

OKRUH 1

Analýza organických látek + uhlovodíky

Analýza organických látek

Důkaz organické látky

Na rozdíl od anorganických sloučenin, jsou organické sloučeniny v naprosté většině méně odolné proti chemickým a fyzikálním zásahům. Působením teploty vyšší než 350 °C nebo i působením koncentrované kyseliny sírové zuhelnatí. Na tomto principu je založena první, jednoduchá orientační zkouška na organickou sloučeninu.

Chemikálie: sacharosa - $C_{12}H_{22}O_{11}$
krystalický chlorid sodný - NaCl

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

Na malou porcelánovou misku dáme několik krystalků cukru a přilejeme několik kapek koncentrované kyseliny sírové. Pozorujeme jak cukr postupně hnědne, černá až úplně zuhelnatí. Pro srovnání provedeme stejný pokus s krystalky kuchyňské soli.

Důkaz uhlíku a vodíku

Metody obvyklé kvalitativní analýzy anorganických iontových sloučenin se nehodí pro důkaz prvků v organických sloučeninách. Proto je třeba nejprve převést prvky tvořící organickou sloučeninu na anorganické sloučeniny, které jsou dále dokazovány obvyklou cestou. Tomuto procesu se říká "**mineralizace organických sloučenin**". Takto je například uhlík převeden na oxid uhličitý, vodík na vodu, dusík na kyanid sodný nebo draselný, síra na alkalický sulfid.

Chemikálie: glukosa - $C_6H_{12}O_6$
oxid měďnatý - CuO
bezvodý síran měďnatý - $CuSO_4$
barytová voda - nasycený roztok $Ba(OH)_2$ ve vodě

Provedení: Do zkumavky A (obr. 1) nasypeme CuO 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. Trubičku zavedeme do druhé zkumavky, do níž jsme nalili asi 5 ml **čerstvě připravené** barytové vody. Konec trubičky musí být do barytové vody ponořen. Zkumavku A mírně zahřejeme :

Důkaz dusíku -Lassaignova zkouška, důkaz síry

Pokus provádějte v digestoři!

Obecnou metodou pro důkaz dusíku v organické látce je tzv. Lassaignova zkouška (čti laséřova). Organicky vázaný dusík je tavením se sodíkem převeden na kyanid sodný, který je dále dokazován.. Obecnou metodou pro důkaz síry v organické látce je její tavení s kovovým sodíkem, stejně jako při důkazu dusíku. Přitom vzniká z organicky vázané síry a sodíku sulfid sodný, který je dále dokazován.

Chemikálie: thiomocovina - $(NH_2)_2CS$,
kovový sodík - Na
síran železnatý - 10% vodný roztok $FeSO_4$
chlorid železitý - 10% vodný roztok $FeCl_3$
kyselina chlorovodíková - 10% HCl
ethanol - 96% C_2H_5OH
nitroprussid sodný - 0,5% vodný roztok $Na_2[Fe(CN)_5]NO$
octan olovnatý - 0,5% vodný roztok $(CH_3COO)_2Pb$
kyselina octová - koncentrovaná CH_3COOH

Provedení: Do pečlivě vysušené zkumavky dáme asi 0,2 g močoviny nebo jiné organické látky obsahující dusík a vložíme kousek kovového sodíku velikosti asi zrnka hrachu, který jsme předtím osušili mezi listy filtračního papíru. **NASAĎTE SI OCHRANNÝ 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 střepů.

Filtrát rozdělíme na dvě části. S první částí provedeme důkaz dusíku, s druhou důkaz síry.

Důkaz dusíku

Obsahuje-li vzorek síru, odstraníme ji převedením na sulfid. K zalkalizovanému filtrátu přikapáváme roztok síranu železnatého, až se přestane tvořit černá sraženina sulfidu železnatého, ale vzniká jen

hydroxid železnatý. Sraženinu odfiltrujeme a provedeme důkaz stejným způsobem jako v nepřítomnosti síry.

Pokud vzorek neobsahuje síru, přidáme k části filtrátu několik kapek 10% roztoku FeSO_4 a zahřejeme, potom přidáme několik kapek 10% roztoku FeCl_3 a opět krátce zahřejeme, nakonec roztok okyselíme zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Vznik modré sraženiny berlínské modří je důkazem přítomnosti dusíku.

Důkaz síry

Roztok nanese na dvě hodinová sklíčka.

Sklíčko A k roztoku přidáme 4 kapky roztoku octanu olovnatého a 2 kapky kyseliny octové.

Vzniká černá sraženina sulfidu olovnatého.

Sklíčko B k roztoku přidáme 2 kapky čerstvě připraveného roztoku nitroprussidu sodného.

Vzniká fialové zbarvení roztoku.

Důkaz lze provést i následujícím způsobem. Kapku filtrátu nanese na roh kousku filtračního papíru o rozměrech cca 3 x 3 cm tak, že roh smočíme ve filtrátu. Asi 3 - 4 mm od vlhké hranice naneseného filtrátu kápneme několik kapek činidla. Na hranici, kde se roztoky spojí, vzniká reakcí s octanem olovnatým černé zbarvení a s nitroprussidem sodným fialové.

