



Collegium Medicum

Uniwersytetu Jagiellońskiego



Collegium Medicum UJ

Analiza jakościowa związków organicznych

Katedra Chemii Organicznej

Barbara Drożdż

Kraków 2013

Spis treści

1. Wstęp
2. Elementarna analiza jakościowa
 - 2.1. Wykrywanie azotu, siarki i fluorowców
 - 2.1.1. Stapianie z sodem
 - 2.1.2. Wykrywanie azotu (w postaci CN^-)
 - 2.1.2.1. Próba Lassaigne'a
 - 2.1.3. Wykrywanie siarki
 - 2.1.3.1. Reakcja z pentacyjanonitrozylżelazianem(III) sodu
 - 2.1.3.2. Reakcja z octanem ołowiu(II)
 - 2.1.4. Wykrywanie fluorowców
 - 2.1.4.1. Próba Beilsteina
 - 2.1.4.2. Próba z $AgNO_3$ na obecność chloru, bromu i jodu
 - 2.1.4.3. Wykrywanie jodu
 - 2.1.5 Próba na obecność węgla i wodoru
3. Rozpuszczalność
 - 3.1 Grupy rozpuszczalności
 - 3.2 Rozpuszczalniki stosowane w badaniach rozpuszczalności
 - 3.3 Badanie rozpuszczalności
4. Reakcje charakterystyczne
 - 4.1. Reakcje węglowodorów aromatycznych
 - 4.1.1. Próba z chloroformem i chlorkiem glinu
 - 4.1.2. Próba z formaldehydem
 - 4.1.3. Stałe pochodne dla węglowodorów aromatycznych
 - 4.1.3.1. Pochodna nitrowa
 - 4.1.3.2. Utlenianie łańcucha bocznego
 - 4.1.3.3. Kwasy o-aroilobenzoesowe
 - 4.2. Alkohole
 - 4.2.1. Próba ogólna na obecność alkoholi
 - 4.2.2. Próba Lucasa na alkohole II- i III-rzędowe
 - 4.2.3. Próba na alkohole I- i II-rzędowe
 - 4.2.4. Stała pochodna dla alkoholi
 - 4.2.4.1. 3,5-dinitrobenzoesan (lub p-nitrobenzoesan)
 - 4.3. Związki z grupą karbonylową (aldehydy i ketony)
 - 4.3.1. Próba ogólna na obecność związków karbonylowych
 - 4.3.2. Aldehydy
 - 4.3.2.1. Próba Tollensa (reakcja „lustra srebrnego”)
 - 4.3.2.2. Redukcja odczynnika Fehlinga
 - 4.3.2.3. Redukcja odczynnika Benedicta
 - 4.3.3. Ketony
 - 4.3.3.1. Próba Legala
 - 4.3.3.2. Reakcja Zimmermanna
 - 4.3.4. Stałe pochodne dla aldehydów i ketonów
 - 4.3.4.1. Semikarbazony
 - 4.3.4.2. Oksymy
 - 4.3.4.3. p-Nitrofenylohydrazony
 - 4.3.4.4. 2,4-dinitrofenylohydrazony
 - 4.4. Węglowodany
 - 4.4.1. Próba ogólna dla węglowodanów (Próba Molischa)

- 4.4.2. Reakcja z odczynnikiem Barfoeda (odróżnienie monosacharydów od oligosacharydów)
- 4.4.3. Reakcja z molibdenianem(VI) amonu
- 4.4.4. Reakcja z floroglucyną – odróżnienie pentoz od heksoz
- 4.4.5. Próba Seliwanowa - odróżnienie ketoz od aldoz
- 4.4.6. Stałe pochodne dla węglowodanów
 - 4.4.6.1. Osazony
- 4.5. Związki o charakterze kwaśnym (Fenole, Kwasy)
 - 4.5.1. Fenole
 - 4.5.1.1. Reakcja ogólna na fenole - badanie odczynu
 - 4.5.1.2. Próba z chlorkiem żelaza(III)
 - 4.5.1.3. Reakcja Liebermanna – indofenolowa
 - 4.5.1.4. Próba z odczynnikiem Millona
 - 4.5.1.5. Próba z bromem
 - 4.5.1.6. Stałe pochodne dla fenoli
 - 4.5.1.6.1. Pochodna bromowa
 - 4.5.1.6.2. Octan
 - 4.5.1.6.3. 3,5- dinitrobenzoesan
 - 4.5.2. Kwasy
 - 4.5.2.1. Reakcja ogólna na kwasy – badanie odczynu
 - 4.5.2.1.1. Próba ze wskaźnikiem uniwersalnym
 - 4.5.2.1.2. Próba z fenoloftaleiną
 - 4.5.2.1.3. Próba joda-jodek na obecność słabych kwasów
 - 4.5.2.1.4. Reakcja z wodorowęglanem sodu
 - 4.5.2.2. Reakcja z chlorkiem żelaza (III)
 - 4.5.2.3. Reakcja z rezorcyną
 - 4.5.2.4. Stałe pochodne dla kwasów
 - 4.5.2.4.1. Ester p-nitrobenzylowy
 - 4.5.2.4.2. Anilidy i p-toluidydy
- 4.6. Związki zawierające atomy azotu
 - 4.6.1. Związki zasadowe. Aminy
 - 4.6.1.1. Reakcja ogólna na związki z grupą aminową – próba na zasadowość
 - 4.6.1.2. Reakcja z kwasem azotowym(III)
 - 4.6.1.3. Reakcje tworzenia barwników azowych
 - 4.6.1.4. Reakcja izocyjankowa
 - 4.6.1.5. Reakcja z pentacyjanonitrozylżelazianem(III) sodu
 - 4.6.1.6. Stała pochodna dla amin
 - 4.6.1.6.1. Pochodna acetylowa
 - 4.6.1.6.2. Pochodna benzoilowa
 - 4.6.1.6.3. Pikryniany
 - 4.6.2. Związki nitrowe
 - 4.6.2.1. Próba z wodorotlenkiem sodu
 - 4.6.2.2. Nitrozwiązki III rzędowe i aromatyczne
 - 4.6.2.3. Redukcja do amin
- 4.7. Wykrywanie wiązań wielokrotnych
 - 4.7.1. Próba Baeyera z manganianem (VII) potasu
 - 4.7.2. Przyłączanie bromu

1. Wstęp

Klasyczna analiza związków organicznych pochłania wiele czasu i wymaga stosunkowo dużej ilości badanej substancji. W obecnych czasach w trakcie prowadzenia badań naukowych metoda ta zostaje prawie całkowicie wyparta przez metody spektroskopowe (IR, UV, NMR, MS), chromatograficzne i instrumentalne. Jednak wprowadzenie klasycznej metody analizy organicznej do programu nauczania chemii organicznej jest jak najbardziej uzasadnione. Analiza klasyczna, oparta na reakcjach chemicznych jakim ulegają związki organiczne posiada duże znaczenie dydaktyczne. Jest dobrym przygotowaniem do samodzielnej pracy naukowej wymagającej:

- planowania kolejności eksperymentów
- prawidłowego przeprowadzania doświadczeń
- logicznego wyciągania wniosków
- prowadzenia na bieżąco notatek laboratoryjnych

W analizie związków nieorganicznych kolejność postępowania jest ściśle określona, a wynik każdej analizy wymusza rodzaj kolejnej reakcji. Analiza związków organicznych opiera się na bardzo wielu niezależnych reakcjach i wykonanie ich wszystkich wymagałoby dużej ilości badanego związku, długiego czasu i byłoby zupełnie bezcelowe, a z dydaktycznego punktu widzenia byłoby dowodem nieznanomości chemii organicznej. Wybór koniecznych do przeprowadzenia reakcji i ich kolejność, należy do prowadzącego analizę. Z każdej pozytywnej i negatywnej próby trzeba samemu wyciągać wnioski i posługując się wiedzą z chemii organicznej planować kolejne etapy analizy. Jak ważną podczas pracy czynnością jest prowadzenie notatek laboratoryjnych, podpisywanie probówek z mieszaninami reakcyjnymi w których efekt analityczny jest oczekiwany np. po 10 min, każdy przekonuje się już podczas pierwszej analizy. W organicznej analizie jakościowej konieczna jest bardzo krytyczna ocena otrzymanych wyników, oparta na znajomości własności fizykochemicznych związków organicznych. Reakcje analityczne są rzeczywiście charakterystyczne tylko dla związków najprostszych zawierających jedną grupą funkcyjną. W praktyce spotykamy jednak związki w których sąsiadujące z badaną inne grupy funkcyjne mogą dalece zmieniać jej własności chemiczne.

Częstą praktyką w analizie organicznej jest wykonywanie **próby kontrolnej**. Polega ona na wykonaniu określonej reakcji analitycznej dla znanego związku zawierającego identyfikowaną w nieznannej próbce grupę funkcyjną. Doświadczenie takie pozwala na obserwację efektu jakiego należy spodziewać się w przeprowadzanej analizie. Prowadzi się również **próby ślepe** w identycznych warunkach i z tymi samymi odczynnikami wymaganymi w danej reakcji analitycznej, ale bez dodatku badanej próbki, lub z dodatkiem związku nie zawierającego, oznaczanej grupy funkcyjnej, ale o podobnej budowie pozostałej części cząsteczki.

Jedna pozytywna reakcja nigdy nie powinna być podstawą do jednoznacznego stwierdzenia obecności oznaczanej grupy.

Główne etapy analizy związków organicznych

W ogólnym zarysie klasyczna analiza jakościowa związków organicznych wymaga rozwiązania pięciu podstawowych problemów.

- Oznaczenie stałych fizycznych

Ważną cechą związków chemicznych jest ich temperatura topnienia (dla ciał stałych) i wrzenia (dla cieczy). Należy jednak pamiętać, że wiele związków organicznych posiada taką samą temperaturę topnienia lub wrzenia, a także należy przyjąć, że wyznaczona doświadczalnie temperatura może być obarczona pewnym błędem pomiaru. Jeżeli jednak istnieje możliwość zastosowania próby mieszania (w wypadku posiadania związku wzorcowego) sam pomiar temperatury może wystarczyć do identyfikacji związku.

Pomiar temperatury jest też używany do określenia czystości związku. Związki czyste topią się w wąskim zakresie temperatur, dodatkowym potwierdzeniem czystości jest niezmiennosc temperatury topnienia ciał stałych po co najmniej jednej krystalizacji. Potwierdzeniem czystości związków ciekłych jest ich destylacja w wąskim zakresie temperatur (1-2°C).

Do innych parametrów identyfikacyjnych należą także współczynnik załamania światła, gęstość i skręcalność optyczna.

- Oznaczanie składu pierwiastkowego

Odpowiedź na pytanie jakie pierwiastki poza węglem i wodorem posiada badana próbka

pozwała na określenie obecności lub nieobecności odpowiednich typów związków organicznych. Przykładowo nieobecność atomów azotu jednoznacznie wyklucza istnienie w cząsteczce grup aminowych, nitrowych i cyjankowych.

- Badanie rozpuszczalności pozwala na określenie przynależności badanego związku do określonej grupy rozpuszczalności.
- Identyfikacja grup funkcyjnych opiera się na wynikach przeprowadzonych reakcji analitycznych.

Za **reakcje analityczne** uważa się reakcje, których zajście można stwierdzić na podstawie łatwych do zaobserwowania efektów polegających na:

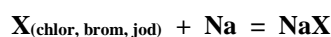
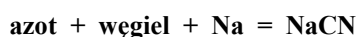
- zmianie barwy roztworu
 - pojawiającym się charakterystycznym zapachu
 - widocznym wypadającym osadzie
 - powstającej emulsji
 - wydzielającym się gazie
- Synteza stałych pochodnych i pomiar ich temperatur topnienia.

2. Elementarna analiza jakościowa

Do zadań analizy elementarnej należy stwierdzenie czy w badanym związku występują takie pierwiastki jak azot, siarka, chlorowce ewentualnie węgiel i wodór. Analiza ta nie daje jednak żadnej informacji o sposobie ich połączenia.

2.1. Wykrywanie azotu, siarki i fluorowców.

Wykrywanie obecności atomów azotu, siarki i fluorowców w związkach organicznych polega na przeprowadzeniu ich w stan jonowy przez stapianie z metalicznym sodem a następnie na wykrywaniu odpowiednich jonów (CN^- , S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^-) metodami stosowanymi w chemii nieorganicznej.



2.1.1 Stapianie z sodem

Uwaga

! Stapianie z sodem należy prowadzić koniecznie w okularach ochronnych. Wszystkie czynności wykonuje się pod digestorium z opuszczoną szybą przy zachowaniu szczególnej ostrożności.

! Sodu nie wolno dotykać palcami.

! Sód gwałtownie reaguje z wodą z wydzieleniem wodoru zapalającego się w powietrzu.

W temperaturze pokojowej sód jest miękki i można go kroić nożem. W powietrzu pokrywa się warstwą tlenku i wodorotlenku, dlatego należy przechowywać go pod warstwą nafty. Przed użyciem powierzchnię sodu oczyszcza się (najlepiej przez okrojenie) z warstwy nalotów. Wszystkie ścinki sodu należy umieszczać w służącym do tego pojemniku z naftą. Bibulę, na której był krojony sód należy pod digestorium zalać wodą gdyż nawet bardzo małe kawałeczki sodu wrzucone do kosza na śmieci mogą w kontakcie z wodą wywołać pożar.

Wykonanie – reakcje należy wykonać pod digestorium

Do małej szklanej probóweczki wprowadza się kawałek metalicznego sodu wielkości ziarnka pieprzu a następnie niewielką ilość badanej substancji. Należy zwrócić uwagę czy sód reaguje na zimno z badanym związkiem, co może być dowodem na obecność czynnych atomów wodoru (połączonych z heteroatomem). Całość ogrzewa się najpierw delikatnie nie dopuszczając do wyrzucenia zawartości probóweczki na zewnątrz (na skutek gwałtownego przebiegu reakcji), oraz unikając zapalenia się par u jej wylotu. Jeżeli substancja jest bardzo lotna i podczas ogrzewania odparowuje zbyt szybko można do probóweczki z próbką i sodem dodać na zimno kilka kryształków sacharozy.

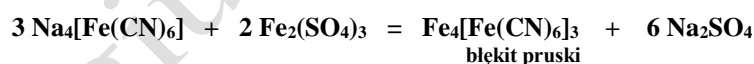
Po ustaniu gwałtownej reakcji próboweczkę wraz z zawartością praży się do czerwoności, a następnie wrzuca do parowniczkę zawierającej około 10 cm³ wody destylowanej. Jeżeli próbowka nie pęknie trzeba ją rozbić szklaną bagietką. Wszystkie te operacje należy wykonywać przy zsuniętej szybie digestorium ze względu na możliwość gwałtownej reakcji resztek nieprzereagowanego sodu z wodą. Roztwór z parowniczkę sączy się (przez karbowany sączek do próbowki) pamiętając o jego silnie zasadowych (żrących) własnościach. Przesącz powinien być bezbarwny, pojawienie się zabarwienia świadczy o niecałkowitym rozkładzie substancji i oznacza konieczność powtórnego stapiania z sodem.

Otrzymany przesącz używa się do badania obecności jonów CN^- , S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- .

2.1.2 Wykrywanie azotu (w postaci CN^-)

2.1.2.1. Próba Lassaigne'a

Azot w związkach organicznych wykrywa się stwierdzając obecność jonów cyjankowych w przesączu otrzymanym po stopieniu substancji z sodem. Próba Lassaigne'a oparta jest na reakcji tworzenia $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, czyli tak zwanego „błękitu pruskiego” powstającego w obecności jonów *cyjankowych* w przedstawionych poniżej reakcjach:



Wykonanie

Dla związków nie zawierających siarki

Do próbowki zawierającej około 1 cm³ przesączu otrzymanego po stapianiu analizowanej substancji z sodem dodaje się kilka kryształków $FeSO_4$ (lub $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), ogrzewa do wrzenia, chłodzi i zakwasza 1 mol/dm³ kwasem siarkowym. Obecność cyjanków powoduje powstanie zielononiebieskiego zabarwienia roztworu, z którego po chwili wytrąca się ciemnoniebiesko osad. Przy niskiej zawartości cyjanków (spowodowanym najczęściej zbyt dużym rozcieńczeniem przesączu) może pojawić się tylko niebieskie zabarwienie roztworu lub nikły osad powstający po dłuższym czasie. Niekiedy powstawanie osadu ułatwia dodatek soli Fe^{3+} .

