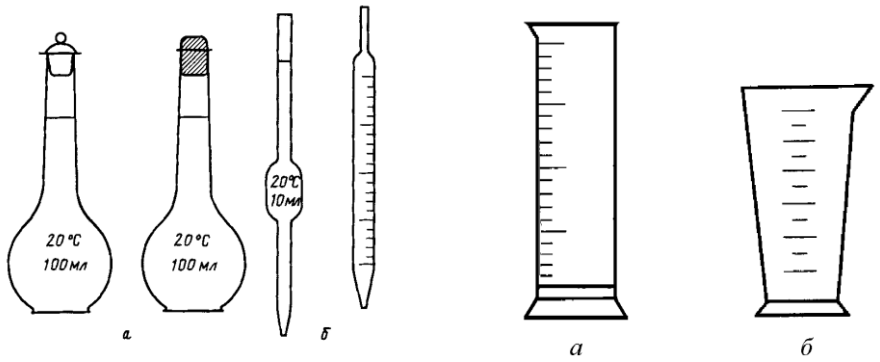


Рис. 39. Мерные колбы (а), пипетки (б), мерный цилиндр (в), мензурка (г)

С помощью технических или аналитических весов (в зависимости от заданной точности приготовления) отвешивают расчетное количество твердого вещества, переносят в мерную посуду, растворяют в небольшом количестве воды и доливают дистиллированную воду до отметки заданного объема (доводят до метки). Растворы можно готовить также разбавлением более концентрированных растворов.

Пример 1. При выпаривании водного раствора хлорида аммония массой 40 г было получено 4 г этой соли. Вычислите массовую долю (%) соли в исходном растворе.

Дано: Решение

$m_{р-ра}$=40 г Массовую долю соли находим по формуле:

$m(NH_4CI)$=4 г $W = \frac{m(NH4CL)}{mр-ра} = \frac{4}{40} \times 100 = 10\%$

$W(NH_4CI)$=?

Пример 2. Какую массу фосфата калия и воды надо взять при приготовлении раствора с массовой долей фосфата калия, равной 8 %, объемом 217,4 мл (ρ=1,15 г/мл)?

Дано: Решение:

$W(K_3PO_4)$=8% 1. Используя формулу:

$V_{р-ра}$ =217,4 мл

ρ=1,15 г/мл $W(K_3PO_4)=\frac{m(K3PO4)}{V\rho}$

$m(K_3PO_4)$-? Определяем массу соли:

$m(H_2O)$ -? $m(K_3PO_4)= W(K_3PO_4)\times V_{р-ра} \times \rho$=0.08*217.4*1.15=20 г

2. Находим массу раствора:

mр-ра=217.4*1.15=250 г

3. Находим массу воды, необходимую для приготовления раствора:

$m(H_2O)$= mр-ра-mсоли=250-20=230 г

Пример 3. Сколько (г) воды необходимо прибавить к 100 мл 20%-ного раствора

соляной кислоты (ρ=1,10 г/мл), чтобы получить 5% раствор?

Дано: Решение:

$W_1(HCI)$=20% 1. Находим массу 20% HCL:

$V_{р-ра}$ =100 мл $m_{р-ра}(HCL)= V_{р-ра} * \rho$ =100*1.1=110 г

ρ=1,10 г/мл 2. Определяем массу соляной кислоты

W_1=5% m=0.2*110=22 г

$m(H_2O)$-? 3. Такая же масса кислоты будет находиться в 5% растворе. Находим массу раствора m_2 соответствующего содержанию 22 г кислоты:

$m_2=\frac{22}{0,05}$=440 г

Вычисляем массу воды

$m(H_2O)$=440-110=330 г

Пример 4. Смешали 25 г 10%-го и 75 г 15%-го раствора сахарозы. Вычислите массовую долю сахарозы в новом растворе.

Дано: Решение:

m1(сахарозы)=25 г

W1(сахарозы)=10% $W3=\frac{m1\times W1+m2\times W2}{m1+m2} = \frac{25\times 0.1+75\times 0.15}{25+75} \times 100\% = 13.75\%$

m2(сахарозы)=75г

W2(сахарозы)=15%

W3(сахарозы)=?

Пример 5. Сколько молей и граммов сульфата алюминия содержится в 1 л 0,1 М раствора?

Решение:

По условию задачи в 1 л 0,1М раствора содержится 0,1 моль сульфата алюминия. Масса 0,1 моля соли равна 0,1*342 г/моль=34,2 г

Пример 6. Вычислите молярную концентрацию раствора, если в 300 мл растворено 5,6 г КОН.

Решение:

В 1000 мл -------Х г КОН

В 300 мл ---------5,6 г КОН

m=$\frac{1000*5.6}{300} = 18.6$ г

Молярная концентрация $C_{м}=\frac{m}{M} = \frac{18,6}{56}$ 0,3 М (моль/л)

Пример 7. Вычислите молярную концентрацию 6% раствора фосфорной кислоты (ρ=1,031 г/мл)

Решение:

Используя выражение m(р-ра)=Vρ, находим массу 1 л раствора: m(р-ра)=1,031*1000=1031г

Из пропорции в 100г---6 г

1031---m

Вычисляем массу растворенного вещества в 1 л раствора:

m=$\frac{1031*6}{100} = 61.86$ г

Молярная концентрация раствора:

См=$\frac{m}{M(H3PO4)} = \frac{61.86}{98}$=0.63

Пример 8. Какой объем 96% раствора серной кислоты (плотность раствора 1,84 г/мл) необходимо взять для приготовления 2,5 л 0,5 М раствора?

Решение:

1. Вычисляем массу растворенного вещества

в 2,5л 0,5 М раствора серной кислоты

в 1л---0,5 моль

в 2,5 л---х моль

x=$\frac{2,5*0,5}{1} = 1,25$ моль

или m=1.25*98=122.5 г

2. Определяем массу растворенного вещества в 1 л исходного (96%) раствора:

В 100 г---96 г

1,84*100-m2 =1840 96/100=1766 г

3. вычисляем объем 96% раствора H_2SO_4 необходимого для приготовления 2,5л 0,5 М H2SO4:

в 1000мл 96%-го раствора содержится 1766г H2SO4

в V , мл ----------122,5г

отсюда V=69,4мл

Экспериментальная часть:

Оборудование: технические или аналитические весы, лабораторные весы с разновесами, мерная посуда (химические цилиндры, мерные колбы и стаканы, бюретки, пипетки), ареометр, стеклянная палочка, химический стакан.

Реактивы: дистиллированная вода, раствор хлорида натрия (физиологический раствор), хлорида кальция, раствор соляной кислоты, раствор сульфата цинка, раствор хлорида кальция.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить расчеты количества растворителя и растворенного вещества;
3. Выполнить приготовление растворов, в соответствии с предварительными расчетами;
4. Провести обработку полученных результатов.
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Растворы готовят в химически стойкой посуде без градуировки объема. С помощью технических или аналитических весов отвешивают расчетное количество твердого вещества, переносят в мерную посуду и растворяют в расчетном количестве воды. Такие растворы можно готовить разбавлением концентрированных или смешением концентрированных и более разбавленных (или воды) растворов.

1. Рассчитайте массу растворенного вещества и растворителя.
2. На весах взвесьте нужное количество растворенного вещества.
3. Рассчитать, какой объем воды необходим для растворения взятой навески.
4. Мерным цилиндром отмерьте нужный объем воды, считая, что плотность воды равна 1 г/мл.
5. Пересыпьте растворяемое вещество в стакан, налейте воду, размешайте до полного растворения вещества.
6. Записываем результаты расчета для приготовления раствора.

Опыт 1. При некоторых заболеваниях в организм вводят раствор хлористого натрия с массовой долей 0,9%, называемый физиологи-ческим раствором. Вычислите, сколько воды и соли нужно взять для приготовления 250 мл физиологического раствора, плотность которого 1,005 г/см3.

Опыт 2. Для определения времени рекальцификации кровяной плазмы применяют 0,025М раствор хлорида кальция, который го-товят из сухого прокаленного вещества. Рассчитайте массу хлористого каль-ция необходимо для приготовления 500 мл требуемого раствора.

Опыт 3. Для компенсации недостатка соляной кислоты в желудоч-ном соке применяют ее растворы как лекарственные формы. Вычислите сколько мл HC1 с массовой долей 26% (плотность 1,12 г/см) необходимо для приготовления 200 мл 0,1 н раствора HCl.

Опыт 4. В биохимическом анализе для определения сахара в крови необходим раствор сульфата цинка с массовой долей 0,45%, кото-рый готовят разбавлением водой исходного раствора с массовой долей 45%. Сколько воды и кристаллогидрата ZnS04 • 7H20 требуется для приготовления 500 г исходного раствора? Сколько исходного раствора нужно для приготовления 200 г раствора с массовой долей 0,45%?

Опыт 5. Для приготовления 0,025М раствора хлорида кальция ис-пользуют $CaCl_2$ в ампулах с массовой долей 0,45% (плотность 1,04 г/см). Сколько мл этого раствора необходимо для приготовления 500 мл 0,02 5М раствора?

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты расчетов и приготовление растворов с заданной концентрацией

m, *г*		**ω%**		**V, мл**			**р, г/см³**		
Исходного раствора	Заданного раствора	Исходного раствора	Заданного раствора	Исходного раствора	Заданного раствора	Воды	Исходного раствора	Заданного раствора	
								$P_{табл}$	$P_{эксп}$

Выводы:

Практическая работа №26 Определение концентрации кислот и щелочей методом кислотно-основного титрования.

Постановка задачи: определить концентрацию анализируемого образца методом кислотно-основного титрования. Научиться готовить растворы титрантов с определяемым титром и приготовленным титром.

Теоретическая часть: метод кислотно-основного титрования широко применяется в клинических анализах, санитарно-гигиенических и токсикологических исследованиях, в фармации, при анализе лекарственных препаратов и т.д.

Титриметрический метод основан на определении количества реагента (титранта), затраченного на реакцию с определяемым веществом. При выполнении анализа к точно измеренному объему анализируемого раствора постепенно прибавляют непрерывно контролируемый объем реагента с точно известной концентрацией до того момента, когда количество эквивалентов титранта станет равным количеству эквивалентов определяемого вещества. Этот момент называется точкой эквивалентности. Уравнение реакции титрования обязательно должно быть известным: A + B = C+D. Тогда условие эквивалентности:

$$n[f_{экв}(A)A] = n[f_{экв}(B)B]$$

или

$$C_н[f_{экв}(A)A] \cdot V(A) = C_н[f_{экв}(B)B] \cdot V(B)$$

Откуда рассчитывают неизвестную концентрацию определяемого вещества. Точку эквивалентности определяют с помощью специальных индикаторов, резко изменяющих окраску в этот момент. При достижении точки эквивалентности титрование останавливают и записывают объем раствора титранта.

Титр (T) – величина, численно равная массе растворенного вещества ($m_в$) в 1 мл раствора:

$$T_B = \frac{m_в}{V_{р\text{-}ра}} \text{ (г/мл)}$$

Эквивалентной концентрацией удобно пользоваться при вычислении объемов растворов, реагирующих друг с другом.

В соответствии с законом эквивалентов растворы одинаковой эквивалентной концентрации реагируют в равных объемах. При взаимодействии растворов различной эквивалентной концентрации, объемы их обратно пропорциональны эквивалентной концентрации:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H2}}{C_{H1}}$$

Пример способа титрования неизвестного основания стандартным раствором H_2SO_4:

а- известное количество основания помещают в колбу;

б- к основанию добавляют кислотно-основный индикатор, а затем из бюретки медленно приливают стандартный раствор H_2SO_4;

в- точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски индикатора.

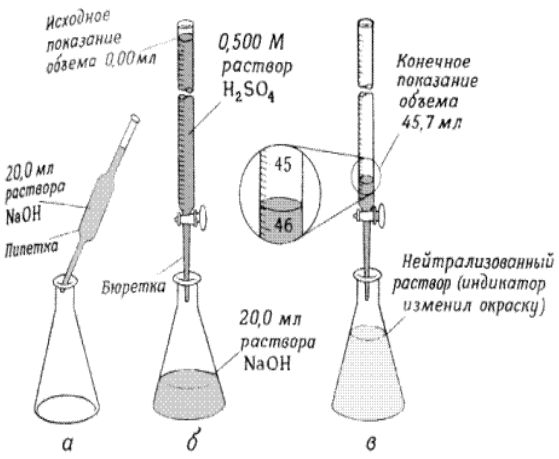


Рис.40 Подготовка бюретки к титрованию

1. Чистую бюретку, закрепленную в лапке лабораторного штатива, ополаскивают 2 – 3 раза раствором титранта, для чего через воронку наливают его каждый раз по 5 – 7 мл в бюретку и выливают через запорное устройство в коническую колбу или стакан.