Důkaz halogenů + Beilsteinova zkouška

Známou reakci na přítomnost halogenidového iontu pomocí dusičnanu stříbrného nelze v naprosté většině případů pro důkaz halogenů vázaných v organické látce použít. Výjimku tvoří halogenderiváty allylového nebo benzylového typu. Je proto potřeba nejdříve převést organicky vázaný halogen (vázaný pevnou kovalentní vazbou) na halogen vázaný vazbou iontovou ve formě halogenidu. Univerzální způsob, kterým lze toho dosáhnout, je odredukování halogenu z molekuly organické látky pomocí vodíku "ve stavu zrodu", který získáme například reakcí sodíku s bezvodým ethanolem. Přitom vzniká atomární vodík, který z molekuly organické látky odštěpuje halogen ve formě halogenovodíku. Ten ihned reaguje se vzniklým ethoxidem sodným za vzniku halogenidu sodného. Vzniklý halogenid pak už snadno dokážeme reakcí s dusičnanem stříbrným, kdy vzniká nerozpustná sraženina halogenidu stříbrného (AgCl - bílá, AgBr - nažloutlá, AgI - žlutá), citlivá na světlo (účinkem světla šedne až černá). Dalším způsobem, jak lze halogeny vázané v organické sloučenině dokázat je tzv. Beilsteinova zkouška.

Chemikálie: chloroform. - CHCl_3

ethanol - absolutní $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

kovový sodík - Na

dusičnan stříbrný - 2% vodný roztok AgNO_3

koncentrovaná kyselina dusičná - HNO_3

měděný drát - Cu

Provedení:

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 v alkalickém prostředí, 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 pouze jednu kapku chloroformu, protože jeho větší množství je na škodu citlivosti této reakce. Při nedodržení postupu zůstane nadbytečný chloroform nerozložený a s přidanou vodou vytvoří stabilní bělavou emulzi, která maskuje tvorbu chloridu stříbrného.

Beilsteinova zkouška

Měděný drát ponoříme do koncentrované kyseliny dusičné a vyžeháme 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.

Nasycené uhlovodíky -alkany

Příprava methanu z octanu sodného a jeho vlastnosti

Reakce solí karboxylových kyselin se silnou zásadou je obecnou metodou pro přípravu uhlovodíků. Uhlovodíky, které při této reakci vznikají, obsahují v molekule o jeden atom uhlíku méně než sůl původní karboxylové kyseliny.

Chemikálie: octan sodný - bezvodý CH_3COONa

hydroxid sodný - NaOH

oxid vápenatý - CaO
bromová voda
manganistan draselný - vodný roztok KMnO₄
kyselina chlorovodíková - 10% roztok HCl

Provedení: Bezvodý octan sodný připravíme zahříváním krystalického octanu sodného v kovovém kelímku za stálého míchání skleněnou tyčinkou. Krátkým zahřátím se sůl rozpustí v uvolněné krystalové vodě. Při dalším zahřívání, po odpaření vody, směs ztuhne. Látku znovu roztavíme zvýšením teploty a necháme zchladnout v exikátoru.

Rozetřený hydroxid sodný smícháme v suché třecí misce s vychlazenou taveninou octanu sodného v poměru 2 : 1 a malým množstvím oxidu vápenatého. Vše důkladně rozetřeme. Rozetřenou a promíchanou směs dáme do suché zkumavky. Zkumavku uzavřeme zátkou s odvodnou trubičkou, upevníme vodorovně do držáku a zahříváme. Vznikající methan zavádíme nejprve do zkumavky s vodným roztokem manganistanu draselného a znovu pozorujeme změny, potom zkumavku vyměníme za zkumavku s vodným roztokem manganistanu draselného a znovu pozorujeme změny zbarvení roztoků. Přesvědčíme se, že methan s těmito látkami nereaguje. Vznikající methan zapálíme u ústí odvodné trubičky pomocí hořící špejle. Je nutné počkat, až vznikající methan vytěsni zbylý vzduch ze zkumavky (tj. až není ve zkumavce přítomná třaskavá směs methanu se vzduchem). Při zapalování si **NASAĎTE OCHRANNÝ ŠTÍT!**

Po ochlazení vlijeme do zkumavky několik kapek 10% kyseliny chlorovodíkové. Přitom dochází k uvolnění oxidu uhličitého, který se projevuje šuměním.

Nenasycené uhlovodíky - alkeny

Získání ethylenu z ethanolu

Jednou z často užívaných metod pro přípravu nenasycených uhlovodíků je dehydratace alkoholů. Jako dehydratační činidlo použijeme koncentrovanou kyselinu sírovou. Reakce probíhá přes estery kyseliny sírové, které vznikají při nižší teplotě.