Dla związków zawierających siarkę

Jeżeli w przesączu znajduje się siarka stosuje się nadmiar $FeSO_4$ a ogrzewanie prowadzi do rozpuszczenia tworzącego się FeS .

2.1.3 Wykrywanie siarki (w postaci S^{2-})

2.1.3.1. Reakcja z pentacyjanonitrozyłożelazianem(III) sodu

W próbie tej wykorzystuje się tworzenie barwnego kompleksu $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$ pod wpływem działania jonów siarczkowych na pentacyjanonitrozyłożelazian(III) sodu według reakcji:

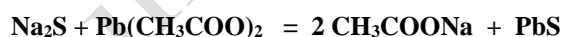


Wykonanie

Obecność siarki wykrywa się stwierdzając obecność jonów siarczkowych S^{2-} . Do około 1 cm³ silnie zasadowego przesączu otrzymanego po stopianiu badanej substancji z sodem dodaje się kilka kropli 1% wodnego roztworu pentacyjanonitrozyłożelazianu(III) sodu. Wystąpienie ciemnopurpurowego zabarwienia wskazuje na obecność siarki.

2.1.3.2. Reakcja z octanem ołowiu(II)

Jony siarczkowe dają w reakcji z octanem ołowiu nierozpuszczalny w wodzie osad PbS zgodnie z równaniem:



Wykonanie

Około 1 cm³ przesączu po stopianiu analizowanej próbki z sodem zakwasza się kwasem octowym i dodaje kilka kropli octanu ołowiu. O obecności siarki świadczy wytrącenie czarnego osadu PbS .

2.1.4. Wykrywanie fluorowców

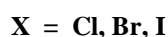
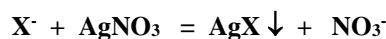
2.1.4.1. Próba Beilsteina

Obecność chloru, bromu i jodu w związkach organicznych można wstępnie stwierdzić spalając badany związek na szpatelce miedzianej i obserwując zabarwienie płomienia. Próba ta jest bardzo czuła, ale ma jedynie orientacyjny charakter, ponieważ dają ją również związki nie zawierające fluorowców (np. cyjanki, mocznik, fenole i niektóre kwasy organiczne).

Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

Miedzianą szpatelkę oczyszcza się dokładnie papierem ściernym a następnie wypraża w płomieniu. Po ostudzeniu nabiera się na nią kilka kryształków lub kroplę badanego związku i ogrzewa w nieświecącym płomieniu palnika. Początkowo pojawia się zabarwienie pomarańczowe, na tym etapie należy zwrócić uwagę czy próbka pali się kopącym płomieniem co świadczy o wysokim nienasyconieniu związku jaki przede wszystkim wykazują związki aromatyczne. Zielone zabarwienie płomienia świadczące o możliwości występowania fluorowca pojawia się dopiero po **dłuższym** ogrzewaniu.

Pozytywna próba Beilsteina wymaga potwierdzenia w reakcji z $AgNO_3$.

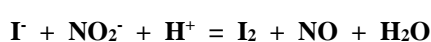
2.1.4.2. Próba z $AgNO_3$ na obecność chloru, bromu i jodu**Wykonanie**

Do około 3 cm³ alkalicznego przesączu otrzymanego po stopieniu substancji z sodem nie zawierającego jonów CN^- , S^{2-} (czyli związku nie zawierającego azotu i siarki) dodaje się najpierw 2 mol/dcm³ HNO_3 do odczynu kwaśnego, a następnie kilka kropli 5% roztworu $AgNO_3$, powstanie wyraźnego osadu świadczy o obecności jonów Cl^- , Br^- , I^- . Jon chlorkowy tworzy biały osad $AgCl$ łatwo rozpuszczalny w 10% amoniaku, natomiast jony bromkowe i jodkowe dają kremowe lub jasnożółte osady $AgBr$ i AgI . Rozróżnienie osadów halogenków srebra na podstawie barwy jest niejednoznaczne i konieczne jest zbadanie ich rozpuszczalności w 10% amoniaku w którym rozpuszczeniu ulegają tylko osady $AgCl$.

Jeżeli uprzednio stwierdzono w badanym związku obecność azotu lub siarki, to przesącz po stopieniu z sodem zakwasza się rozcieńczonym H_2SO_4 i ogrzewa (pod digestorium) do wrzenia przez kilka minut w celu odpędzenia siarkowodoru lub cyjanowodoru. Po oziębieniu dodaje się roztwór $AgNO_3$, i przeprowadza identyfikację fluorowca jak opisano wyżej.

2.1.4.3. Wykrywanie jodu

Otrzymanie kremowego osadu w próbie z $AgNO_3$ (nierozpuszczalnego w 10% roztworze amoniaku) świadczy o obecności w przesączu otrzymanym po stopieniu z sodem jonów bromkowych lub jodkowych. W celu rozróżnienia tych pierwiastków przeprowadza się próbę pozwalającą na wykrycie jodu, opartą na reakcji:



Wykonanie

Do 3 cm³ przesącza po stopieniu z sodem dodaje się 2 mol/dcm³ H₂SO₄ do odczynu wyraźnie kwaśnego, a następnie około 2 cm³ chloroformu. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się 1-3 kropli 10% wodnego roztworu NaNO₂. Pojawienie się różowofioletowego zabarwienia warstwy chloroformowej świadczy o obecności jodu w badanej próbce. Jony chlorkowe i bromkowe dają reakcję negatywną – zarówno warstwa wodna jak i chloroformowa pozostają bezbarwne.

2.1.5. Próba na obecność węgla i wodoru

Analiza jakościowa związków organicznych nie wymaga na ogół potwierdzenia obecności w badanych próbkach atomów węgla i wodoru. Jeżeli jednak zachodzi taka konieczność, obecność tych pierwiastków można stwierdzić na podstawie opisanych poniżej prób.

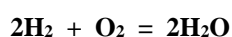
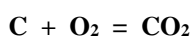
Orientacyjnie obecność węgla stwierdza się, spalając substancję w płomieniu palnika.

Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

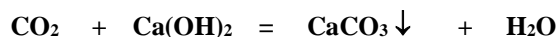
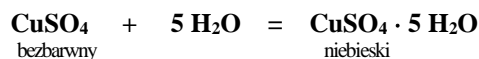
Na metalowej szpatelce umieszcza się kilka kryształków (lub 2-3 krople) badanej substancji i wprowadza na brzeg nieświecącego płomienia palnika, po czym ogrzewa silnie i praży. Jeżeli badany związek zapala się lub przy prażeniu obserwuje się czarną, stopniowo zanikającą pozostałość, oznacza to, że substancja zawiera węgiel i jest związkiem organicznym.

Jeżeli po spaleniu pozostaje popiół, to zadaje się go kilkoma kroplami wody, bada odczyn roztworu, a następnie dodaje się kilka kropli rozcieńczonego HCl. Wydzielające się pęcherzyki gazu (CO₂), świadczą o obecności węglanów w otrzymanym popiele. Popiół może również zawierać związki metali jeżeli badana próbka była związkiem metaloorganicznym. W celu stwierdzenia ich obecności bada się otrzymany poprzednio roztwór zgodnie z zasadami postępowania w nieorganicznej analizie jakościowej, w celu identyfikacji pierwiastków metalicznych.

Jednoznaczne oznaczenie obecności węgla i wodoru opiera się na badaniu produktów reakcji utleniania związków zawierających węgiel i wodór, którymi są dwutlenek węgla i para wodna.



Obecność wody i dwutlenku węgla w produktach spalania stwierdza się obserwując zmiany barwy bezwodnego siarczanu(VI) miedzi(II) pod wpływem wody i powstawanie osadu węglanu wapnia w wodzie wapiennej pod wpływem dwutlenku węgla. Pojawiające się zmiany można zobrazować poniższymi reakcjami:



Wykonanie

Badaną substancję z dodatkiem kilkakrotnie większej ilości wyprażonego CuO (pełniącego rolę utleniacza) ogrzewa się silnie w probówce zamkniętej korkiem z umieszczoną w nim rurką do odprowadzania produktów gazowych.

Powstające gazy wprowadza się kolejno do probówki zawierającej bezbarwny bezwodny CuSO_4 , który zmienia barwę na niebieską pod wpływem wody a następnie do nasyconego roztworu wody wapiennej Ca(OH)_2 , którego zmętnienie wskazuje na obecność węgla.

3. Rozpuszczalność

Cechą silnie związaną z budową substancji jest jej rozpuszczalność w określonych rozpuszczalnikach. Podobieństwo budowy chemicznej związku rozpuszczanego i rozpuszczalnika w dużej mierze decyduje o rozpuszczalności w myśl zasady „*similia similibus solvuntur*” (podobne rozpuszcza podobne). Dla potrzeb analizy organicznej przyjęto system wprowadzony przez Shrinera, Fusona i Curtina kwalifikacji związków do jednej z siedmiu grup rozpuszczalności (Tabela 1).

3.1 Grupy rozpuszczalności

Przeprowadzenie prób rozpuszczalności badanego związku oraz znajomość (z analizy elementarnej) rodzaju pierwiastków wchodzących w skład jego cząsteczki pozwala na zakwalifikowanie analizowanej substancji do określonej grupy rozpuszczalności (zgodnie z tabelą 1). Należy jednak pamiętać, że wykonane próby mają znaczenie orientacyjne i do końca nie przesądzają o budowie badanej substancji. Pojawiające się trudności dotyczą szczególnie związków zawierających kilka grup funkcyjnych. Duże problemy w interpretacji wyników stwarza zwłaszcza obecność grup nitrowych w badanych związkach.

3.2. Rozpuszczalniki stosowane w badaniach rozpuszczalności

Woda – należy do rozpuszczalników polarnych, rozpuszcza związki organiczne silnie polarne należące najczęściej do niższych członów homologicznych.

Eter dietylowy – jest związkiem o małej cząsteczce posiadającej słabo zasadowe wolne pary elektronowe mogące tylko w małym stopniu uczestniczyć w tworzeniu wiązań wodorowych z kwasami. Eter rozpuszcza związki rozpuszczalne w wodzie (grupa E₁) zawierające pewne grupy niepolarne z niewielkimi fragmentami polarnymi (np. alkohole jednowodorotlenowe). Nie rozpuszcza związków z dominującymi grupami polarnymi (grupa E₂) (np. cukry).

5% roztwór NaOH – jest rozpuszczalnikiem związków, które z zasadą sodową dają sole rozpuszczalne w wodzie. Reakcjom tym ulegają kwasy które, ze względu na zbyt dużą cząsteczkę w stosunku do ilości grup polarnych są nierozpuszczalne w wodzie

5% roztwór NaHCO_3 – różnicuje nierozpuszczalne w wodzie kwasy na mocniejsze (grupa K_1) lub słabsze (grupa K_2) od H_2CO_3 .

5% roztwór HCl – pozwala na rozpuszczenie związków o charakterze zasadowym tworzących w wodzie rozpuszczalne chlorowodorki.

stężony H_2SO_4 – rozpuszcza wszystkie związki z wyjątkiem związków typowo niepolarnych. Przy badaniu rozpuszczalności w tym rozpuszczalniku często pojawia się nierozpuszczalny osad produktu reakcji badanego związku z kwasem siarkowym.

85% H_3PO_4 – jest kwasem nieco mniej polarnym i protonodonorowym niż stężony H_2SO_4 , dlatego rozpuszcza związki o niedużych różnicach w ilości grup niepolarnych w stosunku do polarnych (grupa O_1). Kwas ortofosforowy(V) nie rozpuszcza związków z przewagą grup niepolarnych (grupa O_2).

3.3 Badanie rozpuszczalności

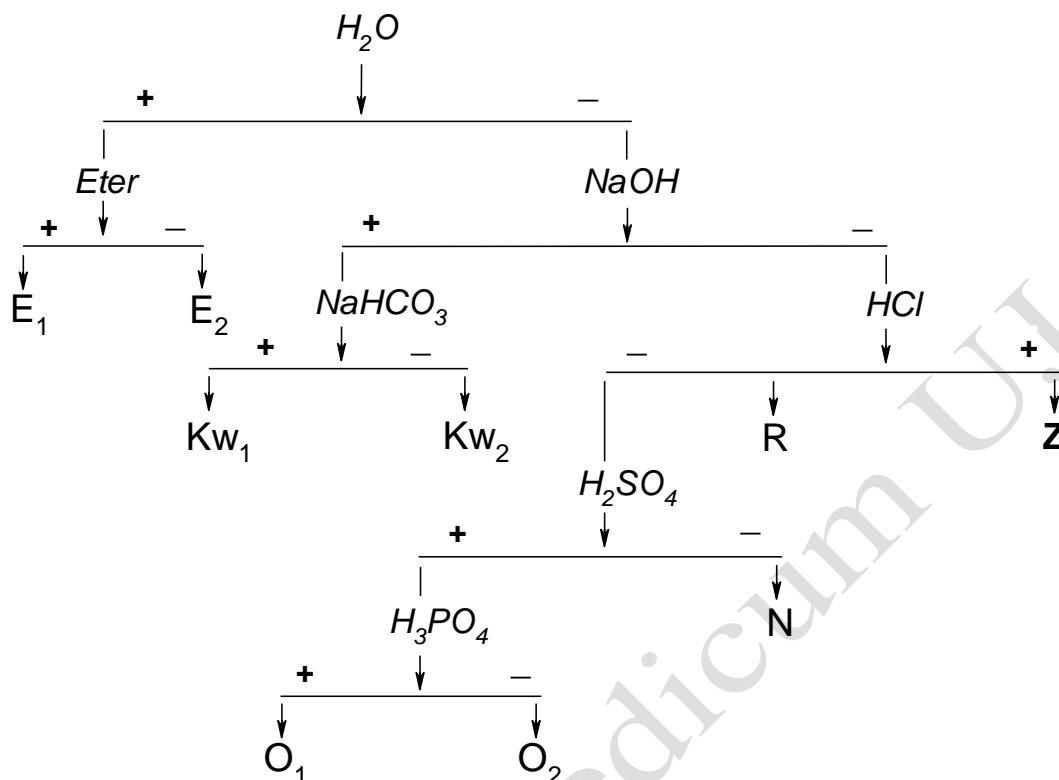
Rozpuszczalność bada się **ściśle wg podanych zasad** zwracając szczególną uwagę na kolejność przeprowadzanych prób (**schemat 1**) oraz użycie dokładnych ilości badanej próbki badanego związku oraz stosowanego rozpuszczalnika.

Tak więc przykładowo:

- dla próbki nie rozpuszczalnej w wodzie kolejno badamy jej rozpuszczalność w NaOH nie interesując się jej rozpuszczalnością w eterze
- za związek nierozpuszczalny w wodzie uznajemy taki, którego 0.1 g nie uległo rozpuszczeniu w 4 cm^3 wody, mimo, że przykładowo dodanie 10 cm^3 wody powodowałoby już jego rozpuszczenie.

Badanie rozpuszczalności prowadzi się w **temperaturze pokojowej**. Substancje stałe należy maksymalnie rozdrobnić, gdyż duże kryształy rozpuszczają się powoli, co może być mylnie ocenione jako brak ich rozpuszczalności. Po zmieszaniu związku z rozpuszczalnikiem próbkę dokładnie się wytrząsa. Należy przy tym pamiętać, że przy tej czynności roztwór miesza się z powietrzem, którego banieczki mogą być mylnie uznane za powstającą emulsję (w poznaniu tego zjawiska pomaga wykonanie ślepej próby z czystym rozpuszczalnikiem).

