

ORGANICKÁ CHEMIE – CVIČENÍ: NÁVODY LABORATORNÍCH PRACÍ

1. ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTEK

a) Důkaz organické látky

Na spalovací lžičku položíme krystalek cukru a vložíme ho do plamene kahanu. Látka zuhelnatí a při dalším zahřívání shoří. Pro srovnání provedeme pokus s krystalkem kuchyňské soli. Výsledky diskutujeme.

Na malou porcelánovou lžičku dáme několik krystalků cukru a přilijeme několik kapek koncentrované kyseliny sírové. Pozorujeme jak cukr postupně hnědne, černá až úplně zuhelnatí. Pro srovnání provedeme pokus s krystalkem kuchyňské soli. Výsledky diskutujeme.

b) Důkaz uhlíku a vodíku

Do zkumavky nasypeme oxid měďný asi do výšky 1 cm. Přidáme několik krystalků glukosy (0,1 g) a směs dobře promícháme. Do horní části zkumavky vložíme malý, tenký kousek vaty, na který nasypeme tenkou vrstvu bezvodého síranu měďnatého. Zkumavku uzavřeme zátkou s otvorem, kterým prochází zahnutá skleněná trubička na odvod plynu a uchytkujeme ji vodorovně ke stojanu. Trubičku zavedeme do druhé zkumavky, do níž jsme nalili asi 5 ml čerstvě připravené barytové vody. Konec trubičky musí být do barytové vody ponořen. CuO s glukosou opatrně zahřejeme. Pozorujeme, výsledky zapíšeme rovnicemi a vysvětlíme.

c) Důkaz dusíku a síry – Lassaignova zkouška

Do pečlivě vysušené zkumavky dáme cca 0,2 g močoviny (thiomočoviny) a vložíme kousek kovového sodíku velikosti asi zrnka hrachu, který jsme předtím osušili mezi listy filtračního papíru. **NASAĎTE SI OCHRANŇ ŠTÍT!** Zkumavku upevníme do držáku a zahříváme mírným plamenem od shora dolů, po roztavení sodíku silným plamenem až do ukončení prudké reakce. Ještě žhavý konec zkumavky ponoříme do předem připravené porcelánové misky s destilovanou vodou. Zkumavka praskne a její obsah se ve vodě mícháním rozpustí. Roztok odfiltrujeme od střeptů. Filtrát rozdělíme na dvě části – s první provedeme důkaz dusíku, s druhou důkaz síry.

Důkaz dusíku – K 1 ml filtrovaného roztoku přidáme několik zrníček síranu železnatého a roztok povaříme. Sůl se rozpustí a vysráží se hydroxid železnatý. Jestliže látka obsahuje síru, tvoří se sraženina černého sulfidu. Roztok ochladíme tekoucí vodou na laboratorní teplotu a přikapáváme kyselinu solnou střední koncentrace až do kyselé reakce. Jestliže látka obsahuje dusík vysráží se berlínská modř (popř. vzniká jen modrozelené zbarvení), což lze zejména lehce poznat, když vneseme několik kapek dobře promíchaného roztoku na filtrační papír. Jestliže látka obsahuje síru, může být důkaz dusíku ztížen. Opakujeme pak tavení s dvojnásobným množstvím sodíku a zkoušku na dusík provedeme s větším množstvím síranu železnatého. Zapište rovnice a vysvětlete.

Důkaz síry – 1-2 ml roztoku okyselíme kyselinou octovou a přidáme několik kapek octanu olovnatého. Černá sraženina je důkazem síry. Citlivější důkaz je smísením 0,5 ml s 2 kapkami vodného roztoku nitroprusidu sodného. Za přítomnosti síry vzniká fialové zbarvení. Zapište rovnice a vysvětlete.

d) Důkaz halogenů – Do zkumavky dáme kapku chloroformu a přidáme 5 kapek absolutního ethanolu a malý kousek (asi jako větší špendlíková hlavička) kovového sodíku. Když ustane vývoj vodíku, přidáme několik kapek vody, aby se rozpustila bílá sraženina chloridu sodného. Přitom je třeba si uvědomit, že zbytek ethoxidu sodného se rozkládá za vzniku hydroxidu sodného. Protože nelze provést důkaz přítomnosti chloridových iontů, je třeba roztok okyselit kapkou koncentrované kyseliny dusičné. Potom přidáme kapku roztoku dusičnanu stříbrného. Okamžitě se vyloučí bílá, na světle šednoucí, nerozpustná sraženina chloridu stříbrného. (Upozornění: K reakci je nutné použít jednu kapku chloroformu, protože jeho větší množství je na škodu citlivosti reakce. Při nedodržení postupu reakce zůstane nadbytečný chloroform nerozložený a s přidanou vodou vytvoří bělavou emulzi, která maskuje tvorbu chloridu stříbrného). Reakce zapište rovnicemi a vysvětlete.

Beilsteinova zkouška – Měděný drát ponoříme do koncentrované kyseliny dusičné a vyžijeme důkladně v plameni tak, aby se již plamen nebarvil. Po ochlazení jej ponoříme do chloroformu a smočený konec vneseme do nesvítivého plamene kahanu. Okamžitě se objeví zelené zbarvení plamene. Vysvětlete.

2. TVORBA ACETYLIDU STŘÍBRNÉHO

Pokus provádějte v digestoři!