2. Затем наливают в бюретку через воронку раствор титранта до уровня на 2 – 3 см выше отметки «0» и заполняют им носик бюретки.

3. После этого вынимают из бюретки воронку и выпускают через затвор по каплям титрант в посуду для слива до тех пор, пока нижний край мениска раствора не коснется нулевой отметки бюретки (глаза должны быть на уровне отметки).

Титрование.

1. Коническую колбу с аликвотной частью титруемого раствора подставляют под носик бюретки и приподнимают за горло так, чтобы конец носика находился в конической части колбы. Кончиками большого и указательного пальцев другой руки, надавливая на запорный стеклянный шарик, приливают раствор титранта в колбу, регулируя скорость приливания силой давления пальцев на шарик.

2. Прекращают приливать раствор титранта в момент, указанный в методике. Во время титрования раствор в колбе непрерывно перемешивают легким круговым движением колбы.

3. Расход титранта отсчитывают по нижнему краю мениска титранта в бюретке, определяя на глаз сотые доли милли-литра.

4. Результат титрования записывают. Параллельно титруют 4 – 5 проб и нахо-дят средний расход титранта, при этом разность любых двух титрований не должна превышать 0,2 $см^3$.

5. Перед каждым титрованием, необходимо заполнять бю-ретку раствором титранта до нулевой отметки.

Экспериментальная часть:

Оборудование: аналитические весы, плитка электрическая, штативы лабораторные с держателями для бюретки, резиновые груши, пипетки градуированные, пипетки Пастера, промывалки, шпатели, фильтры, термометр.

Оборудование на рабочее место:

Наименование	**Количество**	**Наименование**	**Количество**
мерная колба 100 мл	2	стакан 250 мл	1
коническая колба 100 мл	3	стакан 100 мл	4
бюретка 25 мл	1	воронка	2
бюкс	1		

Реактивы: соляная кислота концентрированная х.ч., метиловый оранжевый (индикатор) раствор 0,1 %, дистиллированная вода.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить определение концентрации анализируемого образца методом кислотно-основного титрования;
3. Провести обработку полученных результатов.
4. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Стандартизация титранта - раствора NaOH.

Готовят бюретку для титрования и заполняют ее стандартным раствором гидроксида натрия.

Раствор щавелевой кислоты из мерной колбы переливают в чистый сухой химический стакан, пипеткой объемом 10,00 мл отбирают аликвотный объем раствора НСООН и переносят его в коническую колбу для титрования.

Стенки колбы обмывают небольшим количеством дистиллированной воды, добавляют 2 капли индикатора фенолфталеина и начинают титрование, раствором щелочи до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при взбалтывании в течение одной минуты.

Последние порции щелочи приливать по каплям. Титрование останавливают в тот момент, когда произойдет резкий переход окраски от бесцветной к бледно - малиновой.

Записывают объем раствора щелочи, пошедший на титрование. Повторяют титрование еще 3 раза. Перед каждым титрованием коническую колбу моют и ополаскивают дистиллированной водой.

Опыт 2. Стандартизация титранта - раствора НС1.

Стандартизацию проводят с помощью приготовленного раствора Na_2CO_3 точной концентрации. Реакция протекает по следующему уравнению: $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3$

Готовят бюретку к работе. Для этого в чистую бюретку через воронку приливают приготовленный раствор HCl до “0” отметки.

Приготавливают раствор карбоната натрия для титрования. В коническую колбу для титрования вносят пипеткой Мора 10 мл, приготовленного раствора карбоната и 1-2 капли метилоранжа.

Титруют приготовленный раствор карбоната натрия раствором хлороводородной кислотой из бюретки, добавляют в колбу небольшими порциями.

Титрование прекращают при изменении окраски индикатора от желтой до красной. Результаты титрования заносят в таблицу.

Первое титрование ориентировочное. Второе и последующие титрования проводят более точно, добавляя в конце титрования по каплям кислоту.

Рассчитывают концентрацию раствора хлороводородной кислоты по среднему объему кислоты, с использованием формулы закона эквивалентов.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность и условия проведения.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты титрования растворов

№ п/п	**Объем аликвоты V, мл**	**Эквивалентный объем титранта V, мл**
1		
….		
Среднее		

Рассчитать средний объем: $V_{ср(Т)} = \frac{V_1 + V_2 + \ldots + V_n}{n}$ (мл);

Рассчитать концентрацию эквивалента: $C_{(Т)} = C_{э(А)} * V_{(А)} / V_{ср(А)}$ (моль/л);

Рассчитать титр: $Т_{(Т)} = Сн_{(Т)} \cdot М_{э(Т)} / 1000$ (г/мл);

Рассчитать титр по определяемому веществу: $Т_{(Т/А)} = C_{(Т)} * М_{э(А)} / 1000$ (г/мл).

Выводы:

Практическая работа №27 Определение кислотности молока и молочных продуктов методом кислотно-основного титрования

Постановка задачи: методом кислотно-основного титрования с применением индикатора фенолфталеина определить кислотность различных молочных продуктов.

Теоретическая часть: определение основано на алкалиметрическом титровании кислых солей, содержащихся в молоке. Кислотность молока и молочных продуктах выражается в градусах Тернера (°Т), находят умножением объема, мл, раствора 0,1 моль/л гидроокиси натрия, затраченного на нейтрализацию кислот, в образце 100 $см^3$ молока или 100 г молочного продукта. Кислотность некоторых молочных продуктов:

1. Молоко: Кислотность не должна превышать 21 °Т, молока для детских учреждений -19 °Т.
2. Сливки: кислотность не выше 17-19 °Т.
3. Йогурт: кислотность - 80- 140 °Т.
4. Кефир: кислотность составляет 85-120 °Т.
5. Кумыс: в зависимости от продолжительности созревания различают слабый продукт (однодневный) с кислотностью 70-80 °Т, средний (двухдневный) - кислотностью 81-100 °Т, крепкий (трехдневный) - с кислотностью 101-120 °Т.
6. Сметана: кислотность не более 110 °Т.
7. Творог: кислотность жирного творога высшего сорта - не более 200 °Т, полужирного - 210 °Т, нежирного - 220 °Т; кислотность творога 1-го сорта - соответственно не более 225, 240, 270 °Т. Мягкий диетический творог имеет кислотность 210 °Т.

Метод применяется при проведении предварительной сортировки молока, молочного и молокосодержащего продукта. При этом избыток гидроокиси натрия и интенсивность окраски в полученной смеси обратно пропорциональны кислотности молока.

Экспериментальная часть:

Оборудование: бюретка вместимостью 25 мл, мерная пипетка вместимостью 10 мл, мерный цилиндр вместимостью 20 мл, коническая колба для титрования вместимостью 100 мл, химический стакан вместимостью 100 мл, воронка диаметром 3-5 см.

Реактивы: титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 г-экв /дм3., спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 1,0 %, молоко или молочные продукты.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить исследование анализируемого образца молока или молочного продукта методом кислотно-основного титрования;
3. Провести обработку полученных результатов.
4. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Подготовка проб для работы:

● *Молоко, молоко с наполнителями (шоколадное, кофейное), сливки, простокваша, ацидофильное молоко, кефир, кумыс и другие кисломолочные продукты.* В колбу вместимостью от 100 до 250 мл отмеривают дистиллированную воду и анализируемым продукт в объемах, указанным в таблице и три капли фенолфталеина. При анализе сливок и кисломолочных продуктов переносят остатки продукта из пипетки в колбу путем промывания пипетки полученной смесью 3-4 раза.

Наименование продукта	**Объем продукта, мл**	**Объем дистиллированной воды, мл**
молоко, молокосодержащий продукт	10	20
молочный составной продукт	10	40
сливки	10	20
простокваша, ацидофилин, кефир, кумыс и др. кисломолочные продукты	10	20

● *Мороженое, сметана.* В колбе вместимостью 100 или 250 мл отвешивают 5 г продукта, добавляют 30 мл воды и три капли фенолфталеина. Кислотность окрашенного мороженого определяют следующим образом: отвешивают в колбе вместимостью 250 мл 5 г мороженого, добавляют 80 мл воды и три капли фенолфталеина.

● *Творог и творожные изделия.* В фарфоровую ступку вносят 5 г продукта. Тщательно перемешивают и растирают продукт пестиком. Затем прибавляют небольшими порциями 50 мл воды, нагретой до температуры 35-40 ^{o}C и три капли фенолфталеина.

Анализ экстракта:

Бюретку заполняют титрованным раствором гидроксида натрия.

Полученную ранее смесь тщательно перемешивают и титруют раствором гидроокиси натрия до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Предварительно выполняют ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по 1,0 мл. Фиксируют появление розовой окраски, устойчивой в течение 1 мин. Измеряют объем титранта с точностью до 1,0 мл. Точное титрование выполняют не менее трех раз, приливая титрант вблизи точки эквивалентности по каплям. Вычисляют средний объем титранта, израсходованный на титрование.

Примечание! если на титрование тратиться менее 2 мл титранта с исходной концентрацией, то необходимо приготовить новый раствор с концентрацией в 5 раз меньше.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность опытов, условия проведения титрования и пробоподготовки.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты титрования растворов

№ п/п	**Объем аликвоты V, мл**	**Эквивалентный объем титранта V, мл**
1		
….		
Среднее		

Рассчитать средний объем: $V_{ср(NaOH)} = \frac{V_1 + V_2 + ... + V_n}{n}$ (мл);

Рассчитать кислотность молочного продукта (К, °Т) по формуле:

$$K = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot 100}{0.1 \cdot m},$$

где C_{NaOH} – концентрация титранта, моль/мл; V_{NaOH} – объем титранта, затраченный на титрование, мл; m – масса навески изделия, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г продукта; 0.1 –коэффициент пересчета на 0,1 моль/мл NaOH.

Выводы:

Практическая работа № 28 Определение кислотности хлеба и хлебобулочных изделий

Постановка задачи: освоить методику определения органических кислот в хлебобулочных изделиях методом алкалиметрии (кислотно-основного титрования).

Теоретическая часть: важнейшим показателем качества хлебобулочных изделий является кислотность. По кислотности хлеба можно судить о правильности ведения технологического процесса, а также его вкусовых качествах. Кислоты (молочная, уксусная, янтарная, муравьиная, винная, лимонная, аминокислоты) способствуют изменению электростатического взаимодействия молекул белка, их набуханию, пептизации, увеличению гидрофильности, уменьшению объема жидкой фазы в тесте и улучшению его физических свойств, а также существенно изменяют вкусовые качества изделий.

Различают истинную (активную) и общую (титруемую) кислотность. Истинная кислотность – это концентрация ионов водорода. Общая кислотность характеризуется суммарным содержанием кислот, измеряется в градусах.

Градус кислотности – объем в $см^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 г-экв/$дм^3$, необходимого для нейтрализации кислот, содержащихся в 100 г мякиша изделия.

Кислотность ржаных и пшеничных сортов хлеба сильно отличается друг от друга. В соответствии с государственным стандартом максимальная кислотность для некоторых сортов хлеба из ржаной муки (приготовленные на закваске) колеблется в пределах 9-12 градусов, а из пшеничной муки (готовят на дрожжах) – 2-6 градусов.

Таблица допустимые значения кислотности хлебобулочных изделий

Наименование группы хлеба	**Кислотность, град**
Хлеб из ржаной муки	9,0-12,0
Хлеб из муки обойной и смеси обойной и второго сорта	4,5-8,0
Хлеб из муки второго сорта и смеси второго и первого сорта	3,5-4,0
Хлеб из муки первого сорта	3,0-4,0
Хлеб из муки высшего сорта	2,5-3,0

Оборудование: технические весы 3-го класса точности, вибросмеситель (встряхиватель), бюретка вместимостью 25 или 50 мл, пипетки Мора вместимостью 20 мл, мерный цилиндр вместимостью 250 мл, химический стакан вместимостью или коническая колба 300 мл, коническая колба с пробкой емкостью 250-300 мл, воронки диаметром 3 и 9 см – по 1 шт, стеклянная палочка с наконечником, марля.