Schemat 1

**Wykonanie**

Rozpuszczalność w wodzie – do 0.1 g substancji stałej lub 0.2 cm³ substancji ciekłej dodaje się 4 cm³ wody i wytrząsa. Wynik tej próby jest istotny nie tylko do określenia rozpuszczalności, ale będzie potrzebny w dalszym toku analizy, gdzie sposób wykonania reakcji charakterystycznej zależy od rozpuszczalności badanego związku w wodzie. Probówkę z nierozpuszczoną w wodzie substancją warto zostawić w celu porównania wyglądu zawiesiny z ewentualnymi produktami reakcji z innymi rozpuszczalnikami.

Rozpuszczalność w eterze dietylowym – próbę należy przeprowadzić pod digestorium w suchej probówce, gdyż woda tworzy z eterem emulsję. Do 0.1 g substancji stałej lub 0.2 cm³ substancji ciekłej dodaje się 4 cm³ eteru dietylowego i wytrząsa.

Rozpuszczalność w 5% NaOH i w 5% NaHCO₃ w - do 0.1 g substancji stałej lub 0.2 cm³ substancji ciekłej dodaje się 4 cm³ 5% roztworu NaOH lub 5% NaHCO₃ i wytrząsa.

Rozpuszczalność w 5% HCl – do 0.1 g substancji stałej lub 0.2 cm³ substancji ciekłej dodaje się 4 cm³ 5% roztworu HCl.

W przypadku braku rozpuszczalności w HCl należy zwrócić uwagę na możliwość zaliczenia związku do grupy R (w wypadku obecności azotu lub siarki) i dopiero po wykluczeniu tej możliwości należy badać rozpuszczalność w H₂SO₄.

Rozpuszczalność w stężonym H₂SO₄ i 85% H₃PO₄ – ze względu na bezpieczeństwo próbę należy wykonywać pod digestorium w suchej probówce. W próbie tej najpierw do probówki dodaje się 4 cm³ stężonego kwasu siarkowego a następnie 0.1 g substancji stałej lub 0.2 cm³ substancji ciekłej.

Interpretacja wyników w badaniu rozpuszczalności

W przyjętym systemie badania rozpuszczalności używa się dwóch typów rozpuszczalników:

- Rozpuszczalniki obojętne (**woda, eter**) w których rozpuszczalność polega na przewyciężaniu przyciągania międzycząsteczkowego i rozdzielaniu cząsteczek rozpuszczanego związku pomiędzy cząsteczki rozpuszczalnika. **Wynikiem świadczącym o rozpuszczalności w tej próbie jest powstanie klarownego roztworu.**
- Rozpuszczalniki reaktywne (**kwasy, zasady**) w których rozpuszczalność zachodzi w wyniku reakcji chemicznej. Pozytywny wynik tej próby polega zarówno na **otrzymaniu klarownego roztworu**, (jeżeli powstający produkt reakcji związku z rozpuszczalnikiem jest rozpuszczalny w tym rozpuszczalniku) lub na pojawieniu się **osadu**, wyraźnej **zmiany barwy** lub **wydzielaniu się gazu**. Należy uważać aby nie pomylić emulsji świadczącej o braku rozpuszczalności z osadem produktu reakcji z rozpuszczalnikiem. W razie wątpliwości należy porównać wygląd osadu (lub emulsji) w probówkach z próby rozpuszczalności w wodzie i kwasie lub zasadzie.

Tabela 1

Podział związków organicznych na grupy rozpuszczalności wg. Shrinera, Fusona i Curtina

Grupa E ₁	Grupa E ₂	Grupa Kw ₁ Kw ₂	Grupa Z
Związki rozpuszczalne w H ₂ O i eterze	Związki rozpuszczalne w H ₂ O i nierozpuszczalne w eterze	Związki rozpuszczalne w 5% NaOH.	Związki rozpuszczalne w 5% HCl.
<p><i>Niższe czlony szeregów homologicznych :</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Alkoholi 2. Aldehydów 3. Ketonów 4. Kwasów 5. Fenoli 6. Amin 	<p><i>Związki o dwóch lub więcej grupach funkcyjnych :</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Cukry 2. Kwasy wielokarboksylowe i hydrokyskwy 3. Alkohole poliwdorotlenowe 	<p><i>Związki o charakterze kwaśnym</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Kwasy i ich fluorowco i nitropochodne 2. Fenole i ich fluorowco i nitropochodne 3. Pewne I i II rządowe związki nitrowe 4. Pewne diketony 	<p><i>Związki o charakterze zasadowym</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Aminy I rządowe 2. II i III rządowe aminy alifatyczne 3. Pewne II i III – rządowe aryloalkilaminy
Grupa O ₁ O ₂	Grupa N		Grupa R
Związki nie zawierające N lub S rozpuszczalne w stęż. H ₂ SO ₄	Związki nie zawierające N lub S nierozpuszczalne w stęż. H ₂ SO ₄		Związki zawierające N lub S, nie znajdujące się w innych grupach
<p><i>Związki o charakterze obojętnym</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Alkohole 2. Aldehydy 3. Ketony 4. Węglowodory nienasycone 	<p><i>Substancje niereaktywne</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Nasycone węglowodory alifatyczne 2. Nasycone węglowodory alicykliczne 3. Węglowodory aromatyczne 4. Chlorowcopochodne węglodorów wymienionych w punktach 1 -3 		<ol style="list-style-type: none"> 1. III rządowe i aromatyczne nitrozwiązki 2. Diaryloaminy 3. Aminofenole 4. Pewne aminy zawierające elektroujemne podstawniki 5. Związki karbonylowe z grupami nitrowymi

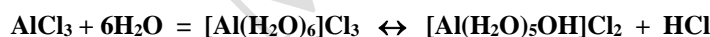
• 4. Reakcje charakterystyczne

4.1. Reakcje węglowodorów aromatycznych

Pierwszym sygnałem obecności układu aromatycznego w badanym związku jest charakterystyczny często bardzo kopcący płomień pojawiający się podczas spalania związku w płomieniu palnika. Temperatury wrzenia tych związków wzrastają ze wzrostem masy cząsteczkowej. Ciekłe węglowodory aromatyczne są substancjami lżejszymi od wody i praktycznie w niej nierozpuszczalnymi.

Poniżej przedstawiono próby pozwalające na stwierdzenie obecności układu aromatycznego w cząsteczce opierające się na charakterystycznych dla tego typu związków reakcjach substytucji elektrofilowej. Należy pamiętać, że reakcje te dają jednoznaczny wynik tylko dla związków należących do grupy rozpuszczalności N, inne związki, a szczególnie związki zawierające aktywne atomy wodoru zachowują się często w tych próbach niespecyficzenie.

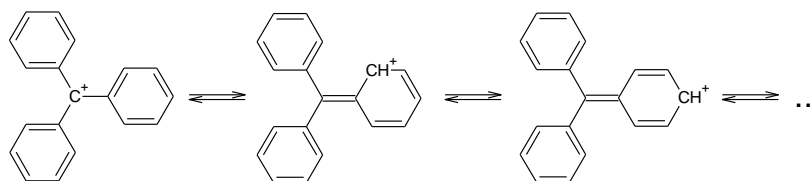
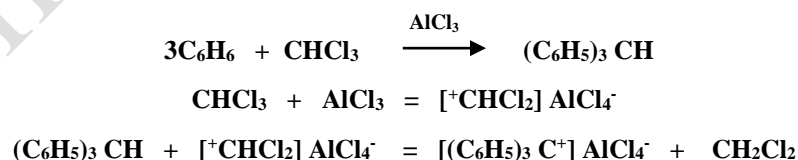
Chlorek glinu - $AlCl_3$ – jest jasnożółtym związkiem krystalicznym reagującym gwałtownie z wodą z wydzieleniem gazowego HCl . Z tego powodu działa silnie drażniąco na drogi oddechowe, a w kontakcie ze skórą działa parząco.



Chlorek glinu ze względu na budowę elektronową jest kwasem Lewisa, jego silne własności elektrofilowe są przyczyną wysokiej reaktywności w stosunku do większości związków organicznych.

4.1.1. Próba z chloroformem i chlorkiem glinu

Związki aromatyczne w reakcji Friedla- Craftsa dają barwne pochodne trifenylometanu powstające wg pokazanego poniżej mechanizmu:



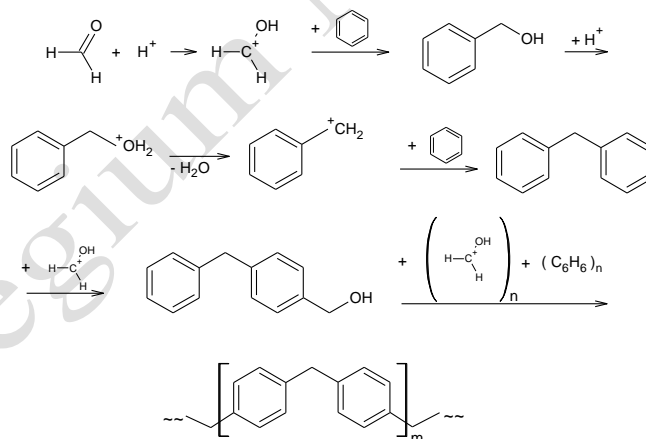
Wysoka delokalizacja ładunku (10 możliwych struktur kanonicznych) jest odpowiedzialna za absorpcję promieniowania w zakresie światła widzialnego.

Wykonanie - próbę wykonuje się używając dokładnie wysuszonego szkła i szpatelek do nakładania związków.

W probówce rozpuszcza się 4 krople (lub kilka kryształków) badanego związku w około 2 cm³ bezwodnego CHCl₃ (lub CCl₄) i miesza energicznie w celu zwilżenia ścianek. Następnie do ukośnie ustawionej probówki nasypuje się niewielką ilość bezwodnego AlCl₃, tak, aby część proszku zatrzymała się na ściankach. Próba polega na obserwacji zmian zabarwienia AlCl₃ na ściankach probówki i w roztworze. W obecności układów aromatycznych (zarówno mono jak i wielopierścieniowych) chlorek glinu przyjmuje zabarwienie pomarańczowe, czerwone, niebieskie lub zielone. Na ściankach zabarwienie AlCl₃ pojawia się często tylko w postaci pojedynczych punktów, których obecność też jest dodatnim wynikiem próby. Jeżeli zabarwienie nie pojawia się natychmiast probówkę należy odstawić na kilka minut. Pozytywny wynik w tej próbie dają często również niearomatyczne związki zawierające brom i jod.

4.1.2. Próba z formaldehydem

Związki aromatyczne w obecności stężonego H₂SO₄ reagują z formaldehydem z utworzeniem barwnych produktów polimeryzacji. Próba może być wykonana tylko dla związków nierozpuszczalnych w H₂SO₄.



Wykonanie

0.3 cm³ (lub 0.3 g) substancji rozpuszcza się w 1 cm³ heksanu, cykloheksanu lub CCl₄ a następnie, dwie krople tego roztworu dodaje się do 1 cm³ świeżo sporządzonego odczynnika formaldehydowego i obserwuje zabarwienie odczynnika po wstrząśnięciu. W obecności węglowodorów aromatycznych roztwór przyjmuje zabarwienie pomarańczowe, różowe, czerwone, zielone lub niebieskie.

Odczynnik formaldehydowy: 1 kroplę formaliny (37-40% roztwór formaldehydu) dodaje się do 1 cm³ stęż. H₂SO₄ i wstrząsa.

4.1.3. Stałe pochodne dla węglowodorów aromatycznych

4.1.3.1. Pochodna nitrowa

Reakcja nitrowania zachodzi dla związków aromatycznych jako substytucja elektrofilowa wodoru jonem nitroniowym NO_2^+ . Do nitrowania używa się mieszaniny nitrującej, reakcja musi być prowadzona w kontrolowany sposób z uwagi na możliwość otrzymania pochodnych z jedną lub większą ilością grup nitrowych. Łatwość z jaką węglowódor ulega reakcji nitrowania i liczba wprowadzonych grup nitrowych zależy od jego budowy.

Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

W kolbie okrągłodennej (50 cm³) do 1 cm³ (lub 1 g) węglowodoru aromatycznego lub jego fluorowcopochodnej dodaje się 4 cm³ stęż. H_2SO_4 , chłodzi i następnie wkrapla powoli, stale wstrząsając, 4 cm³ stężonego HNO_3 . Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i pozostawia do ustania egzotermicznej reakcji, a następnie ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej przez 15 min. Po ochłodzeniu, mieszaninę reakcyjną wlewa się do 25 g drobno potłuczonego lodu. Wytrącony osad odsącza się i przemywa wielokrotnie wodą do zaniku odczynu kwaśnego. W celu oczyszczenia produkt krystalizuje się z 70% etanolu.

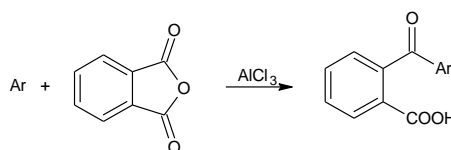
4.1.3.2. Utlenianie łańcucha bocznego

Węglowodory aromatyczne zawierające jeden łańcuch boczny tworzą w reakcjach utleniania kwasy monokarboksylowe będące ciałami stałymi dobrze nadającymi się do identyfikacji. Należy jednak pamiętać, że wszystkie monopodstawne pochodne alkilowe benzenu dają w wyniku utleniania kwas benzoesowy. Metoda ta jest niekorzystna przy większej ilości łańcuchów bocznych, ponieważ aromatyczne kwasy polikarboksylowe są często nietrwałe. Wyjątek stanowią 1,2-dialkilopochodne, gdyż powstający kwas ftalowy daje się łatwo rozpoznać.

Wykonanie

Do 80 cm³ 5% roztworu $KMnO_4$ dodaje się 1 cm³ (lub 1 g) badanej substancji i 0.5 g węglanu sodu. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną od 1 do 4 godz. do zaniku purpurowego zabarwienia nadmanganianu(VII) potasu. Następnie roztwór ochładza się i ostrożnie zakwasza 1 mol/dcm³ H_2SO_4 do odczynu wyraźnie kwaśnego wobec wskaźnika uniwersalnego, a następnie ponownie ogrzewa przez 0.5 godz. i chłodzi w lodzie. Nadmiar $KMnO_4$ usuwa się przez dodatek $NaHSO_3$. Wytrącony osad kwasu odsącza się, przemywa wodą i krystalizuje z wody lub etanolu. Jeżeli osad nie chce się wydzielać można go wyekstrahować eterem, toluenem lub dichlorometanem.

4.1.3.3. Kwasy o-aroilobenzoesowe



Pochodne o-aroilobenzoesowe powstają z bardzo dobrą wydajnością dla węglowodorów aromatycznych, a trochę gorzej dla ich fluorowcopochodnych.

Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zabezpieczoną przed dostępem wilgoci, umieszcza się 1 g węglowodoru, 10 cm³ osuszonego chlorku metylenu, 2.5 g AlCl₃ i 1.5 g bezwodnika kwasu ftalowego, całość ogrzewa się przez 30 min we wrzącej łaźni wodnej a następnie kolbę chłodzi się w lodzie, dodaje 10 cm³ stężonego HCl i wytrząsa przez kilka minut. Do kolby dodaje się 20 cm³ wody w celu rozpuszczenia wszystkich stałych substancji, mieszaninę przenosi się do rozdzielacza i wytrząsa z 25 cm³ eteru. Wodną warstwę (dolną) oddziela się a warstwę eterową (górną) wytrząsa się z 25 cm³ 1 mol/dcm³ Na₂CO₃. Warstwę zawierającą sól powstałego kwasu aroilobenzoesowego przenosi się do zlewki i wytrąca kwas dodając 1 mol/dcm³ HCl do odczynu kwaśnego. Otrzymany kwas o-aroilobenzoesowy sączy się na lejku Büchnera, przemywa 50 cm³ wody i krystalizuje z rozcieńczonego etanolu.