Chemikálie: ethanol - 96% C₂H₅OH
kyselina sírová - koncentrovaná H₂SO₄
bromová voda
manganistan draselný - vodný roztok KMnO₄
uhličitan sodný - 10% vodný roztok N a₂CO₃

Provedení: Do zkumavky uzavřené zátkou s ohnutou odvodnou trubičkou dáme 4 - 5 ml předem připravené směsi (1 díl ethanolu a 5 dílů kyseliny sírové). Zkumavku upevníme do stojanu pod úhlem 45° a opatrně zahříváme. Obsah zkumavky přitom tmavne v důsledku mineralizace ethanolu. Při reakci se uvolňuje ethylen. S připraveným ethylenem provedeme následující reakce, které poukazují jeho chemické vlastnosti.

Adice bromu na ethylen. Ethylen zavádíme pomocí skleněné trubičky do zkumavky s 5 ml bromové vody. Bromová voda se přitom odbarvuje a adicí bromu vzniká dibrommethan.

Oxidace ethylenu. Ethylen zavádíme skleněnou odvodnou trubičkou do zkumavky s 5 ml zředěného roztoku manganistanu draselného (zředěného až do růžového zbarvení), ke kterému jsme přidali několik kapek 10% roztoku uhličitanu sodného. Růžové zbarvení roztoku postupně mizí a vylučuje se hnědá sraženina.

Hoření ethylenu. Ethylen vznikající při reakci zapálíme u ústí odvodné trubice pomocí hořící špejle. Při zapalování si **NASAĎTE OCHRANNÝ ŠTÍT!** Ethylen hoří svítivým plamenem.

Nenasycené uhlovodíky - alkyny

Příprava acetylenu reakcí karbidu vápníku s vodou

Pokus provádějte v digestoři!

Acetylen je nejjednodušším představitelem nenasycených uhlovodíků s trojnou vazbou. Jeho příprava se laboratorně provádí známou reakcí karbidu vápníku s vodou.

Acetylen je endothermní sloučeninou; jeho slučovací teplo je -229,5 kJ.mol⁻¹. Výbuchové teplo je proto velmi značné (7440 kJ.kg⁻¹), přestože výbuch není oxydační reakcí. Výbuchová teplota je asi 2700 °C.

Chemikálie: karbid vápníku - CaC₂
manganistan draselný - vodný roztok KMnO₄
uhličitan sodný - 10% vodný roztok N a₂CO₃
bromová voda

Provedení: Do suché zkumavky s bočním odvodem, upevněné svisle do stojanu, dáme 3 - 4 g karbidu vápníku a pevně uzavřeme zátkou se zasunutou dělicí nálevkou s vodou. Vodu po kapkách přidáváme ke karbidu. Se vznikajícím acetylenem provedeme následující reakce.

Adice bromu. Do zkumavky dáme 5 ml bromové vody a zavádíme acetylen. Bromová voda se odbarvuje. Postupnou adicí bromu vzniká nejprve dibromethen a poté tetrabromethan.

Oxidace acetyleny. Do zkumavky dáme 5 ml silně zředěného roztoku manganistanu draselného (zředěný až do růžového zbarvení) a přidáme několik kapek 10% roztoku uhličitanu sodného. Do této směsi zavádíme acetylen. Růžové zbarvení roztoku mizí a díky vznikajícímu oxidu mangančitému přechází do hnědého zbarvení.

Hoření acetyleny. Vznikající acetylen zapálíme u ústí odvodné trubice, na konci zúžené, pomocí hořící špejle. Při zapalování si **NASADTE OCHRANNÝ ŠTÍT!** Acetylen hoří svítivým plamenem za vzniku velkého množství sazí.

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: Sestavíme stejnou aparaturu jako v předchozím pokusu. 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!

Cyklické uhlovodíky

Reakce cyklohexanu a cyklohexenu

Cykloalkany, stejně jako alkany, jsou nasycené uhlovodíky, tedy sloučeniny obsahující pouze jednoduché vazby C-H a C-C. Tyto vazby jsou nepolární a reakce nasycených uhlovodíků mají proto radikálový charakter

Cykloalkeny, stejně jako alkeny, jsou nenasycené uhlovodíky s jednoduchou dvojnou vazbou C=C. Kromě radikálových reakcí (např. hoření), dochází u cykloalkenů k reakcím na dvojnou vazbu. Při některých z nich se činidla adují na dvojnou vazbu za vzniku vazeb jednoduchých, při jiných dochází účinkem činidla ke štěpení molekuly v místě dvojnou vazbu.

Chemikálie: cyklohexan - C_6H_{12}

cyklohexen - C_6H_{10}

jod

bromová voda

Provedení: Do dvou zkumavek s asi 3 ml cyklohexanu a cyklohexenu přidáme zrnko jodu, směs protřepeme, aby se jod rozpustil. Roztok jodu v cyklohexanu je fialový a stáním se jeho barva nemění, roztoku jodu v cyklohexenu je hnědý a po určité době se odbarví.

Do nových dvou zkumavek dáme asi 5 ml bromové vody a postupně přidáme po částech do jedné zkumavky cyklohexan a do druhé cyklohexen. Po přidání cyklohexanu se bromová voda neodbarví, ale po přidání cyklohexenu ano.