Реактивы: титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 г-экв/дм3, спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 1,0 %, хлеб или хлебные изделия, дистиллированная вода.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить исследование анализируемого образца хлеба или хлебобулочного продукта методом кислотно-основного титрования;
3. Провести обработку полученных результатов.
4. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Подготовка проб для работы:

Пробу мякиша, предварительно измельчают на мелкие кусочки (не сдавливать сильно). При определении кислотности хлеба отбирают навеску его мякиша (25,0 ± 0,1 г) хлебобулочного изделия (хлеб ржаной, пшеничный, батон, булка), взвешенную на технических весах, переносят ее в коническую колбу, добавляют 50 мл дистиллированной воды и растирают стеклянной палочкой до однородной массы.

К полученной смеси приливают 250 мл воды, колбу закрывают пробкой, встряхивают 2 мин и выдерживают 10 мин. Встряхивание и отстаивание повторяют.

Верхний слой жидкости сливают и экстракт фильтруют через марлю в сухой химический стакан.

Анализ экстракта:

Пипеткой для титрования отбирают аликвоту в колбу объемом 20,00 мл, добавляют 2-3 капли раствора индикатора. Бюретку ополаскивают и заполняют титрованным раствором NaOH.

Предварительно выполняют ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по 1 мл, устанавливая точку эквивалентности по резкому изменению величины pH. Фиксируют появление розовой окраски, устойчивой в течение 1 мин. Измеряют объем титранта с точностью до 1 мл.

В тех же условиях выполняют точное титрование экстракта, добавляя титрант в области скачка pH по 0,1 мл. По полученным данным находят по ним объем NaOH, затраченный на титрование экстракта. Кислотность К (град) рассчитывают по формуле.

Примечание! *если на титрование тратиться менее 2 мл титранта с исходной концентрацией, то необходимо приготовить новый раствор с концентрацией в 5 раз меньше.*

Точное титрование экстракта повторяют не менее трех раз, приливая титрант вблизи точки эквивалентности по каплям. Измеряют объем титранта по бюретке с точностью до 0,05 мл.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность опытов, условия проведения титрования и пробоподготовки.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты титрования растворов

№ п/п	**Объем аликвоты V, мл**	**Эквивалентный объем титранта V, мл**
1		
….		
Среднее		

Рассчитать средний объем: $V_{ср(NaOH)} = \frac{V_1 + V_2 + \ldots + V_n}{n}$ (мл);

Рассчитать кислотность молочного продукта (К, °Т) по формуле:

$$K = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot V_Э \cdot 100}{1 \cdot V_A \cdot m},$$

где C_{NaOH} – концентрация титранта, моль/мл; V_{NaOH} – объем титранта, затраченный на титрование, мл; $V_Э$ – объем экстракта с учетом добавленной

воды для экстракции, мл; V_A – объем аликвоты, взятой для анализа, мл; m – масса навески хлебобулочного изделия, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г продукта; 1 –указывает, что кислотность рассчитывается в мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 г-экв/дм^3.

Результат анализа записывают с точностью до 0.5 град, причем доли до 0,25 град включительно отбрасывают: доли свыше 0.25 и до 0.75 град включительно приравнивают к 0.5 град: доли свыше 0,75 град приравнивают к 1,0 град.

Выводы:

Практическая работа № 29 Качественное определение нитрат- и нитрит – ионов в продуктах питания

Постановка задачи: определение содержания нитрат - ионов и нитрит - ионов в пищевых продуктах.

Теоретическая часть: соли азотной кислоты, нитраты, являются элементом питания растений и естественным компонентом пищевых продуктов растительного происхождения. Их высокая концентрация в почве абсолютно не токсична для растений, напротив, она способствует усиленному росту растений. Для людей нитраты не ядовиты, но в организме превращаются в нитриты. Чем выше содержание нитратов в убранном урожае, тем больше нитритов образуется в ходе хранения.

Кроме того, избыточные нитраты в организме участвуют в образовании более сложных соединений – нитрозоаминов, которые считаются канцерогенными веществами, способными вызывать опухоли (раковые заболевания). Кроме канцерогенных и токсических свойств, нитросоединения обладают мутагенными (воздействующими на генетический аппарат) и терагенными (способными вызывать различные уродства) свойствами.

В промышленных условиях определение нитратов производится с помощью экспресс анализов на специальных приборах, а также ионометрическим и фотометрическим методом.

Определить содержание нитратов в продуктах можно с помощью индикаторной бумаги. Конечно, ее точность невысока, но необходимые сведения индикаторы дают. Есть еще один способ. Овощи с очень большим содержанием нитратов имеют, как правило, неестественный вкус. Их неприятно жевать и глотать. Наиболее простым и эффективным, не требующим сложного материального и технического обеспечения методом определения нитратов является реакция с дифениламином, который в присутствии NO_3^- аниона образует синюю анилиновую окраску. По интенсивности посинения можно судить об относительном содержании нитратов в исследуемом объекте. Реакция с дифениламином дает положительный результат при наличии в растворе, как нитратов, так и нитритов. Метод основан на том, что в присутствии нитритов дифениламин окисляется и образуется хиноидная аммониевая соль дифенилбензидина, окрашивающая раствор в синий или темно синий цвет.

Анализ на нитриты с реактивом Грисса основан на образовании в присутствии этих ионов из первичных ароматических аминов интенсивно окрашенных азосоединений. Приготовление реактива Грисса из двух растворов: первый – растворить 0,5 г сульфаниловой кислоты при нагревании в 50 мл 30%-го раствора уксусной кислоты. Второй – прокипятить 0,4 г а-нафтиламина в 100 мл дистиллированной воды. К бесцветному раствору, слитому с сине-фиолетового осадка, прилить 6 мл 80%-го раствора уксусной кислоты. Перед применением оба раствора смешать в равных объемах.

Реакция на нитраты с лактатом этакридина (риванолом). Для ее проведения можно воспользоваться аптечным препаратом – риванолом. Метод удобен тем, что при всей простоте позволяет посредством качественной реакции выявить недопустимое превышение концентрации нитратов в продуктах питания. Если в результате реакции появляется бледно-розовая окраска, это означает, что уровень нитратов и нитритов выше допустимого.

Экспериментальная часть:

Оборудование: восковая бумага, водяная баня, пробирки, нитрат-тест (тест-система для экспресс-анализа содержания нитратов в продуктах питания и водных средах).

Реактивы: образцы нитратов и нитритов, 1%-ный раствор дифениламина, раствор серной кислоты, риванол, раствор соляной кислоты, физиологический раствор, антипирин, 1%-ный раствор дихромата калия, раствор гидроксида натрия, цинковая пыль, раствор аммиака, фенолфталеиновая бумага, 10%-ный раствор реактива Грисса, 12%-й раствор уксусной кислоты.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить исследование образцов на содержание нитрат ионов;
3. Провести обработку полученных результатов.
4. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Опыт 1. Индикаторный метод. Качественная реакция на нитраты с дифениламином. Отрезать у свежих растений части в виде толстых срезов: куски стеблей, черешков, плодов. Положить их на полоску восковой бумаги. Нанести несколько капель на различные части среза 1%-ного раствора дифениламина в серной кислоте, наблюдать окрашивание согласно таблице. При этом в случае малых концентраций нитратов в продукции и при отсутствии синей окраски может наступить порозовение ткани, вследствие ее обугливания от H_2SO_4 в реактиве дифениламина.

Таблица содержание нитратов в пищевых продуктах в зависимости от характера окраски

Баллы	Характер окраски	Содержание нитратов, мг/кг
6	Сок или срез окрашиваются быстро и интенсивно в иссиня-черный цвет. Окраска устойчива и не пропадает	3000
5	Сок или срез окрашиваются в темно-синий цвет. Окраска сохраняется некоторое время	3000
4	Сок или срез окрашиваются в синий цвет. Окраска наступает не сразу	1000
3	Окраска светло-синяя, исчезает через 2-3 минуты	500
2	Окраска быстро исчезает, окрашиваются главным образом проводящие пучки	250
1	Следы голубой, быстро исчезающей окраски	100
0	Нет ни голубой, ни синей окраски. На целых растениях возможно порозовение	0

Опыт 2. Риванольная реакция.

Качественная реакция на нитраты с риванолом. К 1-3 мл исследуемого раствора продуктового сока прибавляют 1-2 мл физиологического раствора и смешивают с 1-2 мл риванольного раствора (таблетку риванола растворяют при нагревании в 200 мл 8%-й соляной кислоты). Если появится бледно-розовая окраска, значит, уровень нитратов и нитритов недопустимо превышен.

Опыт 3. Антигрипиновая реакция.

Антипирин в присутствии 50 мг/л нитритов образует нитропроизводное, окрашенное в салатовый цвет. Если в растворе присутствуют следы дихромата калия, то чувствительность реакции сильно возрастает, и при содержании нитритов более 1,6 мг/л появляется розовая окраска.

Для проведения этого анализа 1-4 мл пищевого сока смешивают с 1-3 мл физиологического раствора (концентрация нитритов при таком разведении уменьшается вдвое), добавляют 1-3 мл раствора антипирина (1 таблетку антипирина растворяют в 50 мл 8%-й соляной кислоты) и быстро 2 капли 1%-го раствора дихромата калия. Смесь нагревают до появления признаков кипения. Если в течение 5 мин раствор становится бледно-розовым, то в нем содержится более 1,6 мг/л нитрит-ионов. В этом случае содержание нитрит-ионов превышает предельно допустимую концентрацию.

Опыт 4. Качественное определение нитратов и нитритов.

К 10 мл исследуемого раствора продуктового сока прилить 10–15 капель щелочи, добавить 25–50 мг цинковой пыли, полученную смесь нагреть. Нитраты восстанавливаются до аммиака, который обнаруживается по покраснению фенолфталеиновой бумаги, смоченной в дистиллированной воде и внесенной в пары исследуемого раствора.

Опыт 5. Определения нитритов с реактивом Грисса.

К 10 мл исследуемого раствора прибавить 1 мл раствора, состоящего из 10%-го раствора реактива Грисса в 12%-й уксусной кислоте, и нагреть до 70–80 °С на водяной бане. Появление розового окрашивания свидетельствует о наличии нитрит-ионов, по-явившуюся окраску сравнивают со шкалой таблицы.

Таблица ориентировочного содержание нитритов

Окрашивание при рассмотрении		
Сбоку	**Сверху**	**NO_2^-**
нет	нет	>0,003
нет	чрезвычайно слабо-розовое	0,003
едва заметно розовое	очень слабо розовое	0,007
очень слабо розовое	слабо-розовое	0,013
слабо-розовое	светло-розовое	0,050
светло розовое	розовое	0,100
розовое	сильно-розовое	0,200
сильно розовое	ярко-красное	0,500

Опыт 6. Определение нитратов с помощью нитрат-теста.

Определение содержания нитратов в овощах и фруктах с помощью нитрат-теста (тест-система для экспресс-анализа содержания нитратов в продуктах питания и водных средах). Провести данное исследование можно и в домашних условиях, так как нитрат-тест прост в применении: необходимо отрезать рабочий участок индикаторной полоски тест-системы «Нитрат-тест» (около 5х5 мм), смочить его соком плода, либо окунуть в сок и через 3 минуты сравнить окраску участка с образцами контрольной шкалы.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность опытов, условия проведения анализа на нитрат- и нитрит-ионы.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты качественного определения нитрат- и нитрит- ионов в продуктах питания

№ опыта	**Анализируемый продукт**	**Действие**	**Наблюдение**	**Предположение содержания ионов**
1.				

Выводы:

Практическая работа № 30 Определение массовой доли хлоридов в мясе и мясных продуктах

Постановка задачи: освоить методы определения и расчета массовой доли хлорида натрия в образце мяса или мясного изделия.

Теоретическая часть: среди веществ, специально добавляемых к мясным продуктам для улучшения вкусовых и технологических характеристик, особое место занимает поваренная соль. Содержание ее в различных продуктах регламентируется стандартами.

Аргентометрические методы по Фольгарду и по Мору являются стандартизованными и основаны на образовании труднорастворимых осадков хлористого серебра при взаимодействии иона хлора с ионом серебра:

$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$

$2\ AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow + 2\ KNO_3$

По методу Фольгарда избыток добавленного AgNOз оттитровывают роданидом калия или аммония в присутствии насыщенного раствора железоаммонийных квасцов.

Метод аргентометрического титрования (по Мору) основан на осаждении ионов хлора ионом серебра в нейтральной среде в присутствии индикатора хромата калия. Реакция протекает по следующему уравнению: $NaCl + AgNO_3 = AgCL + NaNO_3$.