4.2. Alkohole

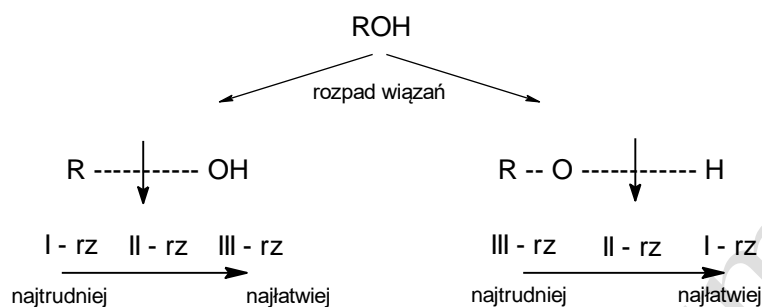
Alkohole są substancjami ciekłymi lub stałymi o temperaturach wrzenia znacznie wyższych niż temperatury wrzenia węglowodorów, halogenków alkilowych i eterów o tej samej liczbie atomów węgla. Wzrost ten spowodowany jest obecnością wiązań wodorowych. Temperatura wrzenia alkoholi rośnie ze wzrostem długości łańcucha a maleje ze wzrostem jego rozgałęzienia.

Niższe alkohole dobrze rozpuszczają się w wodzie, ze względu na hydrofilowe własności grupy wodorotlenowej, w miarę wzrostu długości łańcucha rozpuszczalność maleje z uwagi na hydrofobowe własności części węglowodorowej. Wyższe alkohole i wszystkie alkohole aromatyczne są nierozpuszczalne w wodzie.

Pierwszą informację o możliwości występowania alkoholu w badanej próbce można uzyskać (dla związków ciekłych) obserwując jej zachowanie po dodaniu sodu w procesie stąpia z sodem (wydzielają się pęcherzyki powstającego wodoru), jest to jednak reakcja

niespecyficzna gdyż dają ją również takie związki jak kwasy i fenole, a także związki zanieczyszczone wodą.

W analizie wykorzystuje się różnice w reaktywności alkoholi o różnej rzędowości w reakcjach substytucji nukleofilowej (S_N1 i S_N2). Zdolność reagowania z odczynnikami nukleofilowymi, a więc i zasadowość, rośnie wraz z rzędowością, natomiast kwasowość maleje.



Charakterystyczne, zależne od rzędowości zachowanie alkoholi obserwuje się również w reakcjach utlenienia.

4.2.1. Próba ogólna na obecność alkoholi próba z metawanadanem(V) amonu i 8-hydroksychinoliną

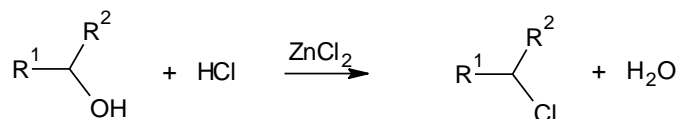
Mieszanka metawanadanu(V) amonu (NH_4VO_3) i 8-hydroksychinoliny z alkoholami tworzy połączenia kompleksowe o czerwonym zabarwieniu.

Wykonanie

Do około 1.5 - 2 cm³ badanej substancji dodaje się 0.2 cm³ 0.03% wodnego roztworu NH_4VO_3 , a następnie 1-2 kropli 2.5% roztworu 8-hydroksychinoliny w 6% kwasie octowym, całość wstrząsa się i pozostawia na 2 min. Czerwone lub brunatnoczerwone zabarwienie roztworu wskazuje na obecność alkoholu. (Nadmiar odczynników w obecności alkoholu powoduje powstanie prawie czarnego zabarwienia). W razie wątpliwości można wykonać próbę kontrolną ze znanym alkoholem. Alkohol allilowy, benzyłowy, glicerol oraz alkohole z grupami aminowymi, fenolowymi i karboksylowymi dają próbę negatywną.

4.2.2. Próba Lucasa na alkohole II- i III-rzędowe

Próba Lucasa wykorzystuje różnice w szybkości reakcji substytucji nukleofilowej alkoholi I, II i III rzędowych, oraz brak rozpuszczalności w wodzie powstających chlorków alkilowych.



Wykonanie

Reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej. Do około 0.2 cm³ badanej substancji dodaje się 2 cm³ odczynnika Lucasa. Po krótkim wstrząsaniu obserwuje się, czy i po jakim czasie powstanie w probówce mlecznobiała emulsja pochodząca od wydzielającego się chlorowcoalkanu. Alkohole III-rzędowe reagują szybko, dając natychmiastowe zmętnienie roztworu, alkohole II-rzędowe reagują wolniej (zmętnienie pojawia się po ok. 5 min), I-rzędowe nie reagują wcale. Pojawienie się zmętnienia nie zawsze świadczy o pozytywnym wyniku próby Lucasa. Należy zwrócić uwagę na możliwość tworzenia emulsji przez wyższe alkohole, które nie rozpuszczają się w wodzie. Zmętnienie wynikające z takiej przyczyny najczęściej zmienia się po chwili w wyraźne dwie warstwy niemieszających się cieczy.

Dla potwierdzenia zróżnicowania można wykonać reakcję z kwasem solnym. Do 2 cm³ stężonego *HCl* dodaje się 3 krople badanego alkoholu - alkohole III-rzędowe dają zmętnienie w ciągu 2-10 min., natomiast alkohole II-rzędowe w tych warunkach nie reagują.

Nietypowo w próbie Lucasa zachowują się alkohole: benzyłowy, allilowy i cynamonowy, które mimo tego, że są I-rzędowe, reagują jak III-rzędowe wskutek stabilizacji rezonansowej przejściowego karbokationu.

Odczynnik Lucasa: 32 g bezwodnego, *ZnCl*₂ w 20 cm³ stężonego *HCl*.

4.2.3. Próba na alkohole I- i II-rzędowe

Mieszanka *HNO*₃ i *K*₂*Cr*₂*O*₇ powoduje utlenienie większości alkoholi I i II-rzędowych, czemu towarzyszy pojawienie się ciemnoniebieskiego lub niebieskozielonego zabarwienia. Alkohole III-rzędowe reakcji tej nie ulegają. Pozytywny wynik reakcji daje większość związków ulegających reakcji utlenienia. Dlatego reakcję tą wykonuje się tylko w wypadku konieczności rozróżnienia rzędowości alkoholi, a nie stwierdzenia ich obecności.

Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

Doświadczenie wymaga ostrożności i ścisłego trzymania się poleceń zawartych w przepisie.

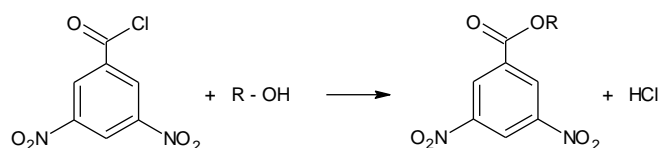
Do 5 cm³ 7.5 mol/dcm³ *HNO*₃ dodaje się 5 kropli 5% wodnego roztworu *K*₂*Cr*₂*O*₇, a następnie 1 cm³ 10% wodnego roztworu badanego związku (nierozpuszczalne w wodzie związki dodaje się bezpośrednio do mieszaniny kwasu i dwuchromianu w ilości 0.2 cm³ lub 0.2 g) i starannie wytrząsa. Probówkę pozostawia się pod digestorium na kilka minut. Pojawienie

się niebieskiego zabarwienia (w ciągu 5 min) wskazuje na obecność I lub II rzędowego alkoholu.

4.2.4. Stała pochodna dla alkoholi

4.2.4.1. 3,5-dinitrobenzoesan (lub p-nitrobenzoesan)

Alkohole reagują z chlorkiem 3,5-dinitrobenzoilu z utworzeniem odpowiedniego stałego estru wg reakcji:



Wykonanie

0.5 g chlorku 3,5-dinitrobenzoilu (lub p-nitrobenzoilu) miesza się z 2 cm³ badanego alkoholu i ogrzewa w suchej probówce do łagodnego wrzenia przez 5 min. Czas ogrzewania przedłuża się do 10-30 min dla alkoholi II- i III-rzędowych. Następnie wlewa się mieszaninę reakcyjną do 10 cm³ bardzo zimnej wody destylowanej, chłodzi w lodzie i jak najszybciej odsącza. Otrzymany osad przemywa się 10 cm³ 2% roztworu $NaHCO_3$, a następnie zimną wodą i krystalizuje z 70% etanolu. Ponieważ otrzymany osad jest łatwo hydrolizującym estrem krystalizację należy przeprowadzić bardzo szybko ograniczając czas ogrzewania estru w etanolu do minimum.

4.3. Związki z grupą karbonylową (aldehydy i ketony)

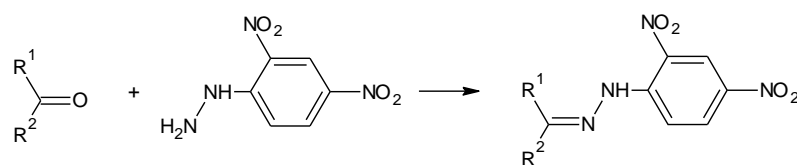
Reaktywność aldehydów i ketonów wiąże się z polarnością grupy karbonylowej, uaktywnieniem atomów wodoru przy węglu α oraz obojętnym charakterem chemicznym grupy CHO która nie odszczepia ani nie przyłącza protonów.

W analizie wykorzystuje się reakcje kondensacji (z aminami, fenolami, semikarbazydem) i substytucji w położeniu α (próba Legala) oraz reakcje utleniania słabymi utleniaczami (Ag_2O , CuO) aldehydów do kwasów karboksylowych (próby Tollensa, Fehlinga, Benedicta). Mimo, że do najczęściej opisywanych reakcji charakterystycznych na aldehydy należą reakcje Tollensa, Fehlinga i Benedicta ich praktyczne znaczenie jest małe. Reakjom tym ulegają wszystkie związki łatwo ulegające utlenieniu.

4.3.1. Próba ogólna na obecność związków karbonylowych próba z 2,4-dinitrofenylohydrazyną

Ogólna reakcja, pozwalająca na stwierdzenie obecności grupy karbonylowej, dla

aldehydów i ketonów przebiega wg równania:



Wykonanie

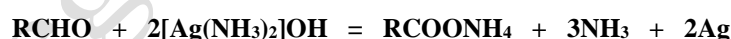
Do 2 – 3 kropli (lub ok. 0.1 g) badanej substancji rozpuszczonej w jak najmniejszej ilości wody lub etanolu dodaje się 3 cm³ odczynnika dinitrofenylohydrazynowego i ogrzewa do wrzenia a następnie chłodzi w zimnej wodzie. Jeżeli w badanym związku występowała grupa karbonylowa w próbówce powstaje żółty, pomarańczowy lub ceglastoczerwony osad. Jeżeli osad nie powstaje od razu, należy próbę odstawić na 10 min. w temperaturze pokojowej.

Odczynnik dinitrofenylohydrazynowy: - 2 g 2,4-dinitrofenylohydrazyny rozpuszcza się w 15 cm³ stęż. H₂SO₄. Roztwór ten dodaje się, mieszając i chłodząc do 150 cm³ etanolu, po czym rozcieńcza 500 cm³ wody destylowanej, miesza i sączy.

4.3.2. Aldehydy

4.3.2.1. Próba Tollensa (reakcja „lustro srebrowego”)

Próba Tollensa polega na redukcji amoniakalnego roztworu tlenku srebra(I) do metalicznego srebra. Reakcji tej ulegają jednak wszystkie związki łatwo ulegające utlenieniu. Reakcja ta pozwala na odróżnienie aldehydów od ketonów, które tej reakcji nie dają. Próba Tollensa zachodzi wg równania:



Reaktywność aldehydów w próbie Tollensa spada w miarę wzrostu ich masy cząsteczkowej. Należy pamiętać, że reakcja ta nie może być przeprowadzana wobec związków tworzących sole srebrne.

Wykonanie

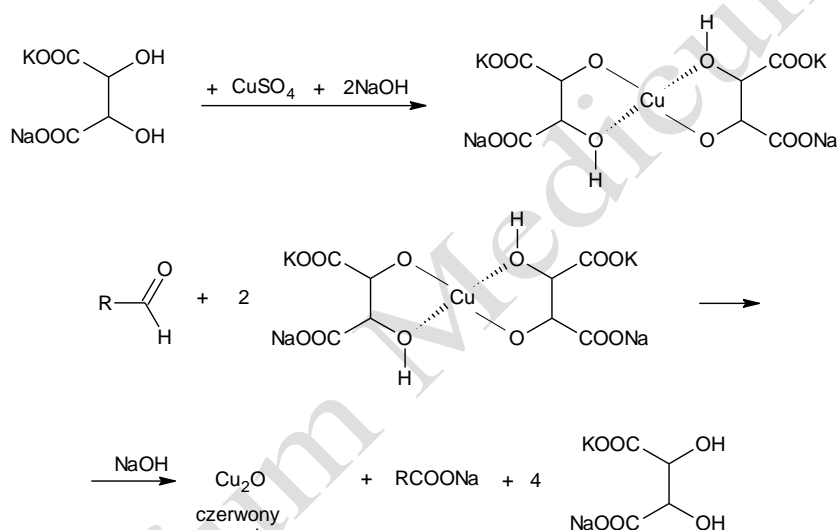
Do 2 cm³ 5% roztworu AgNO₃ dodaje się jedną kroplę 5% roztworu NaOH, a następnie kroplami, wstrząsając, 2% roztwór amoniaku do całkowitego rozpuszczenia osadu Ag₂O (należy unikać nadmiaru). Do tak przygotowanego odczynnika dodaje się niewielką ilość wodnego (dla związków rozpuszczalnych w wodzie) lub alkoholowego (dla nierozpuszczalnych w wodzie) roztworu badanej substancji i pozostawia do wydzielenia metalicznego srebra w postaci „lustro”

na ściankach probówki, lub szarego osadu w roztworze. Jeżeli reakcja na zimno nie zachodzi, należy probówkę ogrzać we wrzącej wodzie.

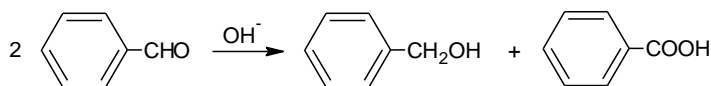
4.3.2.2. Redukcja odczynnika Fehlinga

Odczynnik Fehlinga będący mieszaniną roztworu $CuSO_4$ (Fehling I) i alkalicznego roztworu winianu potasu sodu (Fehling II) utlenia aldehydy alifatyczne (pod których wpływem jony Cu^{2+} zostają zredukowane do jonów Cu^+) i powstaje osad Cu_2O wg podanego poniżej równania.

Rola winianu potasu sodu polega na chwilowym wiązaniu jonów Cu^{2+} w związek kompleksowy co zapobiega powstawaniu osadu $Cu(OH)_2$.



Większość aldehydów aromatycznych i ketony reakcji tej nie dają. Dla aldehydów aromatycznych w środowisku zasadowym zachodzi szybsza reakcja Cannizarro.



Wykonanie

Do mieszaniny równych objętości (np. po 1 cm^3) odczynników Fehlinga I i II dodaje się niewielką ilość (2 krople lub około 0.05 g) badanego związku i ostrożnie ogrzewa. W obecności aldehydu alifatycznego wytrąca się ceglastoczerwony osad Cu_2O .

Fehling I: $17.3\text{ g } CuSO_4 \times 5\text{ H}_2O$ w 250 cm^3 wody zadany 3 kroplami stężonego H_2SO_4

Fehling II: 86.5 g winianu sodowo-potasowego i $30\text{ g } NaOH$ w 250 cm^3 wody

4.3.2.3. Redukcja odczynnika Benedicta

Reakcja jest charakterystyczna wyłącznie dla aldehydów alifatycznych.

Wykonanie

Do około 1 cm³ 2% wodnego lub alkoholowego roztworu badanej substancji dodaje się 5 cm³ odczynnika Benedicta i ogrzewa do wrzenia. W obecności aldehydów z roztworu powinien wytrącić się ceglastoczerwony osad Cu_2O , a w przypadku bardzo małej ilości substancji po dłuższym czasie osad żółty lub żółtozielony.