Acetylen se od ethylenu liší hlavně tím, že jeho vodíkové atomy mají kyselý charakter. Acetylen je kyselejší než amoniak a méně kyselý než voda. Soli acetyleny s těžkými kovy mají vlastnosti třaskavin. Acetylid stříbrný Ag_2C_2 je bílý prášek, má výjimečně vysoké záporného slučovacího tepla ($-364,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Teplota vzduchu je $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Praktické použití tato látka nemá.

Chemikálie: karbid vápníku - CaC_2

dusičnan stříbrný - 2% vodný roztok AgNO_3

amoniak - 10% vodný roztok NH_4OH

kyselina chlorovodíková - zředěná 1 : 1 HCl

Provedení: Do suché zkumavky s bočním odvodem, upevněné svísele do stojanu, dáme 3 - 4 g karbidu vápníku a pevně uzavřeme zátkou se zasunutou dělicí nálevkou s vodou. Vodu po kapkách přidáváme ke karbidu. Vznikající acetylen budeme zavádět do zkumavky s amoniakálním roztokem hydroxidu stříbrného, který připravíme přikapáváním amoniaku k roztoku dusičnanu stříbrného až do úplného rozpuštění vzniklé sraženiny. Téměř okamžitě vzniká černá sraženina acetylidu stříbrného. Vzniklou sraženinu odfiltrujeme. Na špachtli nanese trochu sraženiny a **opatrně** zahříváme. Jak látka vysychá, zpočátku slabě potřaskává a potom následuje hlasitý, ale nebezpečný výbuch.

Upozornění: Pokud vložíme příliš vlhký acetylid přímo do plamene kahanu dojde během vysušování k jeho rozkladu a výbuch nenastane.

Na rozdíl od acetylidů alkalických kovů a acetylidů kovů alkalických zemin, se acetylidy stříbra a mědi nerozkládají vodou, ale lze je lehce rozložit působením kyselin za vzniku acetyleny. Proto, aby nedošlo k nehodě, je nutné tyto látky po provedeném pokusu rozložit zředěnou kyselinou chlorovodíkovou!

3. AMINOLÝZA 1-CHLOR-2,4-DINITROBENZENU

K 20 ml ethanolu přidáme 0,0075 mol 1-chlor-2,4-dinitrobenzenu a 0,015 mol anilinu. Reakční směs refluxujeme na vodní lázni. Po 15 minutách refluxování přerušíme, reakční směs ochladíme ledem a vykrystalovaný produkt odsajeme. Rekrystalizaci provedeme z ethanolu s přidavkem aktivního uhlí. O čistotě produktu se přesvědčíme chromatografií na tenké vrstvě TLC. Stanovíme výtěžek a změříme teplotu tání.

1. Mechanismus nukleofilní substituce na aromatickém systému.
2. Co je to retenční faktor (R_F)?
3. Zvolte amin, kterým byste reakci urychlili a naopak zpomalili. Produkty pojmenujte.
4. Popište metodiku rekrystalizace.

4. KYSELINA ACETYLSALICYLOVÁ

V baňce o objemu 100 ml se smísí 10 g kyseliny salicylové s 19 ml anhydridu kyseliny octové a dobře se protřepe. Do reakční směsi se potom přidá 15 kapek koncentrované kyseliny sírové a směs se zahřívá na $35 \text{ }^\circ\text{C}$, až se obsah baňky rozpustí. Potom se teplota zvýší na $45 \text{ }^\circ\text{C}$ a reakční směs se promíchává tak dlouho, dokud se nevyloučí krystaly produktu. Vyloučené krystaly se vymyjí z baňky 200 ml destilované vody do kádinky. Vodná suspenze se zahřeje k varu, ochlazením se z roztoku vyloučí krystaly kyseliny acetylsalicylové, které se odsají, promyjí důkladně studenou vodou a překrystalují ze zředěného ethanolu (1 : 1). Změříme teplotu tání a stanovíme výtěžek.

1. Proč se surový produkt zahřívá s vodou?
2. Jaké praktické využití má kyselina acetylsalicylová?

5. ETHYL-ACETÁT

Do baňky o objemu 100 ml nalijeme 6 ml ethanolu a 6 ml koncentrované kyseliny sírové. Směs ponoříme do olejové lázně, sestavíme destilační aparaturu, kde v otvoru pro teploměr bude nainstalována dělicí nálevka tak, aby zasahovala těsně pod hladinu v baňce. Vyhřejeme olejovou lázeň na $140 \text{ }^\circ\text{C}$ (po celou dobu reakce udržujeme teplotu v rozmezí $135\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$). Pak z dělicí nálevky jednorázově přidáme 5 ml esterifikační směsi složené z 0,9 mol ethanolu a 1 mol kyseliny octové.

Zbytek esterifikační směsi přidáváme tak rychle, jak rychle destiluje ester do předlohy. Po ochlazení ester promyjeme 15% roztokem uhličitanu sodného, tak dlouho, dokud se uvolňuje oxid uhličitý; poté promyjeme zneutralizovanou směs 10 ml přefiltrovaného nasyceného roztoku chloridu vápenatého, vysušíme bezvodým chloridem vápenatým a frakčně předestilujeme z aparatury NZ 14. Změříme index lomu a stanovíme výtěžek u všech frakcí.

1. Napište mechanismus esterifikace.
2. Jaký je význam kyselina sírové pro průběh reakce?
3. Proč se ester promývá uhličitanem sodným?
4. Proč se ester promývá chloridem vápenatým?
5. Jaký je princip sušení chloridem vápenatým, jaké jiné sušidlo by jste mohli použít a proč?
6. Jaký je princip frakční destilace?