В дальнейшем, когда все ионы хлора будут осаждены в виде хлорида серебра, хромат калия с избыточным количеством иона серебра образует хромат серебра, окрашенный в кирпично-красный цвет: $2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$.

При определении хлоридов по методу Мора готовят водную вытяжку без осаждения белков.

Для определения содержания хлоридов в пищевых продуктах используется также меркурометрический метод, в основе которого лежит реакция осаждения иона хлора ионом закисной ртути (меркуроионом) в присутствии бромфенолового синего или дифенилкарбазона: $2\ NaCl + Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow + 2\ NaNO_3$.

Сущность метода заключается в том, что растворы хлорид - ионов, реагируя с раствором нитрата ртути, дают светло-серый нерастворимый осадок хлорида ртути. В присутствии индикатора бромфенолового синего в точке эквивалентности происходит изменение цвета осадка со светло-серого на сиреневый или сине-фиолетовый в случае использования индикатора дифенилкарбазона.

Для выполнения лабораторной работы необходимо подготовить реактивы:

- Для метода Фольгарда

Реактив Карреза I. Раствор $K_4Fe(CN)_6$ массовой концентрацией 106 г/л.

Реактив Карреза II. 220 г $Zn(CH_3COO)_2$ растворяют в 30 мл CH_3COOH идоводят дистиллированной водой до объема 1000 мл.

- Для меркурометрического метода

Рабочий раствор. Раствор азотнокислой закисной ртути $Hg_2(NO_3)_2$, концентрацией (0,1 моль/л).

Раствор индикатора. 0,5 г дифенилкарбазона растворяют в 100 мл этилового спирта.

Экспериментальная часть:

Оборудование: мясорубка, нож, стеклянная банка с притертой пробкой, бумажный фильтр, пипетки, колбы мерные 250 мл конические, бюретки,баня водяная, конические колбы вместимостью 100-150 мл, воронки химические, термометр, стаканчики химические, цилиндры мерные 15-20 мл.

Реактивы: дистиллированная вода, раствор нитрата серебра, раствор азотной кислоты, раствор дихромата калия, реактив Карреза I (3-водный железистосинеродистый калий [$K_4Fe(CN)_6$ x $3H_20$] растворяют в воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят объем до метки водой), реактива Карреза II (2-водный уксуснокислый цинк [$Zn(CH_3COO)_2$ x $2H_20$] растворяют в воде и добавляют 30 мл ледяной уксусной кислоты, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят объем до метки водой), железоаммонийные квасцы, нитробензол или гептиловый спирт, раствор роданистого калия, раствор нитрата ртути.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить исследование образцов на содержание хлорид ионов;
3. Рассчитать массовую долю хлорид ионов по формуле;
3. Провести обработку полученных результатов.
4. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
5. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Подготовка проб для работы:

При подготовке к анализу пробы колбасных изделий освобождают от оболочки, а с соленого бекона и продуктов из свинины, выработанных в шкуре, снимают шкурку. Пробы два раза измельчают на мясорубке с диаметром отверстий решетки 3—4,5 мм и тщательно перемешивают.

Пробу сырокопченых колбас дважды измельчают на мясорубке с диаметром отверстий решетки 3—4,5 мм или нарезают острым ножом на круговые ломтики толщиной не более 1 мм, после чего их режут на полоски и рубят ножом так, чтобы размер частиц пробы не превышал 1 мм, затем тщательно перемешивают.

Пробы паштетов, студней и зельцев измельчают на мясорубке один раз и тщательно перемешивают. Измельченную пробу помещают в стеклянную банку с притертой пробкой и сохраняют на холоде до окончания испытаний.

При этом температура образца пробы не должна подниматься выше 25 ^{0}C. При использовании мясорубки пробу продукта пропускают через нее дважды. Подготовленную пробу помещают в воздухонепроницаемую емкость, закрывают и хранят, не допуская порчи. Анализ образца проводят по возможности быстрее, не позднее 24 ч после измельчения.

Проверка на отсутствие галогенов. Пробу на отсутствие галогенов проверяют следующим образом: к 100 мл воды добавляют 1 мл азотнокислого серебра ($AgN0_3$) молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 и 5 мл азотной кислоты ($HN0_3$) молярной концентрации 4 моль/дм^3. Допускается только легкое помутнение.

Примечание! Вода, используемая для приготовления реактивов, должна быть дистиллированной и не должна содержать галогенов.

Анализ экстракта:

Опыт 1. Определения хлористого натрия аргентометрическим титрованием по методу Мора.

К 5 г измельченной пробы в химическом стакане с погрешностью ±0,01 г добавляют 100 мл дистиллированной воды. Через 40 мин настаивания (при периодическом перемешивании стеклянной палочкой) водную вытяжку фильтруют через бумажный фильтр.

5—10 мл фильтрата пипеткой переносят в коническую колбу и титруют из бюретки 0,05 моль/дм^3 раствором азотнокислого серебра в присутствии 0,5 мл раствора хромовокислого калия до появления оранжевого окрашивания.

Навеску полукопченых, варено-копчепых, копченых колбас, соленого бекона, продуктов из свинины, баранины и говядины (сырокопченых, копчено-вареных, копчено-запеченных, запеченных к жареных) нагревают в стакане на водяной бане до 40°С, выдерживают при этой температуре в течение 45 мин (при периодическом перемешивании стеклянной палочкой) и фильтруют через бумажный фильтр.

После охлаждения до комнатной температуры 5—10 мл фильтрата титруют 0,05 моль/дм^3 раствором азотнокислого серебра в присутствии 0,5 мл раствора хромовокислого калия до оранжевого окрашивания.

Опыт 2. Определения хлорид ионов по методу Фольгарда.

От подготовленной пробы отбирают около 10 г испытуемой пробы, взвешенной с точностью до третьего десятичного знака. Пробу количественно переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл и проводят удаление белковых веществ:

Удаление белковых веществ

В колбу с навеской добавляют 100 мл горячей воды и нагревают в течение 15 минут на кипящей водяной бане, периодически встряхивая, и оставляют при комнатной температуре для охлаждения. Затем добавляют последовательно 2 мл Реактива Карреза I и 2 мл Реактива Карреза II.

1. Приготовление раствора Реактива Карреза I: 106 г 3-водного железистосинеродистого калия [$K_4Fe(CN)_6$ x $3H_20$] растворяют в воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят объем до метки водой.

2. Приготовление раствора Реактива Карреза II: 220 г 2-водного уксуснокислого цинка [$Zn(CH_3COO)_2$ x $2H_20$] растворяют в воде и добавляют 30 мл ледяной уксусной кислоты, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят объем до метки водой.

Колбу с содержимым тщательно взбалтывают после каждого прибавления и выдерживают в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем содержимое колбы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл и доводят объем до метки водой. Тщательно перемешивают и фильтруют через складчатый бумажный фильтр.

В коническую колбу пипеткой переносят 20 мл фильтрата, добавляют мерным цилиндром 5 мл разбавленной азотной кислоты и в качестве индикатора 1 мл железоаммонийных квасцов.

В ту же коническую колбу пипеткой вносят 20 мл раствора азотнокислого серебра, добавляют мерным цилиндром 3 мл нитробензола или гептилового спирта и тщательно перемешивают. Энергично встряхивают до коагуляции осадка.

Содержимое колбы титруют раствором роданистого калия до появления стойкого розового окрашивания. Измеряют объем раствора роданистого калия, израсходованного на титрование, и результат записывают в виде числа, кратного 0,05 мл. Проводят два единичных определения в одинаковых условиях.

Опыт 3. Меркуриметрический метод определения содержания поваренной соли.

При проведении анализа берут 10 мл водного экстракта, приготовленного без осаждения белков (метод Мора), помещают в коническую колбу вместимостью 100-150 мл, добавляют из бюретки 1 мл рабочего раствора, проводят взбалтывание, добавляют 1-2 капли индикатора и титруют рабочим раствором $Hg_2(NO_3)_2$ (0,1 моль/л). При титровании зеленоватосиняя или зеленоватая окраска изменяется от светло-серой до сиреневой.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность опытов, условия проведения титрования и пробоподготовки.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты титрования растворов

№ п/п	**Навеска образца, г**	**Объем аликвоты V, мл**	**Эквивалентный объем титранта V, мл**	**Массовая доля хлорида натрия, %**
1				
….				
Среднее				

Расчет содержания хлорид ионов по методу Мора, формула:

$$W_{Cl} = \frac{0{,}0029 \times K \times V_1 \times 100}{V_2 \times m_0}$$

где V_1 - количество мл раствора азотнокислого серебра, пошедшее на титрование; К - коэффициент нормальности раствора азотнокислого серебра (0,1 н); 0,0029 – количество поваренной соли, эквивалентное 7 мл 0,05 н р-ра азотнокислого серебра, г; m_0 - навеска исследуемого вещества, г; или объем вытяжки, приготовленный из навески исследуемого продукта, мл; V_2 - объем вытяжки, взятой для титрования, мл.

Расчет содержания хлорид ионов по методу Фольгарда, формула:

$$W_{Cl} = 0{,}05844(V_2 - V_1) \cdot \frac{200}{20} \cdot \frac{100}{m} \cdot c = 58{,}44 \cdot \frac{V_2 - V_1}{m} \cdot c$$

где V_1 — объем раствора роданистого калия, израсходованный на титрование, мл; V_2 — объем раствора роданистого калия, израсходованный на контрольное титрование, мл; С — концентрация раствора роданистого калия, моль/дм ^{3}; m — масса навески, г.

Вычисления проводят до второго десятичного знака и записывают в виде числа, кратного 0,05 %.

Расчет содержания хлорид ионов по меркуриметрическому методу, формула:

$X = 100 * V * C * M * V_0 / (1000 * m * V_3)$,

где V - объем раствора $Hg_2(NO_3)_2$, мл; С - молярные концентрации раствора $Hg_2(NO_3)_2$, моль/л; М - молярная масса NaC1, равная 58,45 г/моль; V_0 - общий объем вытяжки, мл; m - масса навески, г; V_3 - объем фильтрата, взятый для титрования, мл.

Выводы:

Практическая работа № 31 Йодометрическое определение содержания аскорбиновой кислоты в фруктовых соках

Постановка задачи: провести исследование пищевых продуктов химическим методом обратного йодометрического титрования с целью количественного определения витамина С.

Теоретическая часть: качественные реакции на аскорбиновую кислоту основаны на ее способности легко вступать в окислительно-восстановительные реакции.

У аскорбиновой кислоты есть свойство, которого нет у всех остальных кислот: быстрая реакция с йодом. Поэтому используют количественное определение содержания витамина С в продуктах питания йодометрическим методом, реакция выражена уравнениями: $C_6H_8O_6 + I_2 = C_6H_6O_6 + 2HI$ и $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2I^-$.

Одна молекула аскорбиновой кислоты - $C_6H_8O_6$ реагирует с одной молекулой йода – I_2.

К достоинствам метода йодометрии можно отнести следующие: большая точность по сравнению с другими методами окислительно-восстановительного титрования. Растворы йода окрашены и титрование можно проводить без индикатора. Жёлтая окраска ионов I_2 при отсутствии других окрашенных продуктов отчетливо видна при очень малой концентрации.

Но есть и недостатки, вызывающие ошибки при выполнении йодометрических определений: потери йода из-за его летучести. Поэтому титрование проводят на холоде и по возможности быстро. Раствор хранят под притертой пробкой и при необходимости можно оставить его на некоторое время. В процессе хранения стандартные растворы йода и тиосульфата изменяют свой титр. Окисление ионов йода кислородом воздуха в кислой среде. Йодометрическое титрование нельзя проводить в щелочной среде вследствие диспропорционирования йода.

Фиксируют конечную точку титрования в методе йодометрии с помощью специфического индикатора – крахмала, который образует с йодом комплексно-адсорбционное соединение синего цвета.

Экспериментальная часть:

Оборудование: ледяная баня, посуда стеклянная (колбы с притертыми пробками вместимостью 250 мл, бюретка вместимостью 25 мл, пипетка Мора вместимостью 50 и 20 мл, градуированная пипетка вместимостью 5 мл).