Odczynnik Benedicta – 86.5 g cytrynianu sodu ($2Na_3C_6H_5O_7 \cdot 11H_2O$) i 50 g bezwodnego Na_2CO_3 rozpuszczone w około 300 cm³ wody łączy się z wodnym roztworem siarczanu miedzi zawierającym 8.65 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ (w jak najmniejszej ilości wody), a następnie dopełnia wodą do 500 cm³.

4.3.3. Ketony

4.3.3.1. Próba Legala

Próbie Legala dają **metrylo- i metylenoketony** tworząc z pentacyjanonitrozylżelazianem(III) sodu barwne α -C-nitrozoketony.

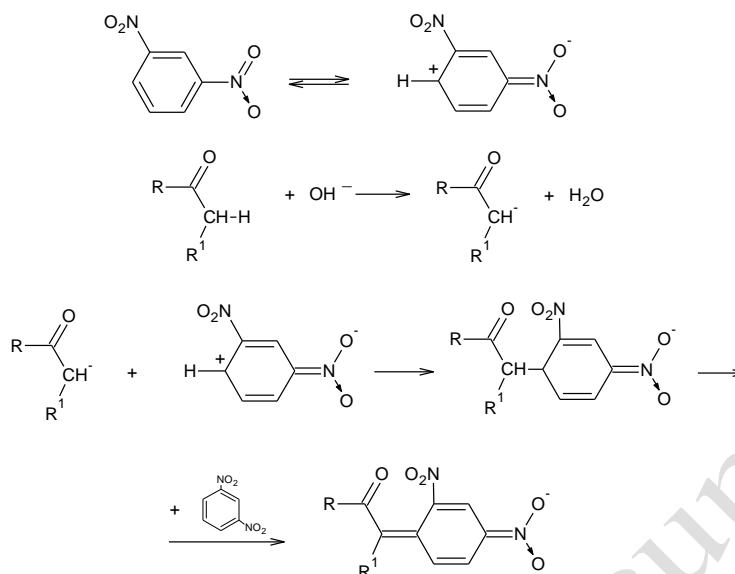
Wykonanie

1-2 krople wodnego lub etanolowego roztworu badanej substancji miesza się z 1-2 kroplami 2% roztworu pentacyjanonitrozylżelazianu(III) sodu i pozostawia na kilka minut. Następnie dodaje się kroplę 2 mol/dcm³ $NaOH$. W razie obecności metylo i metylenoketonów powstaje brunatnoczerwone zabarwienie, które po dodaniu 1-2 kropli lodowatego kwasu octowego zmienia się na czerwone bądź niebieskie.

4.3.3.2. Reakcja Zimmermanna

Reakcja Zimmermanna jest charakterystyczna dla **metrylo i metylenoketonów** oraz niektórych aldehydów. Próba wykorzystuje reakcje substytucji nukleofilowej w m-dinitrobenzenie, zachodzące w środowisku alkalicznym, w wyniku których, tworzą się połączenia ulegające utlenieniu do barwnych produktów. Reakcje utlenienia zachodzą pod wpływem m-dinitrobenzenu (m-dinitrobenzen w środowisku alkalicznym ulega redukcji do m-nitrofenylohydroksylaminy). Za barwę odpowiedzialny jest sprzężony układ czterech wiązań

podwójnych w powstającym produkcie.

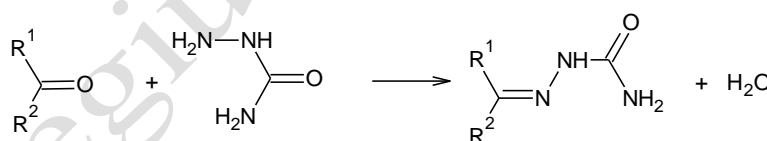


Wykonanie

Do niewielkiej ilości badanej substancji ciekłej lub etanolowego roztworu substancji stałej dodaje się kilka kryształków 1,3-dinitrobenzenu, a następnie kilka kropli 15% roztworu KOH. Pojawienie się czerwono-fioletowego zabarwienia świadczy o pozytywnym wyniku reakcji.

4.3.4. Stałe pochodne dla aldehydów i ketonów

4.3.4.1. Semikarbazony



Wykonanie

Dla aldehydów i ketonów rozpuszczalnych w wodzie

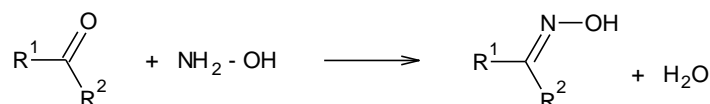
W probówce 0.4 g (lub 0.5 cm³) związku karbonylowego miesza się z 0.5 g chlorowodoru semikarbazyny, dodaje 0.8 g trihydratu octanu sodu i całość rozpuszcza w 5 cm³ wody. Roztwór ogrzewa się przez kilka minut we wrzącej łaźni wodnej, pozostawia do ostudzenia, a następnie chłodzi w wodzie z lodem. Wydzielone kryształy semikarbazonu odsączają się i krystalizują z wody lub rozcieńczonego (25-50%) etanolu.

Dla aldehydów i ketonów nierozpuszczalnych w wodzie

W probówce 0.4 g (lub 0.5 cm³) związku karbonylowego rozpuszcza się w 5 cm³ etanolu, dodaje wody do lekkiego zmętnienia i usuwa je z kolei kilkoma kroplami etanolu.

Następnie dodaje się 0.5 g chlorowodoru semikarbazydu i 0.8 g trihydratu octanu sodu, dokładnie miesza i postępuje jak dla związków rozpuszczalnych w wodzie.

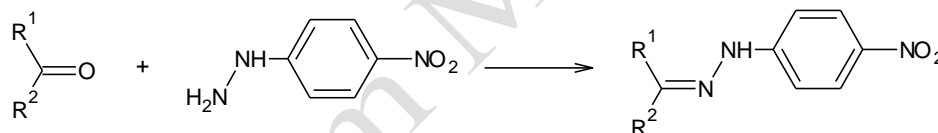
4.3.4.2. Oksymy



Wykonanie

W kolbie okrągłodennej do 0.5 g chlorowodoru hydroksylaminy rozpuszczonego w 2 cm³ wody dodaje się 2 cm³ 10% roztworu *NaOH* i 0.2 g (lub 0.3 cm³) związku karbonylowego. Jeżeli roztwór nie jest klarowny, dodaje się minimalną ilość etanolu konieczną do rozpuszczenia osadu. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i ogrzewa przez 30 min. Mieszaninę wylewa się do zlewki i chłodzi, jeżeli z zimnego roztworu osad nie wypada dodaje się wody (nawet 3 krotną objętość). Powstały osad odsącza się i krystalizuje z czystego lub rozcieńczonego etanolu.

4.3.4.3. *p*-Nitrofenylohydrazony



Wykonanie

W kolbie okrągłodennej w 10 cm³ etanolu zadanego 2 kroplami stężonego kwasu octowego rozpuszcza się 0.5 g *p*-nitrofenylohydrazyny i 0.5 g (lub 0.5 cm³) związku karbonylowego. Kolbę zamyka się chłodnicą zwrotną i ogrzewa przez 20 min. Mieszaninę wylewa się do zlewki i chłodzi, a powstały osad sączy i krystalizuje z etanolu.

4.3.4.4. 2,4-dinitrofenylohydrazony

Wykonanie

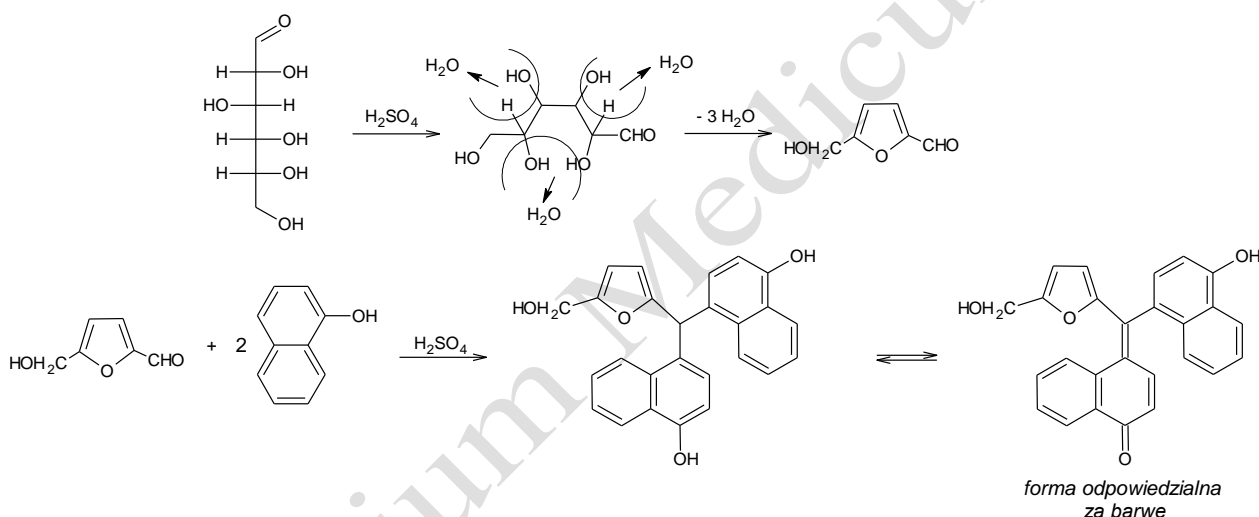
W kolbie okrągłodennej w 20 cm³ etanolu rozpuszcza się 0.5 g 2,4-dinitrofenylohydrazyny i 0.2 g (lub 0.3 cm³) związku karbonylowego. Kolbę zamyka się chłodnicą zwrotną i ogrzewa do wrzenia. Po 2 min kolbę powoli się ochładza i dodaje 0.5 cm³ stężonego *HCl* a następnie ponownie ogrzewa do wrzenia przez 5 min. Mieszaninę wylewa się do zlewki i chłodzi, a powstały osad sączy i krystalizuje z czystego lub rozcieńczonego etanolu.

4.4. Węglowodany

Mono i disacharydy są bezbarwnymi substancjami stałymi (lub gęstymi syropami). Związki te dobrze rozpuszczają się w wodzie, a nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych. Omówiona w tym rozdziale analiza nie obejmuje polisacharydów.

4.4.1. Próba ogólna dla węglowodanów próba Molischa

W próbie tej wykorzystuje się tworzenie barwnych produktów kondensacji α -naftolu z aldehydem 2-furylowym lub 5-hydroksymetylo-2-furylowym, powstającymi w wyniku reakcji węglowodanów ze stęż. H_2SO_4 .



Wykonanie

W probówce sporządza się roztwór zawierający 20 mg badanej substancji, 0.5 cm³ wody i 3 krople 10% metanolowego roztworu α -naftolu. Do tak sporządzonego roztworu dodaje się ostrożnie 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego, tak aby kwas spływał po ścianie ukośnie ustawionej probówki nie ulegając zmieszaniu z roztworem wodnym.

Jeżeli badany związek był cukrem na granicy utworzonych warstw powinien powstać pierścień o zabarwieniu początkowo fioletowoczerwonym, które z czasem przechodzi w ciemnopurpurowe. Po 2 min. do wstrząśniętego wcześniej roztworu w probówce dodaje się bardzo ostrożnie 5 cm³ wody co w wypadku obecności węglowodanu prowadzi do powstania ciemnofioletowego osadu. Reakcję pozytywną dają również niektóre kwasy (cytrynowy i szczawiooctowy), jak również wiele związków karbonylowych.

4.4.2. Reakcja z odczynnikiem Barfoeda – odróżnienie monosacharydów od oligosacharydów

Reakcja ta pozwala na wstępne odróżnienie monosacharydów od oligosacharydów, gdyż te ostatnie w stosowanych warunkach nie ulegają utlenieniu, mając zablokowaną grupę aldehydową zdolną do redukcji odczynnika.

Wykonanie

Do około 20 mg badanego związku dodaje się 2 cm³ odczynnika Barfoeda i ogrzewa we wrzącej łaźni wodnej przez 5 min. W przypadku obecności monosacharydów po ochłodzeniu lub jeszcze podczas ogrzewania roztworu powstaje ceglastoczerwony osad Cu₂O. Reakcji nie należy przedłużać gdyż pozytywny jej wynik - powstanie Cu₂O - jest wtedy rezultatem utlenienia monosacharydów, będących produktami hydrolizy oligosacharydów.

Odczynnik Barfoeda - 6.5 g octanu miedzi (II) w 100 cm³ 1% kwasu octowego.

4.4.3. Reakcja z molibdenianem(VI) amonu – odróżnienie monosacharydów od oligosacharydów

Reakcja ta jest charakterystyczna dla monosacharydów, które w warunkach próby (środowisko obojętne), w odróżnieniu od oligosacharydów, redukują molibdenian(VI) amonu.

Wykonanie

W probówce w 1 cm³ wody rozpuszcza się 0.1 g badanego węglowodanu i dodaje 1 cm³ 8% roztworu molibdenianu(VI) amonu, dokładnie miesza i ogrzewa we wrzącej łaźni wodnej przez 3 min. Wyraźnie niebieskie lub zielone zabarwienie roztworu wskazuje na obecność monosacharydu. Reakcję tę daje również glicerol, kwas szczawiowy i winowy oraz maltoza.

4.4.4. Reakcja z floroglucyną – odróżnienie pentoz od heksoz

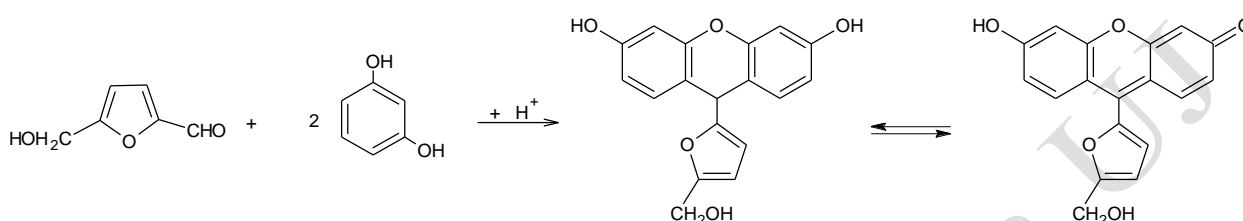
Reakcja ta jest charakterystyczna dla pentoz tworzących przy ogrzewaniu z HCl aldehyd 2-furylowy, który daje barwny produkt kondensacji z floroglucyną.

Wykonanie

10 mg badanego węglowodanu rozpuszcza się w 5 cm³ 6 mol/dcm³ HCl, dodaje 10 mg floroglucyny i ogrzewa do wrzenia przez minutę. Pojawienie się wyraźnego czerwonego zabarwienia wskazuje na obecność pentozy. Heksozy reagują z utworzeniem zabarwienia żółtego, pomarańczowego lub brunatnego.

4.4.5. Próba Seliwanowa – odróżnianie ketoz od aldoz

Próba ta odróżnia ketozy od aldoz, gdyż ketozy w stosowanych warunkach reakcji ulegają nawet 20 razy szybciej przemianie w aldehyd 5-hydroksymetylo-2-furylowy, którego obecność stwierdza się obserwując jego barwne kompleksy z rezorcyną.



Wykonanie

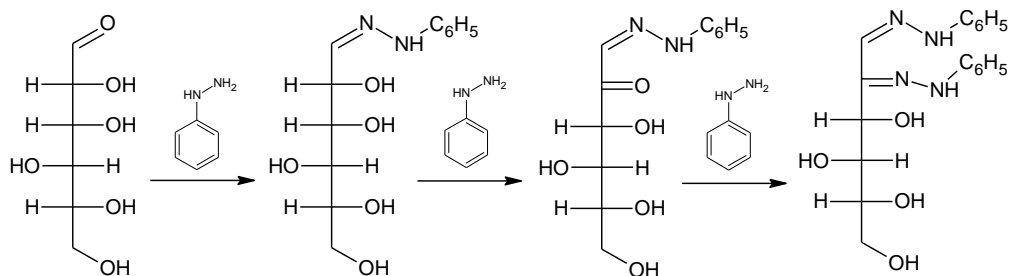
0.1 g badanego cukru rozpuszczonego w 1 cm³ wody ogrzewa się w probówce do wrzenia z 1 cm³ odczynnika Seliwanowa. Powstające w ciągu 2 min. czerwone zabarwienie świadczy o obecności ketozy, natomiast aldozy dają pozytywną reakcję po znacznie dłuższym ogrzewaniu lub długim odstaniu.