Реактивы: дистиллированная вода, анализируемые растворы, 5%-ная йодная настойка, раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, аскорбиновая кислота, раствор крахмала $[(C_6H_{10}O_5)_x]$ = 1%, раствор серной кислоты, фруктовый сок, раствора йода, раствор тиосульфата натрия.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить исследование образцов на содержание аскорбиново кислоты;
3. Рассчитать содержание аскорбиновой кислоты в анализируемом образце;
3. Провести обработку полученных результатов.
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Подготовка титра для работы:

Для приготовления титранта 25 мл 5%-ной йодной настойки, растворить в колбе на 1 л и довели водой до метки. Должен получиться 0,125% раствор йода. Необходимо проверить титр йода по тиосульфату. Приготовленный титрант йода титруют раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ до появления жёлто-соломенного цвета раствора. Для окисления 1 моля аскорбиновой кислоты (М = 176 г/моль) требуется 1 моль йода (М = 254 г/моль). Следовательно, 1 мл полученного 0,125%-го раствора окисляет около 0,88 мг аскорбиновой кислоты.

Приготовление раствора крахмала: к 1 гр крахмала добавить немного воды, перемешать до образования суспензии, которую медленно вылить в 200 мл кипящей воды (при активном перемешивании). Охладить.

Анализ образца:

В коническую колбу с притертой пробкой, объемом 250 мл помещают 50 мл^3 фруктового сока. С помощью пипетки добавляют 4 мл раствора серной кислоты. Раствор в колбе перемешивают и добавляют 20 мл раствора йода. Колбу закрывают пробкой и оставляют в темноте на 3-5 мин. Затем избыток йода титруют раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтого цвета, добавляют 2-3 капли крахмала и титруют до исчезновения синей окраски раствора. Титрование проводят на ледяной бане.

За результат анализа принимают среднее арифметическое трех параллельных определений.

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность опытов, условия проведения титрования и пробоподготовки.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты титрования растворов

Расчетные величины	**Значения**
Молярная концентрация эквивалентов раствора йода, моль/л	$C[(1/2)I_2]=$
Молярная концентрация эквивалентов раствора $Na_2S_2O_3$, моль/л	$C[(1/2)\ Na_2S_2O_3] =$
Объем раствора йода прилитый к анализируемому соку, мл	$V_1 =$
Объем $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование, мл	$V_2 =$
Объем фруктового сока, взятый для анализа, мл	$V_0 =$
Масса аскорбиновой кислоты в фруктовом соке, г	M =

Расчет содержание аскорбиновой кислоты в 100 мл фруктового сока вычисляют по формуле, г:

$$m = \frac{[C(\tfrac{1}{2})I_2] \cdot V_1 - C[(\tfrac{1}{2})Na_2S_2O_3] \cdot V_2] \cdot M[(\tfrac{1}{2})C_6H_8O_6]}{1000} \cdot \frac{100}{V_0}$$

где $C[(1/2)\ I_2]$ – молярная концентрация эквивалента раствора йода, моль/л; V_1 - объем раствора йода прилитый к анализируемому соку, мл; $C[(1/2)\ Na_2S_2O_3]$ - молярная концентрация эквивалентов раствора тиосульфата натрия, моль/л; V_2 - объем $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование, мл; $M[(1/2)\ C_6H_8O_6]$ - молярная масса эквивалента аскорбиновой кислоты, г/моль; $M[(1/2)\ C_6H_8O_6] = 88$ г/моль; V_0 - объем фруктового сока, взятый для анализа, мл.

Выводы:

Практическая работа № 32 Перманганатометрическое определение содержания железа в продуктах питания

Постановка задачи: приготовить титрованный раствор марганцовокислого калия и определить содержание железа в растворе.

Теоретическая часть: основными функциями железа, как микроэлемента в организме являются стимулирование иммунитета в ответ на инфекцию, регулирование роста и нормального развития ребенка, поддержка работы щитовидной железы и другие. Железо играет важнейшую роль в образовании крови и ее циркуляции.

Продукты животного происхождения, содержащие железо, называются – гемовые. Продукты с Fe растительного происхождения – негемовые.

Перманганатометрическое титрование – метод анализа, в котором титрантом служит раствор перманганата калия. В процессе титрования анализируемого раствора малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается. Однако после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля раствора перманганата окрашивает титруемую жидкость в

розовый цвет. Индикатором в данном случае является перманганат калия. Поэтому обычно посторонние индикаторы не добавляют.

Перманганат калия проявляет окислительные свойства и в кислой, и в щелочной (или нейтральной) среде. При титровании кислых растворов Mn (VII) входящий в состав $KmnO_4$ восстанавливается до бесцветных катионов Mn^{2+}: $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$. При титровании в щелочной или нейтральной среде Mn (VII) восстанавливается только до Mn (IV): $MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} = MnO_2 + 4OH^-$ или $MnO_4^- + 8OH^- = 2MnO(OH)_2 + 2H_2O$.

Рабочий раствор $KMnO_4$ нельзя готовить путем взятия точной навески и растворения ее в определенном объеме воды. Обычно берут приблизительную навеску $KMnO_4$ и приготовленный раствор стандартизируют. Наиболее удобны как установочные вещества щавелевая кислота и ее соли. Способ определения основан на окислении щавелевой кислоты перманганат ионом в кислой среде: 5HOOC-COOH + 2KMnO4 + 3H2SO4 = 2MnSO4 + 10CO2↑ + K2SO4 + 8 H2O.

Для уменьшения погрешности определения в титруемый раствор перед началом титрования добавляют "защитную смесь" Рейнгарда − Циммермана. Серная кислота нужна для повышения кислотности. Фосфорная кислота связывает в бесцветный комплекс ионы Fe^{3+}, придающие раствору желтую окраску и затрудняющие наблюдение избытка перманганата в конце титрования. Ионы Mn^{2+} устраняют образование промежуточных соединений, участвующих в окислении хлорид-ионов.(II).

Экспериментальная часть:

Оборудование: штатив, весы аналитические, разновес, бюретка 25 мл, пипетка 20 мл, колбы мерные 200 – 250 мл, склянка 1 л, воронки Шотта, фильтровальная бумага, песчаная баня.

Реактивы: вода дистиллированная, калий марганцовокислый, натрий щавелевокислый, кислота серная концентрированная и 20%-ный раствор, кислота фосфорная, кислота щавелевая, смесь Рейнгарда-Циммермана, кислота соляная концентрированная, гранулы цинка.

Методика эксперимента:

1. Подготовить рабочее место: подготовить образцы к анализу, реагенты, необходимые для работы, материалы, набор химической посуды;
2. Выполнить исследование образцов на содержание ионов железа в пищевых продуктах;
3. Рассчитать содержание количество железа в анализируемом образце;
4. Провести обработку полученных результатов.
5. Все расчеты и результаты представить в виде таблицы.
6. Сделать вывод о соответствии полученных результатов.

Подготовка титра для работы:

Сначала готовят раствор KMnO4, концентрация которого приблизительно равна необходимой концентрации. Навеску берут несколько больше расчетной, так как $KMnO_4$ является сильным окислителем и изменяет свою концентрацию в присутствии различных восстановителей.

3,25 г $KMnO_4$ растворяют в воде, доводят объем до 1 л. Приготовленный раствор перманганата калия выдерживают 7-10 дней в темном месте для того,

чтобы прошли все окислительно-восстановительные процессы с примесями, содержащимися в воде.

Для быстрого приготовления раствора $KMnO_4$ доводят раствор до кипения и продолжают нагревать при температуре близкой к точке кипения еще 1 час. Затем раствор фильтруют через воронку Шотта. Только после этого концентрация раствора становится постоянной и его можно стандартизировать по щавелевой кислоте.

Следует избегать соприкосновения раствора $KMnO_4$ с резиновыми трубками или пробками, при титровании необходимо пользоваться бюретками со стеклянными кранами.

Смесь Рейнгарда-Циммермана готовят следующим образом: 60 г сульфата марганца (II) растворяют в 500 мл воды, прибавляют 132 мл концентрированной H_3PO_4 и 140 мл концентрированной H_2SO_4 и доводят объем раствора до 1 л.

Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте:

Хорошо вымытую бюретку с краном промойте раствором перманганата калия и подготовьте к титрованию.

Ополосните пипетку раствором щавелевой кислоты и перенесите 10,00 мл его в коническую колбу.

Прибавьте 8 – 10 мл 2 н. серной кислоты, нагрейте до 70 – 80°С (не допуская кипения) и горячий раствор титруйте перманганатом калия.

Примечание! *Не следует нагревать раствор до кипения, так как это приводит к частичному разложению щавелевой кислоты:* $H_2C_2O_4 \rightarrow H_2O + CO + CO_2$.

В процессе титрования раствор перманганата калия приливайте медленно, по каплям, при непрерывном взбалтывании жидкости. Каждую следующую каплю добавляйте лишь после того, как обесцветилась предыдущая. Для лучшего определения окраски подложите под колбу лист белой бумаги. Первоначально обесцвечивание перманганата будет происходить медленно, но затем по мере образования сульфата марганца, играющего роль катализатора, оно ускорится. Титрование прекратите в точке эквивалентности, когда избыточная капля перманганата сообщит раствору бледную розовую окраску, не исчезающую в течение 1 – 2 мин. Объемы раствора перманганата калия отсчитывайте по верхнему краю мениска. Оттитруйте еще две пробы по той же методике. Результаты параллельных определений не должны отличаться более чем на 0,5 мл.

Анализ образца:

Опыт 1. Определение железа (II).

Раствор или навеску анализируемого вещества поместите в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавьте 50 мл 2 н раствора серной кислоты и водой доведите объем содержимого колбы до метки, тщательно перемешайте раствор.

Аликвотную часть 20 мл или 25 мл полученного раствора пипеткой Мора осторожно перенесите в коническую колбу для титрования, добавьте 5 мл смеси Рейнгарда-Циммермана, 100 мл воды и при интенсивном перемешивании медленно оттитруйте раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски устойчивой в течение 1 мин.

Повторите титрование несколько раз сходящихся результатов, из сходящихся отсчетов возьмите среднее значение. Вычислите содержания железа (II) в анализируемом растворе или навеске исследуемого вещества.

Опыт 2. Определение общего железа.

Аликвотную часть анализируемого раствора объемом 10 мл, отмеренного пипеткой, внесите в коническую колбу вместимостью 200 мл, добавьте 5 мл концентрированной соляной кислоты и 3-4 гранулы металлического цинка.

Закройте колбу маленькой воронкой, нагрейте смесь на песчаной бане (реакция не должна идти слишком бурно) до обесцвечивания раствора и полного растворения цинка.

Раствор охладите водой под краном, добавьте 5 мл смеси Рейнгарда-Циммермана, 100 мл воды и при интенсивном перемешивании медленно оттитруйте раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски устойчивой в течение 1 мин.

Вычислите содержание общего железа в анализируемом растворе.

По разности полученных результатов определите содержание в навеске железа (III) и железа (II).

Обработка результатов:

При выполнении практической работы следует соблюдать последовательность опытов, условия проведения титрования и пробоподготовки.

Полученные результаты записывают в виде таблицы.

Таблица: результаты титрования растворов

Определяемое вещество	**Титрант**	**C (⅕ $KMnO_4$ титранта), моль/л**	**Объем титранта, мл**	**Определяемое вещество**		
Fe^{2+}				концентрация моль/л	масса, г	массовая доля, %
Fe^{3+}						

Рассчитайте среднее значение объема титранта, пошедшего на стандартизацию раствора перманганата калия по щавелевой кислоте:

$$V_{ср} = \frac{V_1 + V_2 + \ldots + V_n}{n} \text{ (мл);}$$

Вычислите концентрацию раствора перманганата калия пошедшего на стандартизацию по формуле:

$C(1/5\ KMnO_4)=$	$C(1/2\ H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O){\cdot}V(H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O)$
$V(KMnO_4)$	

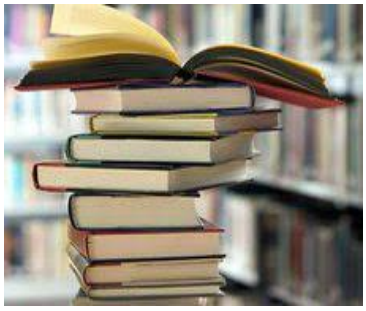
где $C(1/5\ KMnO_4)$ - концентрация $KMnO_4$, моль/л; $V(H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O)$ - объем раствора щавелевой кислоты, взятый для титрования, мл; $C(1/2\ H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O)$ - концентрация щавелевой кислоты, моль/л.

Рассчитать массу железа в анализируемом образце по формуле:

$m_{Fe} = c(1/5\ KMnO_4)* M_{Fe}* V(KMnO_4) / 1000$, г

где $c(1/5\ KMnO_4)$ - молярная концентрация эквивалента рабочего раствора перманганата калия, М; M_{Fe} – молярная масса эквивалента определяемого вещества - железа; $V(KMnO_4)$- объем рабочего раствора перманганата калия, пошедший на титрование пробы железа, мл.

Выводы:



Список литературы

1. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие для студентов, обучающихся по специальности «Химия» – Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. – 95с.
2. Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии. – М. : Изд-во «Академия», 2002. – 288 с.
3. Идентификация органических соединений: Пер. с англ./Р. Шрайнер, Р. Фьюизон, Д. Кертин, Т. Моррил. – М.:Мир, 1983. – 704 с.
4. Назарова Т.С., Грабецкий А.А., Лаврова В.Н. Химический эксперимент в школе — М.: Просвещение, 1987. — 240 с.
5. Практикум по общей химии : учебное пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка, В. А. Попков, А. В. Бабков, О. В. Нестерова. — Москва: Издательство Юрайт, 2019. — 248 с.
6. Практикум по общей химии с элементами биоорганической химии : практикум / О. В. Нестерова, И. Н. Аверцева, Д. А. Доброхотов [и др.] ; под ред. В. А. Попкова. - Москва : Лаборатория знаний, 2020. – 256 с.
7. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений /Под ред. О.Ф. Гинзбурга. – М.: Высшая школа, 1989. – 318 с.
8. Рево А.Я. Практикум по органической химии. Качественные микрохимические реакции. – М.: Высшая школа, 1971. – 208 с.
9. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: Пособие для вузов / Н.Н. Артемьева, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян и др.; Под ред. Н.А. Тюкавкиной. − 2-е изд., перераб. и доп. −М.: Дрофа, 2002. − 384 с.
10. Рягин С.Н. Лабораторный практикум «Идентификация органических соединений». 10 класс: Учеб.-практическое пособие для учащихся профильных классов и модульных групп. – Омск: ООИПКРО, 2005. – 61 с.
11. Рягин С.Н. Основы естественно-научного познания: Учебное пособие для учащихся старших классов. – Омск: ООИПКРО, 2005. – 134 с.
12. Рягин С.Н., Атавина О.В. Практикум по органической химии. Ч. 1 : Теоретические основы органической химии; Углеводороды ; Моно- и полифункциональные органические соединения: учеб. пособие для студентов курса очной формы обучения по спец. «Фармация» — Омск: Изд-во ОмГМА, 2010. – 238 с.

13. Смолина Т. А. Практические работы по органической химии: Малый практикум: учеб. пособие для студ. пед. ин-тов, обучающихся по спец. "Химия с доп. спец. биология" и "Биология с доп. спец. химия" / Т. А. Смолина, Н. В. Васильева, Н. Б. Куплетская - 2-е изд., испр. и доп. - М. : Просвещение, 1986. – 303 с.

14. Травень В. Ф., Щекотихин А. Е. Практикум по органической химии. – М.: Изд-во "Лаборатория знаний", 2020. – 571 с.

15. Черных В.П. и др. Общий практикум по органической химии: Учеб. Пособие для вузов/В.П. Черных, И.С. Гриценко, М.О. Лозинский, З.И. Коваленко: Под общ. ред. В.П. Черных. – Х.: Изд-во НФАУ «Золотые страницы», 2002. – 592 с.

16. Чертков И.Н., Жуков П.Н. Химический эксперимент с малыми количествами реактивов. – М.: Просвещение, 1989. – 190 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Химическая лаборатория – место проведения научно-исследовательской работы

Химическая лаборатория – специализированное помещение, предназначенное для проведения научно-исследовательской работы в области химии.

Основные операции в химической лаборатории проводят на **химическом столе**, покрытом кислотоустойчивым пластиком или плиткой и снабженном подводом воды, газа и электроэнергии (рис. 1.).

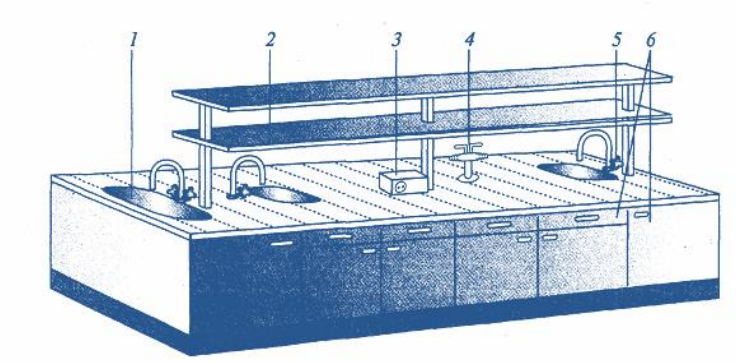


Рис. 1. Стол химический: 1— раковина; 2 — полка; *3* — электрическая розетка; *4* — газовый кран; 5 — водопроводный кран; 6— ящики для посуды

Химические лаборатории оборудованы **шкафами (тягами) с приточно-вытяжной вентиляцией**, в которых проводят работы с вредными веществами, а также с легковоспламеняющимися

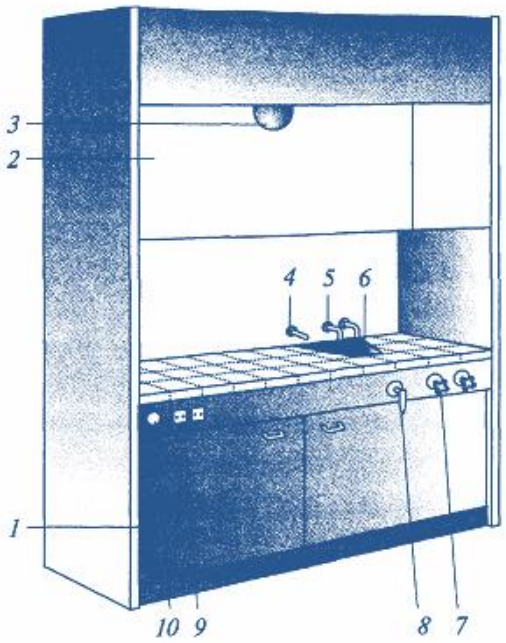


Рис. 2. Вытяжной шкаф: 1 — ящик для агрессивных и пахучих веществ; *2*— поднимающаяся передняя стенка; *3*— светильник; 4—подводка газа; 5— подводка воды; 6 — раковина; 7— вентиль водопроводного крана; *8*— газовый кран; 9 — электрическая розетка; 10 — выключатель вентилятора

Работа в лаборатории связана с постоянным применением **реактивов**. Работающие в лаборатории должны знать основные свойства применяемых ими реактивов, особенно степень их токсичности. Все химические реактивы хранятся в специально предназначенных для этого местах (в металлических шкафах, песке и т.д.) в плотно закрытых склянках с этикетками. *Взрывчатые, самовоспламеняющиеся, особо токсичные вещества и их смеси хранить в больших объемах в лаборатории запрещено!*

На этикетках можно встретить следующие обозначения – специальные знаки-символы, указывающие на виды опасных и вредных факторов (рис. 3)

воздействия: взрывоопасные, горючие, токсичные (ядовитые), едкие (разъедающие кожу, ткани, мебель и т.д.), радиоактивные.

Рис. 3. Знаки-символы, указывающие на виды опасных и вредных факторов

Для растворов, приготовленных в лаборатории, является обязательным *правило – указывать на этикетках концентрации и даты приготовления раствора*.

Для проведения предварительных опытов и качественных проб часто используют **пробирки.** Они бывают различного диаметра и длины. Помимо обычных имеются пробирки специального назначения; градуированные, центрифужные (из толстостенного стекла), пробирки для микро- и полумикроанализа (рис.4, *а — г).*

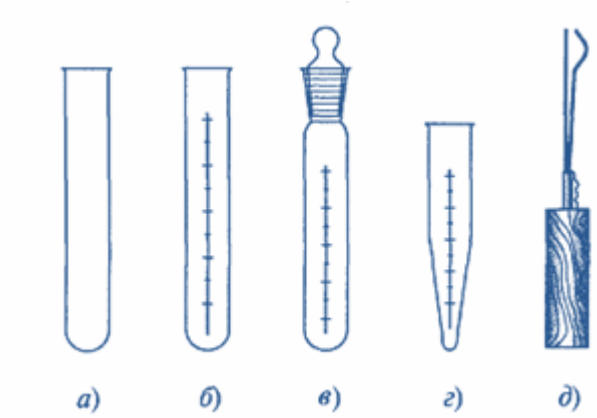


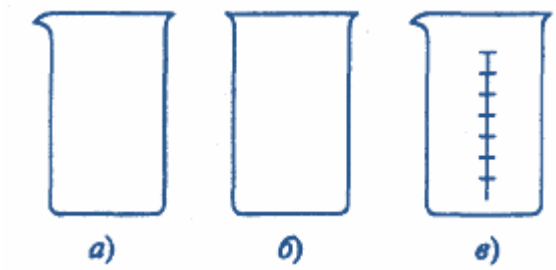
Рис. 4. Пробирки: *а*— химическая (обычная); *б*— градуированная: е— градуированная с пришлифованной пробкой; *г* — центрифужная коническая; *д* — пробиркодержатель;

Для фиксации пробирок используют штативы из нержавеющей стали, сплавов алюминия или пластмассы.

Наливаемая в пробирку жидкость не должна занимать более трети ее объема. Содержимое пробирки нельзя перемешивать, закрывая ее отверстие пальцем.

При нагревании пробирку медленно вращают во избежание бурного вскипания и выплескивания содержимого. При длительном нагревании ее целесообразно держать не в руке, а в пробирке-держателе в наклонном положении (рис. 5, *д, е).* Градуированные и центрифужные пробирки нельзя нагревать на открытом пламени, так как толстостенная центрифужная пробирка при этом почти наверняка лопнет, а у градуированной пробирки в результате нагревания потеряется точность измерения.

Вспомогательные работы преимущественно с водными растворами и редко — с органическими растворителями обычно проводят в **химических стаканах**.



В них также проводят химические реакции при температурах не выше 100 °С при условии, что реакционная смесь не требует защиты от доступа воздуха и влаги.

Рис. 5. Стаканы: *а* — с носиком; *б*— без носика; *в* — градуированный

В лаборатории органической химии используются различные **колбы. Плоскодонные колбы** предназначены в основном для сбора и хранения жидкостей, а также проведения простых химических реакций, преимущественно не связанных с нагреванием. Они бывают круглыми и коническими (колбы Эрленмейера) (рис. 6, *а, б).* Вместимость плоскодонных колб колеблется от 10 мл до нескольких литров. Плоскодонные колбы, как и стаканы, можно нагревать только на асбестовой сетке.

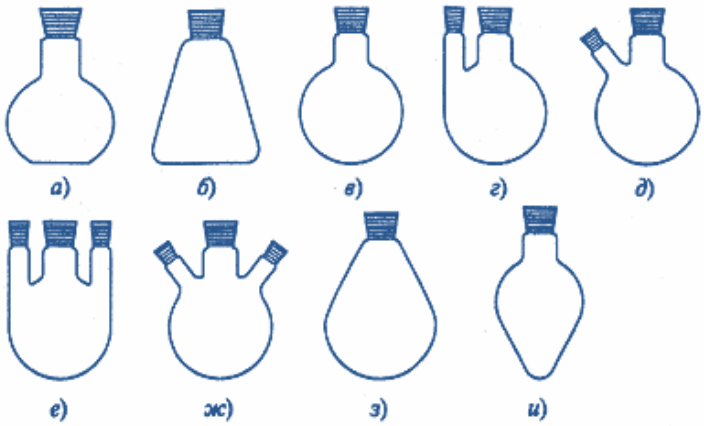


Рис. 6. Колбы: *а* — плоскодонная; *б*— коническая Эрленмейера; *в* — круглодонная; *г, д* —двухгорлые; *е, ж* — трехгорлые; з — грушевидная; *и* — яйцевидная

Круглодонные колбы используют для проведения реакций при повышенной температуре и работы в вакууме. Они подразделяются на широко- и узкогорлые, длинно- и короткогорлые. Колбы могут быть не только одногорлыми, но и двух-, трех- и четырехгорлыми. Разновидностью круглодонных колб являются яйцевидные и грушевидные колбы (рис. 6, *в — и).* Грушевидные колбы удобны для работ, связанных с нагреванием: их широкое дно прогревается более равномерно. Яйцевидные колбы пригодны для концентрирования в них растворов: концентрат собирается в небольшом объеме внизу колбы.