Odczynnik Seliwanowa - 50 mg rezorcyny w 100 cm³ 12% HCl.

4.4.6. Stałe pochodne dla węglowodanów

4.4.6.1. Osazony

Tworzenie osazonów jest jedną z najbardziej charakterystycznych reakcji węglowodanów. Temperatura topnienia, forma krystaliczna oraz czas, po którym tworzą się osazony, są cennymi wskazówkami analitycznymi. W reakcji tworzenia osazonów biorą udział trzy cząsteczki fenylhydrazyny: dwie ulegają reakcji addycji a trzecia pełniąc rolę utleniacza jest zredukowana do aniliny i amoniaku. Monosacharydy w reakcji z jedną cząsteczką fenylhydrazyny dają produkt kondensacji w którym w obecności nadmiaru fenylhydrazyny następuje utlenienie grupy hydroksylowej sąsiadującej z grupą aldehydową monosacharydu a następnie zachodzi następna reakcja addycji fenylhydrazyny do nowo utworzonej grupy karbonylowej.

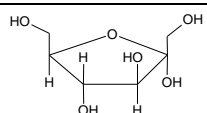
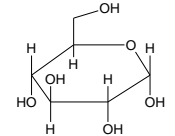
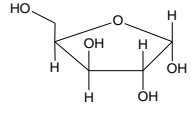
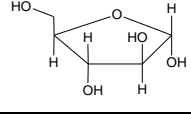
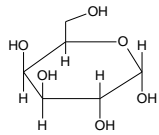
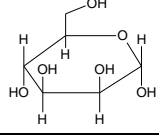
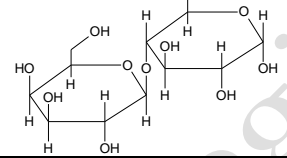
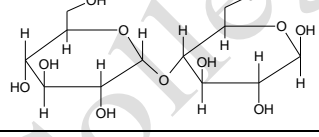
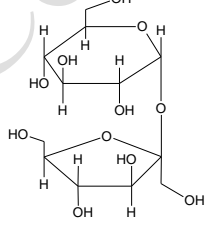


Jak widać z reakcji cukry różniące się tylko konfiguracją przy drugim atomie węgla dają te same osazony co można zauważyć analizując własności fizyczne takich cukrów jak glukoza, mannoza i fruktoza, których osazony mają te same temperatury topnienia, jednak inne czasy ich tworzenia.

Wykonanie

W probówce w 2 cm² wody destylowanej rozpuszcza się 0.2 g chlorowodoru fenylhydrazyny i 0.3 g krystalicznego octanu sodu. Do tak przygotowanego klarownego roztworu dodaje się 0.1 g badanego cukru, probówkę zatyka się zwitkiem waty i **natychmiast** wstawia do zlewki z **wrzącą** wodą. Podczas ogrzewania należy pilnie zwracać uwagę, po jakim czasie (od rozpoczęcia ogrzewania) pojawia się osad, gdyż czas ten jest zróżnicowany dla poszczególnych węglowodanów (tabela. 2). Po pojawieniu się osadu ogrzewa się probówkę jeszcze kilka minut, a następnie chłodzi w wodzie z lodem, a wydzielony osad odsącza, suszy i oznacza jego temperaturę topnienia.

Tabela. 2
 Własności cukrów

Numer rys.	Cukier	Temp. rozkładu [°C]	Czas tworzenia osazonu w gorącym roztworze [min]	Temp. topnienia osazonu [°C]
	fruktoza	104	2	205
	glukoza (uwodniona) glukoza (bezwodna)	90 146	4 - 5	205
	ksyloza	145	7	164
	arabinoza	161	9	166
	galaktoza (uwodniona) galaktoza (bezwodna)	120 170	15 - 19	201
	mannoza	132	0.5	205
	laktoza (uwodniona) laktoza (bezwodna)	203 223	*	200
	maltoza (uwodniona) maltoza (bezwodna)	100 165	*	206
	sacharoza	185	30 **	205

* Osazony wydzielają się dopiero po ochłodzeniu ze względu na dobrą rozpuszczalność w wodzie

** W tym czasie następuje hydroliza sacharozy i powstanie osazonów produktów hydrolizy

4.5. Związki o charakterze kwaśnym (Fenole, Kwasy)

4.5.1. Fenole

Fenole są krystalicznymi substancjami stałymi z wyjątkiem o-bromofenolu, o-chlorofenolu, m-krezolu i m-metoksyfenolu. Rozpuszczalność w wodzie fenoli rośnie ze wzrostem liczby grup wodorotlenowych w cząsteczce. Cechą fenoli jednowodorotlenowych jest charakterystyczny zapach.

Fenole dają w obrębie grupy *OH* reakcje podobne do reakcji alkoholi (z przewagą charakteru kwasowego), jako związki aromatyczne fenole ulegają łatwo (ze względu na aktywujący wpływ grupy *OH*) typowym reakcjom substytucji elektrofilowej, z których bromowanie i sprzęganie ze związkami diazoniowymi jest wykorzystywane w analizie. Przydatne do identyfikacji fenoli są również barwne kompleksy z *FeCl₃* oraz produkty reakcji z mieszaniną kwasu azotowego(III) i stężonego siarkowego(VI).

4.5.1.1 Próba ogólna na fenole badanie odczynu

Ze względu na dużo większą w porównaniu z alkoholami kwasowość fenoli ich wodne roztwory często wykazują odczyn kwaśny.

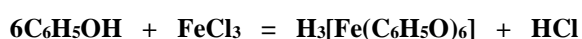
Jako słabe kwasy fenole rozpuszczają się w 5% roztworze *NaOH*, ale są nierozpuszczalne (w przeciwieństwie do kwasów) w 5% *NaHCO₃*. Wyjątek stanowią fenole zawierające w pierścieniu grupy silnie elektroujemne (kwas pikrynowy, 2,4-dinitrofenol).

Wykonanie

Niewielką ilość badanej próbki (około 50 mg) należy rozpuścić w wodzie a w wypadku słabej rozpuszczalności w wodnym roztworze etanolu i zbadać odczyn za pomocą papierka uniwersalnego. Rozpuszczalność w *NaOH* i *NaHCO₃* jest badana przy kwalifikacji związku do grupy rozpuszczalności.

4.5.1.2. Próba z chlorkiem żelaza(III)

Fenole tworzą barwne związki kompleksowe z *FeCl₃* powstające zgodnie z równaniem:



Wykonanie

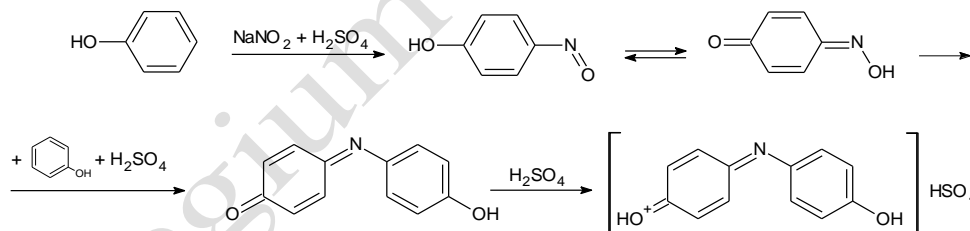
Okolo 0.05g, lub 3 krople fenolu rozpuszcza się w 3 cm³ wody lub 40% etanolu. Następnie dodaje się po jednej kropli 1% wodny roztwór $FeCl_3$ obserwując pojawienie się zabarwienia (czasem tylko przejściowego) po dodaniu każdej kolejnej kropli (maksymalnie 5 kropli). Fenole dają zabarwienia zielone, niebieskie, fioletowe lub purpurowe, zabarwienie żółte i pomarańczowe jest negatywnym wynikiem próby. Większość nitrofenoli z $FeCl_3$ nie daje reakcji pozytywnej. Barwne (najczęściej czerwone) produkty reakcji z $FeCl_3$ dają również związki zdolne do enolizacji w których udział formy enolowej jest stosunkowo duży (przykładowo acetyloaceton, acetylooctan etylu). W razie wątpliwości dla porównania wskazane jest wykonanie ślepej próby ze stosowanymi odczynnikami bez dodatku badanej substancji.

4.5.1.3. Reakcja Liebermanna – indofenolowa

(dla fenoli nie posiadających podstawników jednocześnie w pozycji orto i para)

Fenole w mieszaninie kwasów azotowego(III) i stężonego siarkowego tworzą barwne produkty C-nitrozowania w położeniu *para*. Reakcję tę dają też związki aromatyczne z grupami dialkiloaminowymi. Negatywny wynik tej reakcji dają nitrofenole i fenole z grupami $\sim CHO$, $\sim COOH$ i $\sim COCH_3$.

Przebieg reakcji pokazano na przykładzie fenolu.

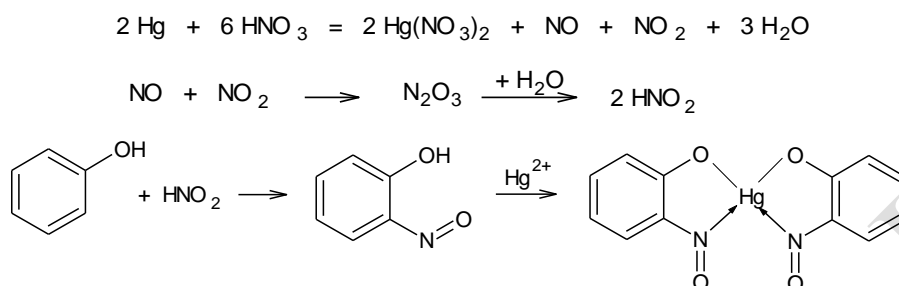
**Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium**

Okolo 0.02 g (lub 2 krople) fenolu umieszcza się w suchej probówce, dodaje kryształek $NaNO_2$ i zadaje kilkoma kroplami stężonego kwasu siarkowego – zawartości próbki nie należy mieszać. W wypadku obecności fenolu po kilku minutach pojawia się zabarwienie zielone, niebieskie lub czerwone pogłębiające się po dodaniu kilku kropli wody.

4.5.1.4. Próba z odczynnikiem Millona

Próba Millona jest charakterystyczna dla fenoli, o co najmniej jednej niepodstawionej pozycji *orto*. Jest szczególnie cenna dla fenoli podstawionych w położeniu *para*, które nie dają reakcji Liebermanna.

Monofenole z odczynnikiem Millona ulegają reakcji nitrozowania w pozycji *orto*, której produkt – o-nitrozopochodna – tworzy barwny kompleks z jonami Hg^{2+} .



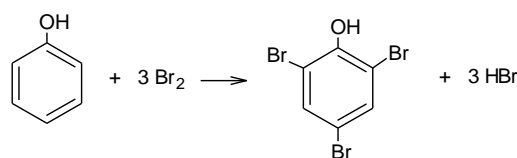
Wykonanie

Kroplę etanolowego, wodnego lub eterowego roztworu badanej substancji miesza się z kroplą odczynnika Millona i pozostawia na kilka minut. W obecności fenoli roztwór przyjmuje zabarwienie czerwone. Jeżeli zabarwienie nie pojawia się na zimno, mieszankę należy krótko ogrzać we wrzącej łaźni wodnej. Pozytywną reakcję daje również anilina.

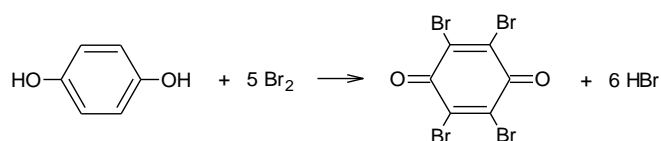
Odczynnik Millona - 1 g rtęci w 1 cm^3 dymiącego HNO_3 , rozcieńczony 2 cm^3 wody

4.5.1.5. Próba z bromem

Ze względu na obecność aktywującej pierścien grupy hydroksylowej fenole reagują z bromem w temperaturze pokojowej bez użycia katalizatorów. Jeżeli do bromowania używa się wody bromowej wytrąca się trudno rozpuszczalny w wodzie najczęściej biały lub lekko żółty produkt bromowania. Produkty reakcji bromowania są również używane do identyfikacji fenoli jako ich stałe pochodne. Monohydroksylowe fenole tworzą polibromopochodne:



Fenole polihydroksylowe w reakcjach bromowania ulegają równocześnie bromowaniu i utlenieniu do chinonów:



Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

Do 0.5 cm³ nasyconego wodnego roztworu substancji (dla fenoli trudno rozpuszczalnych używa się około 20% etanolu) dodaje się kroplami wodę bromową, aż do utrzymania się jasnożółtej barwy. Na obecność fenolu wskazuje początkowe odbarwienie wody bromowej i następnie wydzielanie osadu produktu bromowania.

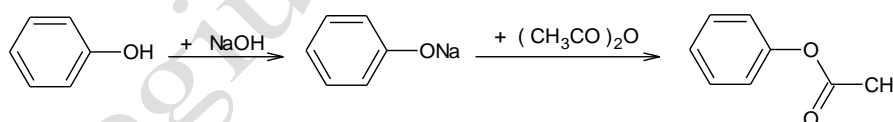
Powstanie brązowego zabarwienia wskazuje często na obecność chinonu.

4.5.1.6. Stałe pochodne dla fenoli**4.5.1.6.1. Pochodna bromowa****Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium**

W małej erlenmajerce do 0.25 g analizowanego fenolu rozpuszczonego lub zawieszonego w 10 cm³ wody dodaje się powoli, ciągle wstrząsając po kilka kropli wody bromowej, aż do uzyskania trwałego, żółtego zabarwienia roztworu. Następnie dodaje się około 30 cm³ wody i wstrząsa mocno, aby rozbić większe grudki wydzielającego się osadu. Osad ten odsącza się, przemywa rozcieńczonym roztworem *NaHSO*₃ a potem wodą i krystalizuje z czystego lub rozcieńczonego etanolu.

4.5.1.6.2. Octan

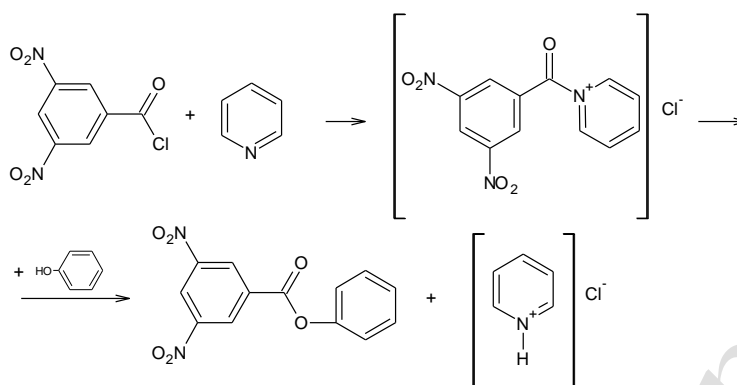
Octany fenoli otrzymuje się w reakcji:

**Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium**

Syntezę prowadzi się w kolbie okrągłodennej o pojemności 50 cm³ pod chłodnicą zwrotną. Cały zestaw musi być dokładnie wysuszony. Do 0.5 g badanego fenolu dodaje się ostrożnie 3 cm³ świeżo destylowanego bezwodnika octowego. Po ustaniu samorzutnej reakcji mieszaninę ogrzewa się 20 min pod chłodnicą zwrotną. Najłatwiej reagują fenole polihydroksylowe. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną wlewa się do ok. 50 cm³ wody z lodem i (po hydrolizie nadmiaru bezwodnika) zadaje 2 mol/dcm³ *HCl* do zaniku zapachu pirydyny. Osad odsącza się, przemywając na sączku wodą do reakcji obojętnej i krystalizuje z etanolu.