Круглодонные колбы, снабженные отводной трубкой, называют **колбами Вюрца** (рис. 7). Они предназначены для перегонки жидкости под атмосферным давлением. Круглодонные колбы с боковым вертикальным ответвлением, имеющим отводную трубку, называются **колбами Клайзена** и используются для перегонки при пониженном давлении. Применяется при перегонке и **колба Фаворского** — круглодонная колба с дефлегматором и отводной трубкой.

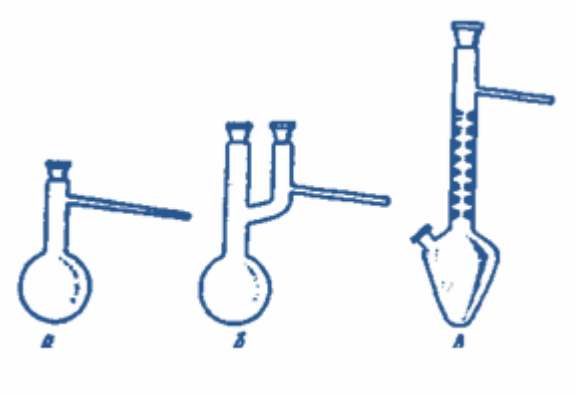


Рис. 7. Колбы для перегонки: а — колба Вюрца; *б* — колба Клайзена; *в* — колба Фаворского *(с дефлегматром)*

Для измерения объема жидкости используют **мерную посуду** (рис 8).

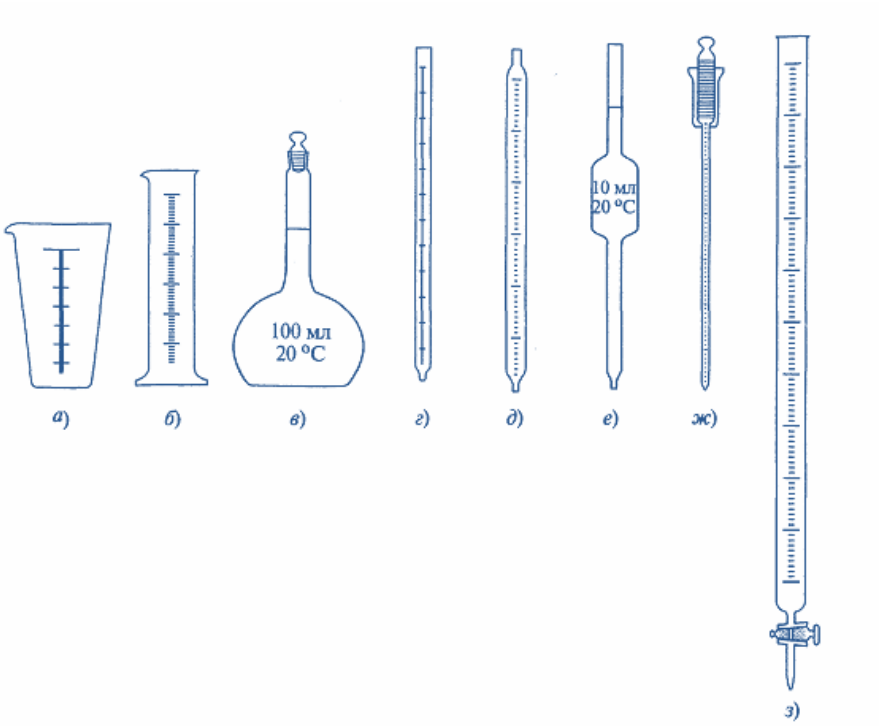


Рис. 8 Мерная посуда: а — мензурка; *б*— мерный цилиндр; в — мерная колба; *г, д*— градуированные пипетки; *е*— пипетка Мора; *ж* — пипетка с поршнем; з — бюретка

Мензурки (рис. 8, а) представляют собой расширяющиеся кверху конические стаканы с нанесенными делениями, их вместимость иногда превышает 500 мл. **Мерные цилиндры**(рис. 8, *б)* бывают различной вместимости (от 5 мл до 2 л). Для работы с летучими жидкостями используют цилиндры с пришлифованными пробками. Цилиндры и мензурки служат для грубого отмеривания жидкостей. **Мерные колбы (**рис. 8, *в)* используют для отмеривания фиксированных объемов жидкостей. Их вместимость колеблется от 10 мл до 2л.

Пипетки применяют для точного отмеривания небольших объемов жидкостей. Градуированные пипетки (рис. 8, *г, д)* бывают двух типов: «на наполнение» (нулевая отметка вверху) и «на выливание» (верхняя отметка указывает максимальный объем). Реже применяют пипетки Мора (рис. 8, е), рассчитанные на отмеривание строго определенного объема, величина которого указана на расширении пипетки. Они пригодны для серийных анализов. Засасывать органические и агрессивные жидкости в пипетку ртом категорически запрещается. Для наполнения пипеток используют резиновые баллоны (обычно медицинские груши, у которых срезают кончик под диаметр пипетки), наиболее эффективно использовать медицинские шприцы, соединяемые с пипеткой с помощью резинового шланга. Очень удобны пипетки с поршнем (рис. 8, ж), у которых шприц и пипетка спаяны между собой. Они особенно подходят для работы с агрессивными веществами. В последнее время промышленностью

выпускаются автоматические пипетки с фиксированным или переменным объемом набираемой жидкости, принцип действия которых такой же, как и у пипетки с поршнем.

Бюретки (рис. 8, з) можно рассматривать как пипетки с краном; они используются для титрования.

В лаборатории используют конические, делительные и капельные **воронки.**

Конические воронки из стекла предназначены для переливания жидкостей из одного сосуда в другой или фильтрования; для сыпучих тел используют воронки с широким носиком.

Делительные воронки (рис. 9, а, *б)* применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и проведения экстракции. Делительная воронка представляет собой емкость цилиндрической или яйцевидной формы, в нижней части которой имеется отводная трубка с краном. Отводная трубка бывает обычно короткой, а кран располагается примерно посередине нее, что позволяет достаточно четко разделить две несмешивающиеся фазы. Горло воронки всегда закрывают пришлифованной пробкой. Вместимость делительных воронок от 50 мл до 2—3 л.

Капельные воронки (рис. 9, в, г) служат для регулируемого (непрерывного или периодического) прибавления жидкости к реакционной смеси в ходе проведения реакции. Они похожи на делительные воронки, но их различное назначение обусловливает некоторые конструктивные особенности. У капельных воронок отводная трубка обычно длиннее, чем у делительных, а кран располагается под самым резервуаром. Их максимальный объем не превышает 500 мл.

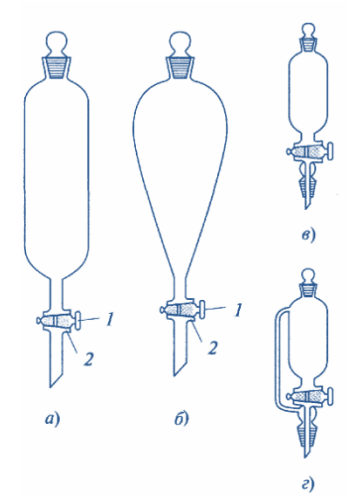


Рис. 9. Воронки: *а, б*— делительные *(1* — керн, *2* — муфта); *в* — капельная; *г* — капельная с трубкой для выравнивания давления

Для конденсации паров жидкости предназначены **холодильники** (рис. 10). Они бывают прямые и обратные. Если сконденсированные пары надо возвращать в зону реакции, применяют обратные (восходящие) холодильники. При перегонке используют прямые (нисходящие) холодильники.

Воздушные холодильники (прямые и обратные) представляют собой достаточно длинную стеклянную трубку (рис. 10, а). С

помощью воздушных холодильников эффективно конденсируются пары жидкостей, кипящих выше 140 °С.

Водяные холодильники имеют охлаждающую «рубашку», заполненную водой. Их используют для конденсации паров низкокипящих жидкостей.

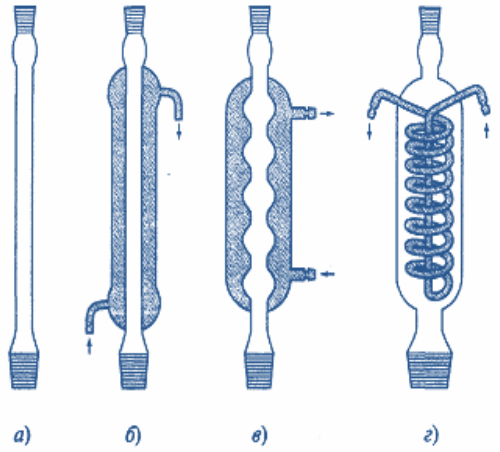


Рис. 10. Холодильники: *а* — воздушный; *б* — Либиха; в — шариковый; *г* — с охлаждающей спиралью (Димрота)

Наиболее распространенный водяной холодильник — холодильник Либиха, применяемый чаще как прямой, но иногда и как обратный (рис. 10, б). Более полная конденсация паров достигается в обратных водяных холодильниках с увеличенной поверхностью контакта между парами и охлаждающей водой. К таким холодильникам относятся шариковый холодильник и холодильник Димрота с внутренним водяным охлаждением (рис. 10, в, г).

Вода в водяные холодильники подается через нижний тубус, в противном случае она не заполнит охлаждающую «рубашку».

Дефлегматоры применяют для более тщательной фракционной перегонки веществ. В верхнее отверстие дефлегматора вставляют термометр, а отводную трубку соединяют с нисходящим холодильником (рис. 11).

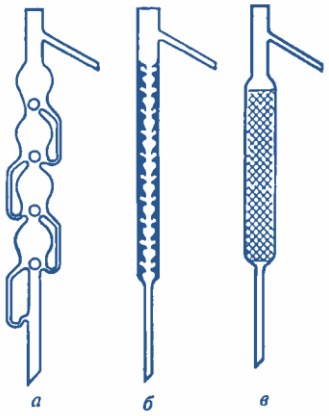


Рис. 11. Дефлегматоры: а, б – шариковые; б – елочный; в – с насадкой.

Хлоркальциевые трубки (рис.12) применяют для защиты реакционной смеси от попадания в нее нежелательных примесей из воздуха (паров воды, оксида углерода IV), а так же от попадания в окружающую среду вредных веществ, образующихся в ходе химической реакции.

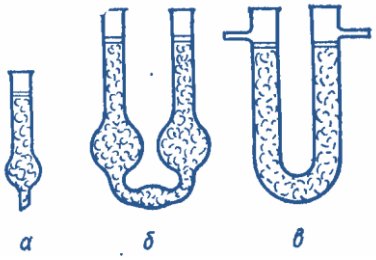
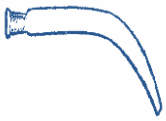


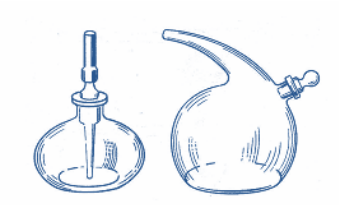
Рис. 12 Хлоркальциевые трубки: а- простые, б, в-U-образные



Алонж (рис. 13**)** применяют для отвода дистиллята во время перегонки. Он крепится к холодильнику при помощи пробки.

Рис. 13 Алонж

Стеклянные трубки разных диаметров применяют для соединения отдельных частей прибора.



Капельницы (рис. 14) разной формы используют для хранения и дозирования индикаторов и растворов некоторых веществ.

Рис. 14 Капельницы

Бюксы (рис.15) разной ёмкости используют для хранения или для взвешивания твёрдых веществ. Их изготавливают с внешним и внутренним шлифом.

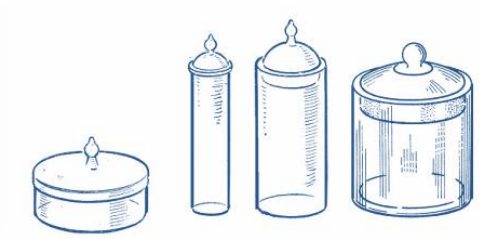


Рис. 15 Бюксы

Толстое стекло используют для изготовления **специальных стеклянных приборов и приспособлений** (рис. 16), таких как: *аппарат Киппа 1* — для получения устойчивого тока газа в течение длительного времени; *газометр 2* — для сбора и хранения газа; *эксикатор 3* — для высушивания веществ при комнатной температуре с использованием различных осушительных средств; *кристаллизатор 4*— для охлаждения растворов и при сборе газов под водой; *колбы Бунзена 5* — в качестве приемных колб для фильтрата при фильтровании под пониженным давлением; *химические склянки, бутыли* и т.д.