4.5.1.6.3. 3,5- dinitrobenzoesan

Chlorek 3,5-dinitrobenzoilu w reakcji z fenolami w roztworze zawierającym pirydynę tworzy 3,5-dinitrobenzoesany według reakcji:



Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

Syntezę prowadzi się w kolbie okrągłodennej o pojemności 50 cm³ pod chłodnicą zwrotną. Cały zestaw musi być dokładnie wysuszony. Do 0.5 g badanego fenolu dodaje się 4 cm³ pirydyny suszonej nad *KOH*, następnie dodaje 1.3 g chlorku 3,5-dinitrobenzoilu i ogrzewa przez 30 min. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną wlewa się do około 40 cm³ 2 mol/dcm³ *HCl* (do zaniku zapachu pirydyny). Następnie osad odsącza się i przemywa najpierw 10 cm³ 1 mol/dcm³ *Na₂CO₃*, a następnie wodą do odczynu obojętnego. Osad krystalizuje z czystego lub rozcieńczonego etanolu.

4.5.2. Kwasy

O obecności kwasu świadczy przede wszystkim rozpuszczalność badanego związku w zasadach, co można stwierdzić w próbie oznaczania rozpuszczalności i zaliczeniu związku do grupy **Kw**. Kwasy rozpuszczalne w wodzie wykazują kwaśny odczyn roztworu.

W analizie kwasów najważniejszą rolę spełniają reakcje zachodzące w obrębie grupy karboksylowej. Wykorzystywane są te, które wiążą się bezpośrednio z charakterem kwasowym tych związków (próba ze wskaźnikiem uniwersalnym, próba jodan-jodek, próba z *NaHCO₃*). Charakterystyczną reakcją jest też estryfikacja. Inne reakcje analityczne związane są z indywidualnymi właściwościami różnych rodzajów kwasów.

4.5.2.1. Próba ogólna na kwasy badanie odczynu.

4.5.2.1.1. *Próba ze wskaźnikiem uniwersalnym*

Wykonanie

Próbe można wykonywać z roztworem wskaźnika lub z papierkiem uniwersalnym, który zanurza się na sekundę w wodnym roztworze badanego związku, odczekuje chwilę i porównuje zabarwienie z wzorcową skalą barw odpowiadających określonemu zakresowi pH. Do związków nierozpuszczalnych w wodzie należy najpierw dodać kilka kropli alkoholu lub acetonu a następnie dopiero wody. Równolegle można przygotować próbę ślełą z wodą i użytym rozpuszczalnikiem oraz kroplą wskaźnika.

4.5.2.1.2. *Próba z fenoloftaleiną*

Wykonanie

Na szkiełku zegarkowym umieszcza się **jedną kroplę 0.01 M mol/dcm³ NaOH**, **jedną kroplę** etanolowego roztworu fenoloftaleiny i 4 krople wody, a następnie 4 krople lub niewielką ilość dobrze sproszkowanej badanej substancji. Związki słabo rozpuszczalne w wodzie należy rozpuścić lub zawiesić w 3 kroplach etanolu. Odbarwienie fenoloftaleiny potwierdza charakter kwasowy związku.

4.5.2.1.3. *Próba jodan-jodek na obecność słabych kwasów*

Próba pozwala wykryć obecność słabych kwasów, gdy reakcja ze wskaźnikiem nie jest jednoznaczna. W warunkach reakcji obecność kwasu powoduje powstawanie wolnego jodu wg równania:



Wolny jod powoduje niebieskie zabarwienie skrobi.

Wykonanie

Okolo 5 mg badanej substancji w postaci nasyconego roztworu w 2-3 kroplach etanolu zadaje się w probówce 2 kroplami 2% roztworu KI i 2 kroplami 4% roztworu KIO₃. Probówkę zamyka się zwitkiem waty i ogrzewa przez minutę we wrzącej łaźni wodnej. Po oziębieniu dodaje się 4 krople 0.1% roztworu skrobi. W razie obecności kwasów powstaje fioletowe lub fioletowoniebieskie zabarwienie.

4.5.2.1.4. Reakcja z wodorowęglanem sodu

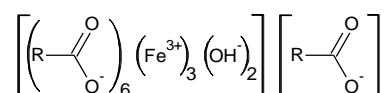
W reakcji tej można odróżnić kwasy od większości fenoli.

Wykonanie

Okolo 1 cm³ 5% roztworu $NaHCO_3$ umieszcza się w probówce i dodaje kroplę (lub 0.01 g) substancji badanej. Wydzielanie się pęcherzyków CO_2 wskazuje na obecność kwasu.

4.5.2.2. Reakcja z chlorkiem żelaza(III)

Kwasy z rozcieńczonym roztworem chlorku żelaza(III) dają wyraźnie zabarwione roztwory lub osady (czerwone, brunatne, żółte, niebieskie) pochodzące od powstających związków typu:



Wykonanie

Niewielką ilość badanego kwasu rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze amoniaku. Nadmiar amoniaku usuwa się przez ogrzanie roztworu do wrzenia. Następnie roztwór chłodzi się, dodaje kilka kropli 3% obojętnego roztworu $FeCl_3$ i obserwuje powstające zabarwienie. Za pozytywny efekt reakcji uznaje się powstanie czerwonego, brunatnego, żółtego lub niebieskiego zabarwienia roztworu lub wypadającego osadu. W razie wątpliwości należy wykonać ślepią próbę i porównać zabarwienia w obu probówkach.

4.5.2.3. Reakcja z rezorcyną

Reakcja ta jest charakterystyczna dla kwasów 1,2-dikarboksylowych oraz ich pochodnych (estrów, bezwodników, imidów). Związki te tworzą z rezorcyną w obecności H_2SO_4 barwniki typu fluoresceiny, które w środowisku alkalicznym wykazują żółtoczerwoną fluorescencję w świetle dziennym, a zieloną lub niebieską w nadfioletowym.

Wykonanie

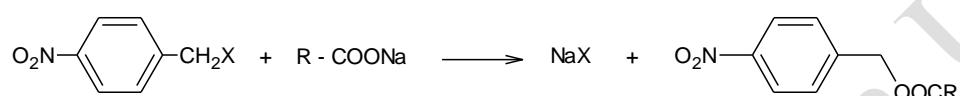
Okolo 3 mg badanej substancji miesza się z niewielką ilością rezorcyny, dodaje kilka kropli stęż. H_2SO_4 , po czym mieszaninę ogrzewa się przez 10 min we wrzącej łaźni wodnej (utrzymanie stałej temperatury jest konieczne dla właściwego przebiegu reakcji). Uzyskaną mieszaninę rozpuszcza się ostrożnie w wodzie, a następnie dodaje 20% roztwór $NaOH$ do reakcji alkalicznej. Pojawienie się fluorescencji, szczególnie intensywnej w świetle nadfioletowym, wskazuje na obecność kwasu 1,2-dikarboksylowego lub 1-hydroksy-1,2-dikarboksylowego. Równoległe do próby badanej przeprowadza się próbę ślepią z tymi samymi

odczynnikami ale bez badanej substancji gdyż produkty rozpadu samej rezorcyny dają zieloną fluorescencję.

4.5.2.4. Stałe pochodne dla kwasów

4.5.2.4.1. Ester p-nitrobenzylowy

Sole kwasów karboksylowych reagują z chlorkiem lub bromkiem p-nitrobenzylu, dając odpowiednie estry p-nitrobenzylowe wg reakcji:

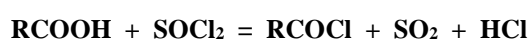


Wykonanie

Najpierw sporządza się słabo kwaśny roztwór soli sodowej badanego kwasu. W kolbie okrągłodennej (50 cm³) umieszcza się 0.5 g badanego kwasu oraz 5 cm³ wody. Następnie dodaje się kroplami 5% roztwór NaOH, aż do pH = 6 wobec wskaźnika uniwersalnego. Roztwór nie może być alkaliczny, bowiem alkalia hydrolyzują bromek p-nitrobenzylowy. Do roztworu w kolbce dodaje się 1.3 g chlorku p-nitrobenzylowego w 10 cm³ etanolu. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną, ogrzewa do wrzenia i jeśli roztwór pozostaje mętny, dodaje się kroplami etanol, aż do uzyskania klarownej cieczy. Mieszaninę ogrzewa się nadal przez 1-3 godz., zależnie od zasadowości kwasu (ok. 1 godz. na każdą grupę karboksylową). Wydzielony po ochłodzeniu ester (czasem do wydzielenia konieczny jest dodatek kilku kropli wody) odsącza się i przemywa ostrożnie 70% etanolem, suszy i krystalizuje z 70% etanolu, acetonu lub rozcieńczonego kwasu octowego. Przy wszystkich operacjach zalecana jest ostrożność, gdyż halogenki p-nitrobenzylowe są związkami silnie drażniącymi błony śluzowe i parząco działają na skórę.

4.5.2.4.2. Anilidy i p-toluidydy

Anilidy i p-toluidydy kwasów karboksylowych otrzymuje się przeprowadzając kwas najpierw w odpowiedni chlorek kwasowy za pomocą chlorku tionylu:

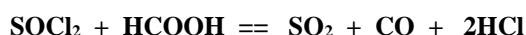


Otrzymany w tej reakcji chlorek kwasowy pod wpływem aniliny lub p-toluidyny przechodzi w odpowiedni amid kwasowy:



Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

W kolbie o pojemności 25 cm³ ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną (zabezpieczoną przed dostępem wilgoci) 1g kwasu z 5 cm³ świeżo destylowanego chlorku tionylu przez 30 min. Po tym czasie wymienia się chłodnicę zwrotną na chłodnicę destylacyjną i oddestylowuje się nadmiar $SOCl_2$ (temp. wrzenia 78°C). Jeżeli temperatura chlorku kwasowego jest zbliżona do temperatury wrzenia $SOCl_2$, chlorek tionylu można rozłożyć przez dodanie kwasu mrówkowego:

**4.6. Związki zawierające atomy azotu.****4.6.1. Związki zasadowe. Aminy**

Własności fizykochemiczne amin zależą w dużej mierze od ich rzędowości. Aminy I i II rzędowe tworząc wiązania wodorowe ulegają asocjacji, co wpływa na zmniejszenie ich lotności w porównaniu z lotnością węglowodorów o podobnej budowie łańcucha. Aminy o krótkich łańcuchach rozpuszczają się w wodzie lepiej niż alkohole o takich samych łańcuchach węglowodorowych co jest wynikiem powstania szczególnie mocnych wiązań wodorowych między azotem grupy aminowej a wodorem cząsteczki wody.

Próby stwierdzenia obecności aminy w badanej próbce należy rozpocząć od stwierdzenia obecności azotu w analizie elementarnej.

Aminy należą do grup rozpuszczalności E₁ i Z. Zależnie od rzędowości i rodzaju podstawników wykazują silniejszy lub słabszy charakter zasadowy (próba z czerwienią Kongo) oraz reagują różnie z określonymi odczynnikami (chlorkiem benzenosulfonylowym, kwasem azotowym (III), chlorkiem fluoresceiny). Obecność większości amin można rozpoznać po charakterystycznym bardzo nieprzyjemnym zapachu.

4.6.1.1. Próba ogólna na związki z grupą aminową

próba na zasadowość (próba wstępna o znaczeniu orientacyjnym)

Wykonanie

Kroplę badanej substancji ciekłej lub kilka kryształków substancji stałej umieszcza się na papierku wskaźnikowym z czerwienią Kongo zabarwionym uprzednio na niebiesko za pomocą **jednej kropli 0.01 mol/dcm³ HCl**. Czerwona plama wskazuje na obecność aminy. Aminy aromatyczne II-rzędowe reagują słabo, a III-rzędowe nie wykazują w tej próbie odczynu

zasadowego. Negatywny wynik tej reakcji wykazują również aminy z podstawnikami silnie elektroujemnymi.

Papierek Kongo wykazuje zmiany zabarwienia z niebieskiego w pH = 3 na pomarańczowoczerwone w pH = 5.2 (czułość wskazań wynosi 0.0005 mol/dcm³ HCl)

4.6.1.2. Reakcja z kwasem azotowym(III)

Reakcja ta pozwala na rozróżnienie rzędowości amin i określenie czy badany związek jest aminą alifatyczną czy aromatyczną.

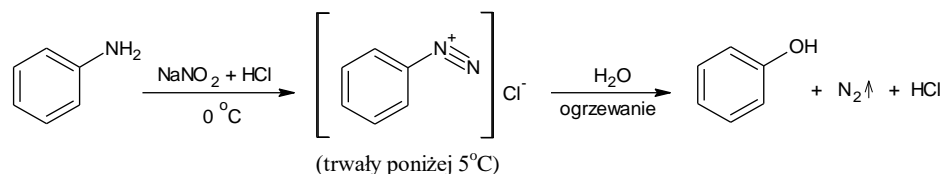
Wykonanie

W probówce 0.2 g (lub 0.2 cm³) aminy miesza się z 5 cm³ 10% roztworu HCl, a następnie chłodzi się w mieszaninie oziębiającej (lód z NaCl) do 0 °C. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się kroplami 0.7 cm³ 10% roztworu NaNO₂ ochłodzonego do 0 °C. Przez cały czas dodawania temperatura reakcji nie może przekraczać 5 °C. Po zakończeniu dodawania należy dokładnie zaobserwować zmiany jakie zaszły w probówce. Na ich podstawie można w większości wypadków określić rzędowość aminy i stwierdzić czy jest to amina alifatyczna czy aromatyczna. Poniżej przedstawiono możliwe do zaobserwowania efekty reakcji różnych amin z kwasem azotowym(III).

- Jeżeli w temp. poniżej 5 °C z przygotowanej (w opisany wyżej sposób) mieszaniny wydziela się azot w postaci bezbarwnego gazu badana próbka jest I rzędową aminą alifatyczną:



- Jeżeli azot nie wydziela się na zimno należy próbkę ogrzać w ciepłej wodzie - wydzielanie azotu w podwyższonej temperaturze może świadczyć o obecności I rzędowej aminy aromatycznej. W próbie tej wykorzystuje się większą trwałość związków diazoniowych aromatycznych niż alifatycznych.

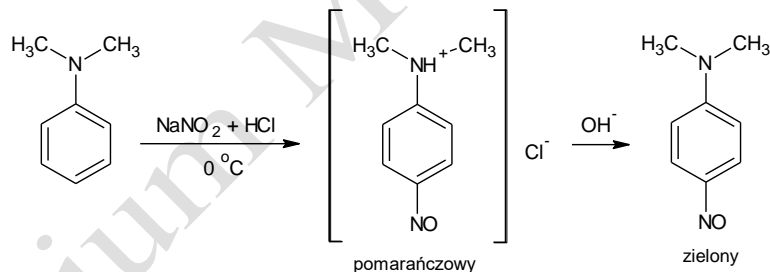


Potwierdzenie obecności aminy aromatycznej I rzędowej otrzymuje się przeprowadzając reakcję tworzenia barwnika azowego (patrz rozdział 4.6.1.3).

- Jeżeli na zimno i na ciepło nie wydziela się azot natomiast pojawia się żółty, oleisty produkt reakcji mamy do czynienia z aminą II-rzędową (alifatyczną lub aromatyczną), która tworzy z HNO_2 N-nitrozopochodne.

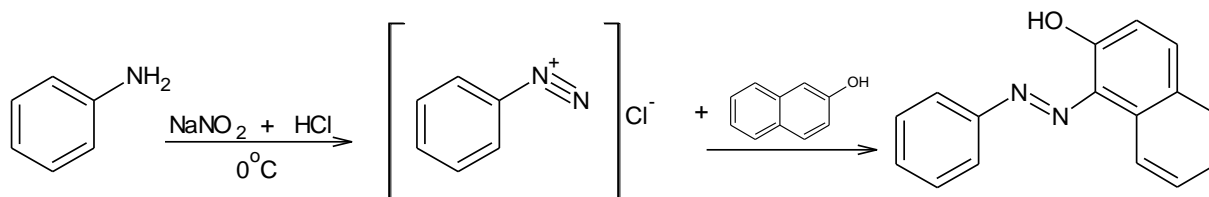


- Brak widocznych efektów reakcji świadczy o obecności III-rzędowej aminy alifatycznej, ogrzanie mieszaniny reakcyjnej powoduje wydzielenie się brunatnych tlenków azotu będących produktami rozkładu HNO_2 . Należy pamiętać, że tlenki azotu mogą pojawić się w obecności innych amin jeżeli w przeprowadzonej reakcji został użyty nadmiar $NaNO_2$.
- Pojawienie się pomarańczowego zabarwienie roztworu (lub osadu chlorowodoru) pochodzi od C-nitrozoamin charakterystycznych produktów reakcji HNO_2 z aromatycznymi aminami III-rzędowymi. Wolne zasady, otrzymane przez zalkalizowanie tych chlorowodorów, dają intensywnie zielone zabarwienie.