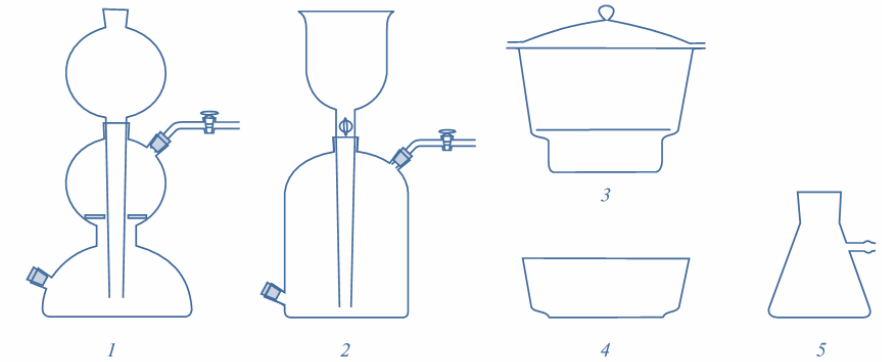


Рис. 16. Стеклянные лабораторные приборы: *1* — аппарат Киппа; *2* — газометр; *3* — эксикатор; *4* — кристаллизатор; 5 — колба Бунзена

Промывные склянки применяются для осушки, очистки или улавливания некоторых газов. Наиболее часто используют склянки Тищенко и Дрекселя (рис.

17). Обычно они содержат серную кислоту или концентрированный раствор щелочи.

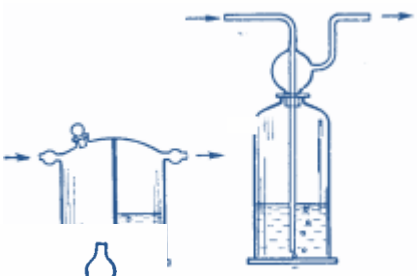
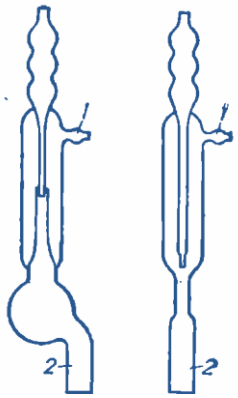


Рис. 17 Промывные склянки: *а* — склянка Тищенко; *б*— склянка Дрекселя



Для создания обычного вакуума применяют **водоструйные вакуум-насосы** (рис 18). Действие их основано на том, что давление жидкости, протекающей по трубе, при уменьшении диаметра уменьшается, но скорость движения струи возрастает. Вода из водопровода протекает через конически суживающуюся трубку, из сопла которой она поступает в другую, расположенную ниже, трубку и выливается наружу. В сужении первой трубки свободная струя воды также сужается, поэтому здесь преобладает очень высокая скорость и небольшое давление. При этом воздух захватывается струей и выводится наружу

Рис. 18. Водоструйные насосы: 1 — патрубок для присоединения к ловушке; 2—патрубок для спуска воды в раковину.

Фарфоровая посуда имеет ряд преимуществ перед стеклянной: она более прочная, не боится сильного нагревания, в нее можно наливать горячие жидкости и т.д. Недостатком является то, что данная посуда тяжела, непрозрачна и значительно дороже стеклянной. К фарфоровой посуде относят *тигли, выпарительные чашки, ступки, кружки, стаканы* и т. д. (рис. 19). Чашки и тигли используют для выпаривания жидкостей и прокаливания твердых веществ.

Рис.19 Фарфоровая посуда: а- стакан; б- чашка для выпаривания; в – тигель; г- ступка с пестиком; д- фарфоровые ложки и шпатели

Конструкция лабораторных установок определяется условиями проведения реакции, свойствами исходных и конечных продуктов. Отдельные части лабораторных установок соединяют при помощи шлифов или резиновых пробок и шлангов.

Под словом «шлиф» понимают равномерно отшлифованную поверхность. Две притертые друг к другу отшлифованные поверхности представляют собой «соединение на шлифах». Использование шлифов позволяет собирать приборы с большей герметичностью. Существует несколько основных типов шлифованных соединений, отличающихся по форме (конические, сферические, цилиндрические). Наиболее распространенными являются конические шлифы

(рис. 20). Шлифованный снаружи конус носит название «керн», а соответствующая ему шлифованная изнутри коническая трубка – «муфта».

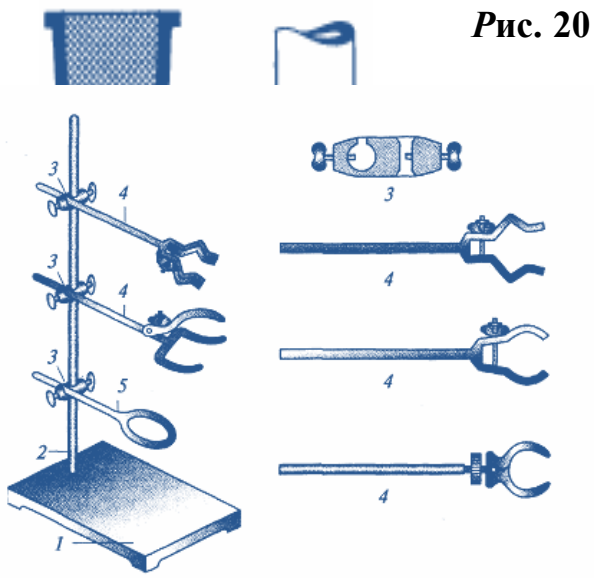


***Рис.* 20** Нормальный конусный шлиф: а – муфта; б – керн.

Лабораторный штатив (рис. 21) представляет собой стальной стержень, укрепленный на стальной подставке. Штативы служат для закрепления на них всякого рода приборов с помощью держателей (лапок), колец, муфт различной величины. Лапки бывают различных форм и размеров; они служат для закрепления бюреток, холодильников, делительных воронок, колб различного диаметра и другого оборудования на штативы. Кольца служат для помещения на нужной высоте колб, стаканов и других приборов.

Рис. 21. Лабораторный штатив с принадлежностями: *1* — основание; *2* — стержень; *3* — муфта; *4* — лапки; 5 — кольцо

Для того чтобы лапки и зажимы могли прочно опираться на муфты, последние нужно закреплять открытой частью вверх. Следует обратить внимание на то, чтобы на лапках и зажимах были надеты резиновые прокладки. При сборке стеклянного оборудования в металлических лапках, следует соблюдать аккуратность и осторожность, для того чтобы избежать несчастного случая. Для закрепления на штативе фарфоровых чашек используют кольца различного диаметра.

В качестве **вспомогательного оборудования при нагревании** (рис 22) в лаборатории используются и такие предметы, как асбестовая сетка (служит для более равномерного нагревания), треугольник с керамическими вставками, и многое другое.

Рис. 22. Вспомогательное лабораторное оборудование

Перемешивание осуществляется с помощью **мешалок** различных форм (рис. 23). Для перемешивания в открытых сосудах пользуются мешалками, согнутыми из стеклянной палочки. Они удобны тем, что им можно придать

требуемую форму в соответствии с формой и размером сосуда. Для перемешивания в узкогорлых сосудах используют мешалки с двумя кольцами, лопастные, якорные или проволочные. Широкое применение получили магнитные мешалки. С их помощью осуществляют перемешивание в герметически закрытых сосудах. Содержимое колбы перемешивается заплавленным в стекло или пластмассу железным стержнем. Вращение стержня обеспечивается магнитом, насаженным на вал электромотора.

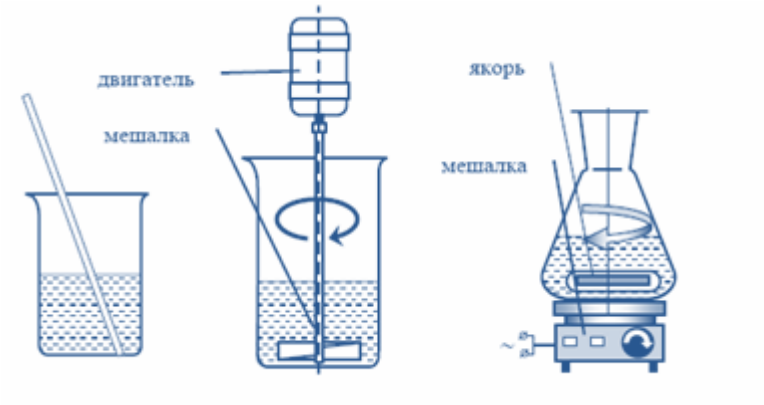


Рис. 23. Мешалки различных конструкций

В лаборатории для нагревания используют спиртовки, газовые горелки, электронагревательные приборы, различные нагревательные бани (рис.24). Выбор нагревательного прибора проводится с учетом свойств растворителя и реагирующих веществ, а также температуры, при которой должна проводиться реакция. **Спиртовка** – служит для нагревания веществ до 300^0С на короткий период времени, как правило, для проведения качественных реакций. **Газовые горелки** – используются для нагрева сосудов; температура пламени от 500 до 1500^0С. **Колбонагреватель** – применяется для нагревания колб до 250^0С. **Бани для нагревания** обеспечивают равномерное и безопасное нагревание, предохраняют реакционную смесь от перегрева, препятствуют возникновению пожаров (например, при повреждении стеклянной посуды). Бани бывают водяные, песчаные, воздушные и масляные. Теплопроводящей средой в них служат, соответственно, вода, песок, воздух и масла. Выбор этих бань определяется свойствами нагреваемого вещества или реакционной смеси, а также температурой, необходимой для их нагревания. Так, водяные бани применяют при нагревании веществ до 100 °С (их желательно заполнять дистиллированной водой); для нагрева до более высокой температуры используют другие виды бань (максимальная температура, достигаемая при нагревании на электрической воздушной бане, приблизительно 250 °С, на песчаной — не выше 400, на масляной — до 150 °С).

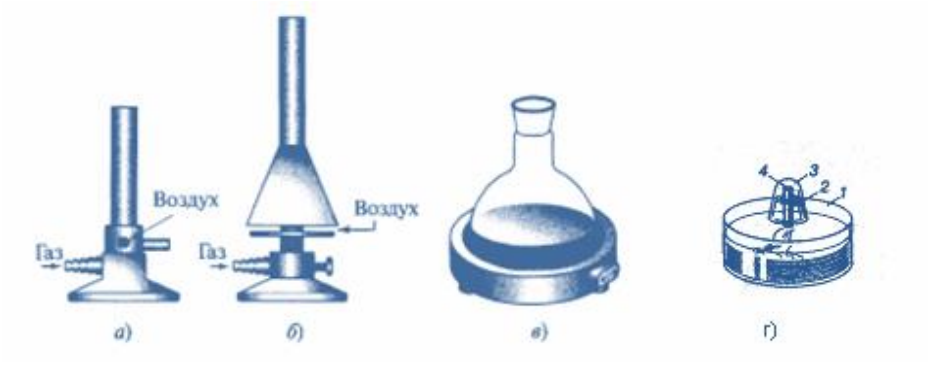


Рис. 24 Нагревательные приборы: а — горелка Бунзена; б — горелка Теклю; в — колбонагреватель; г – спиртовка (1- резервуар; 2- диск; 3- колпачек; 4- фитиль)

Барометры используют для определения атмосферного давления.

Для измерения температуры в пределах от 35 до 350° применяют **ртутные термометры**. Температуру от 350 до 600° можно измерять при помощи **ртутных термометров, заполненных азотом** (газонаполненные термометры). Для измерения температуры от —35 до —60° применяют **термометры, наполненные подкрашенным спиртом**, а в пределах до —180°. термометры, наполненные пентаном. Высокие температуры измеряют **термопарами**.

Для быстрого определения плотности растворов используют– ареометры (рис. 25). Ареометр представляет собой изготовленный в виде поплавка стеклянный сосуд со шкалой, градуированный в единицах плотности (кг/м^3).

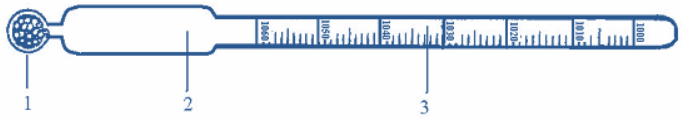


Рис. 25 Ареометр: 1 – шарик со свинцовой дробью; 2 – стеклянная ампула; 3 – шкала

Для определения массы используют электронные **технохимические весы**. Технохимические весы позволяют взвешивать с погрешностью до ±0,01 г.