4.6.1.3. Reakcja tworzenia barwników azowych

Aminy I-rzędowe aromatyczne w reakcji z HNO_2 tworzą nietrwale powyżej 5°C sole diazoniowe, które w niskiej temperaturze ulegają reakcji sprzęgania z fenolami, tworząc trwałe barwniki azowe. Reakcja ta jest charakterystyczna tylko dla amin aromatycznych I-rzędowych i pozwala odróżnić je od innych typów amin. Przebieg tej reakcji opisują poniższe równania:



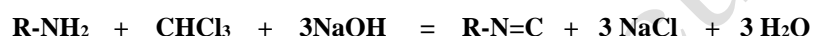
Wykonanie

W probówce 0.2 g lub 0.2 cm³ aminy rozpuszcza się w 5 cm³ 10% roztworu *HCl*. Roztwór chłodzi się (lód z *NaCl*) poniżej 5 °C i dodaje powoli (kroplami) 2 cm³ ochłodzonego (do 0 °C) 10% roztworu *NaNO₂*. temperatura reakcji nie może przekraczać 5 °C. Tak przygotowany roztwór wkrapla się do ochłodzonego (do 0 °C) roztworu β-naftolu. Tworzy się pomarańczowoczerwony osad barwnika azowego.

Roztwór β-naftolu: 0.2 g β-naftolu rozpuszczonego w około 1 cm³ 5% roztworu *NaOH*

4.6.1.4. Reakcja izocyjankowa

I-rzędowe aminy alifatyczne i aromatyczne w środowisku zasadowym reagują z chloroformem tworząc izocyjanki.



Powstający w reakcji izocyjanek ma własności toksyczne, dlatego reakcję prowadzi się tylko w uzasadnionych przypadkach po porozumieniu z asystentem.

Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

Do roztworu 1-2 kropli (0.05-0.1 g) aminy w 3-5 kroplach *CHCl₃* dodaje się 1-2 krople 5% roztworu *NaOH* i ogrzewa ostrożnie do wrzenia. Wydziela się charakterystyczna, bardzo niemiła woń izocyjanku potwierdzająca rzędowość badanej aminy. Nie należy przekraczać podanych ilości aminy ze względu na toksyczne własności izocyjanków i ich nieprzyjemny zapach. Po pozytywnej reakcji izocyjanek należy natychmiast rozłożyć. W tym celu do próbki dodaje się ostrożnie 1 cm³ stężonego *HCl*, ogrzewa mieszaninę do wrzenia i dopiero wtedy wylewa zawartość próbki.

4.6.1.5. Reakcja z pentacyjanonitrozylżelazianem(III) sodu

Reakcja służy do rozróżnienia amin alifatycznych I- i II-rzędowych.

Wykonanie

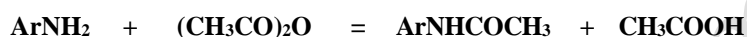
Do dwóch próbek dodaje się po około 10 mg badanej substancji i 5 cm³ wody a następnie do jednej dodaje się 1 cm³ acetonu, a do drugiej 1 cm³ aldehydu octowego i do tak przygotowanych roztworów dodaje się po 2 krople 1% wodnego roztworu pentacyjanonitrozylżelazianu(III) sodu. W ciągu 2 min pojawia się charakterystyczne zabarwienie:

- dla amin alifatycznych I-rzędowych fioletowe wobec acetonu, a czerwone wobec aldehydu octowego
- dla amin alifatycznych II-rzędowych wobec acetonu reakcja nie zachodzi a po zalkalizowaniu roztworu zawierającego aldehyd octowy za pomocą 2% NaHCO_3 pojawia się zabarwienie niebieskie lub fioletowe.

4.6.1.6. Stała pochodna dla amin

4.6.1.6.1. Pochodna acetylowa

Aminy I- i II-rzędowe, zwłaszcza aromatyczne, ulegają łatwo reakcji acetylowania wg reakcji:



Wykonanie

Okolo 0.5 g (lub 0.6 cm³) aminy ogrzewa się do wrzenia w kolbce (50 cm³) pod chłodnicą zwrotną z 3 cm³ świeżo destylowanego bezwodnika octowego i 4 kroplami stężonego H_2SO_4 przez 15-20 min. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną wlewa się do ok. 20 cm³ zimnej wody i ciągle chłodząc, dokładnie zobojętnia 20% roztworem NaHCO_3 , po czym osad pochodnej acetylowej odsącza się na lejku Büchnera. Odsączony osad przemywa się dokładnie wodą, a następnie krystalizuje z wody lub 70% etanolu.

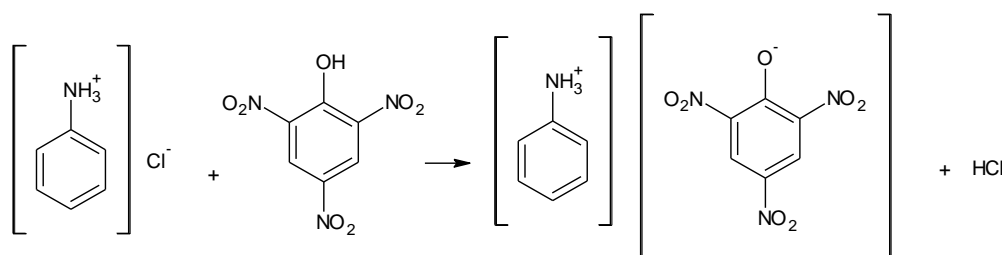
4.6.1.6.2. Pochodna benzoilowa

Pochodne benzoilowe amin I i II rzędowych otrzymuje się w reakcji Schotten-Baumanna.

Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

W probówce sporządza się mieszaninę złożoną z 0.5 g (lub 0.5 cm³) badanej aminy i 5 cm³ 10% wodorotlenku sodu a następnie, chłodząc roztwór w zimnej wodzie, dodaje się do niego ostrożnie, kroplami 0.5 cm³ chlorku benzoilu cały czas energicznie wstrząsając. Probówkę zatyka się kłębkiem waty i wstrząsa przez 10 min, w którym to czasie powinien zniknąć zapach chlorku benzoilu, roztwór powinien cały czas wykazywać odczyn zasadowy (w razie odczynu kwaśnego lub obojętnego należy dodać dodatkowo odpowiednią ilość zasady). Z roztworu wypada pochodna benzoilowa, którą po odsączeniu przemywa się wodą i krystalizuje z czystego lub rozcieńczonego etanolu. Pochodne rozpuszczalne w roztworze zasadowym wytrąca się za pomocą kwasu solnego razem z kwasem benzoesowym, a następnie ekstrahuje eterem.

4.6.1.6.3. Pikryniany



Wykonanie

W probówce rozpuszcza się 0.5 g (lub 0.5 cm³) aminy w 0.5 cm³ wody z dodatkiem 2 kropli 15% *HCl* a następnie miesza z 2 cm³ nasyconego wodnego roztworu kwasu pikrynowego. W utworzeniu osadu pomagają ogrzewanie roztworu do wrzenia przez kilka minut i odstawienie do powolnego ostygnięcia. Innym sposobem otrzymania pikrynianu jest rozpuszczenie 0.5 g (lub 0.5 cm³) aminy w 5 cm³ etanolu i dodanie 5 cm³ nasyconego, etanolowego roztworu kwasu pikrynowego a następnie ogrzewanie mieszaniny do wrzenia przez 20 min. Jeżeli pochodna wymaga krystalizacji to jako rozpuszczalnika używa się etanolu.

4.6.2. Związki nitrowe

Aromatyczne związki nitrowe są ciałami stałymi o żółtym zabarwieniu, nie rozpuszczają się w wodzie i często wykazują lotność z parą wodną. Alifatyczne związki nitrowe są przeważnie cieciami.

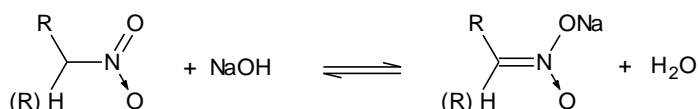
Niezależnie od rzędowości związki nitrowe ulegają w roztworze obojętnym redukcji do pochodnych hydroksylaminy, a w roztworze kwaśnym redukcji do amin. Po redukcji w roztworze kwaśnym identyfikuje się związki nitrowe za pomocą reakcji typowych dla amin.

4.6.2.1. Próba z wodorotlenkiem sodu

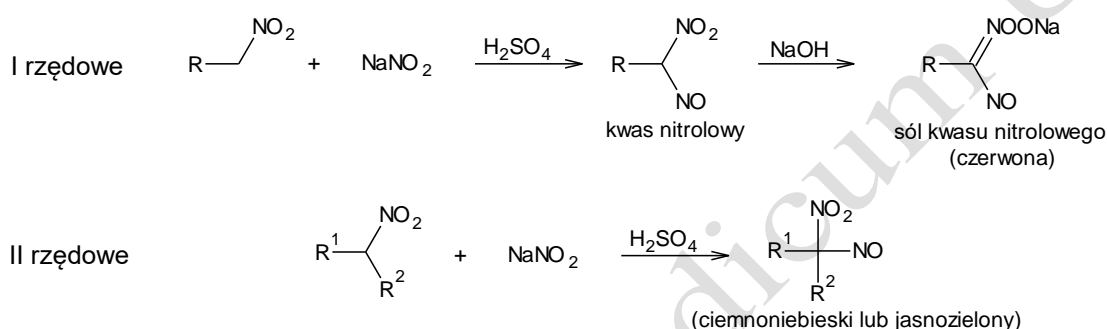
Próba ta umożliwia rozróżnienie rzędowości związków nitrowych.

Wykonanie

Do 0.2 g związku dodaje się 0.5 cm³ 50% roztworu *NaOH* i wstrząsa kilka minut. Rozpuszczeniu ulegają alifatyczne nitrozwiązki I- i II-rzędowe, III-rzędowe i aromatyczne pozostają nierozpuszczone. Rozpuszczalność polega na utworzeniu soli sodowej formy *aci* zgodnie z równaniem:

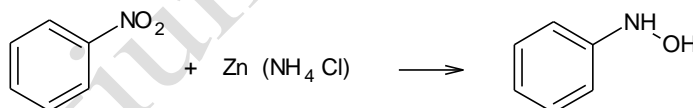


W celu rozróżnienia I- i II-rzędowych nitrozwiązków do otrzymanego uprzednio roztworu dodaje się najpierw 1 cm³ nasyconego roztworu NaNO₂, a następnie kroplami 10% H₂SO₄ (roztwór nadal powinien pozostać zasadowy) obserwując zabarwienie i jego ewentualne zmiany. Nitrozwiązki I-rzędowe dają intensywne czerwone zabarwienie, zanikające po silniejszym zakwaszeniu roztworu, natomiast II-rzędowe dają zabarwienie ciemnoniebieskie lub jasnozielone.



4.6.2.2. Nitrozwiązki III rządowe i aromatyczne

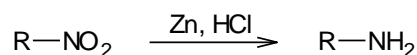
Nitrozwiązki III rządowe i aromatyczne w reakcji redukcji pod wpływem cynku w roztworze chlorku amonu ulegają redukcji do odpowiednich hydroksylamin, które można wykryć za pomocą odczynnika Tollensa wykorzystując ich redukujące własności.



4.6.2.3. Redukcja do amin

Reakcje tą przeprowadza się mając absolutną pewność, że badana próbka nie jest aminą

Związki nitrowe w środowisku kwaśnym ulegają redukcji do amin pierwszorzędowych zgodnie z równaniem:



Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

W małej erlenmajerce ustawionej na mieszadle magnetycznym do około 0.5 g badanego związku dodaje się 10 cm³ stężonego kwasu solnego rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1, a następnie, małymi porcjami pył cynkowy, aż do ustania samorzutnej reakcji. Redukcję związków nitrowych o temperaturze topnienia wyższej od 100 °C przyspiesza dodatek 1 cm³ etanolu. Roztwór miesza się jeszcze przez 15 minut, a następnie pozostawia na 10 min. bez

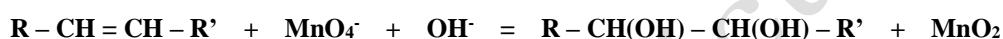
mieszania i po tym czasie dekantuje się roztwór z nad cynku. Reakcje pozwalające stwierdzić obecność grupy aminowej wykonuje się bezpośrednio w otrzymanym po redukcji roztworze lub wydziela się z niego oleistą aminę przez zalkalizowanie 30% $NaOH$ i oddzielenie oleistej aminy od roztworu najwygodniej przeprowadzić w rozdzielniku.

4.7. Wykrywanie wiązań wielokrotnych

4.7.1. Próba Baeyera z manganianem (VII) potasu

Uwaga! pozytywny wynik w tej próbie mogą dać wszystkie związki ulegające utlenieniu między innymi alkohole, fenole, aldehydy, cukry, aminy aromatyczne, kwas mrówkowy.

Związki nienasycone reagują z $KMnO_4$ w środowisku słabo alkalicznym lub obojętnym, utleniając się do glikoli, przy czym mangan z siódmego przechodzi na czwarty stopień utlenienia zgodnie z równaniem:

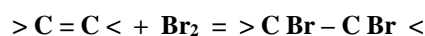


Wykonanie – reakcję należy wykonać pod digestorium

Reakcję prowadzi się w temp. pokojowej. Reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej. Około 0.1 g badanej substancji rozpuszcza się w wodzie lub acetonie, i zadaje 0.5 cm^3 1 mol/dm³ roztworu Na_2CO_3 . Następnie dodaje się kilka kropli rozcieńczonego (1-2%) roztworu $KMnO_4$, szybkie odbarwienie i wydzielanie się brunatnego osadu MnO_2 może świadczyć o obecności wiązań nienasyconych.

4.7.2. Przyłączanie bromu

Brom ulega addycji do wiązań nienasyconych, dając odpowiednie bromopochodne.



Pozytywny wynik tej reakcji dają też pochodne aromatyczne z podstawnikami aktywnymi np. fenol, anilina.

Wykonanie

Około 0.1 g badanej substancji rozpuszcza się w 2 cm³ rozpuszczalnika organicznego ($CHCl_3$, CCl_4 , lodowaty CH_3COOH) i wstrząsając, dodaje kroplami roztwór bromu w takim samym rozpuszczalniku. Obecność wiązań nienasyconych poznaje się po odbarwieniu roztworu wody bromowej. Niektóre związki nienasycone reagują zbyt wolno lub nie reagują wcale.

Analiza w skrócie

1. Badania wstępne

	Na co należy zwrócić uwagę w czasie doświadczeń
Opis własności fizycznych	<ul style="list-style-type: none"> • stan skupienia • barwa • postać krystaliczna
Pomiar temperatury topnienia lub wrzenia	<ul style="list-style-type: none"> • Pomiar temperatury musi być wykonany precyzyjnie, gdyż jest to w pewnym momencie analizy jedyny wskaźnik identyfikacji związku. • W trakcie pomiaru temp. topnienia należy zwrócić uwagę na ewentualny rozkład związku w czasie ogrzewania.
Skład pierwiastkowy	<ul style="list-style-type: none"> • Należy rozpocząć od zbadania czy związek zawiera azot, jego obecność w próbce na chlorowce wpływa na tok postępowania. • W próbce Beilsteina należy zwrócić uwagę na możliwość pojawienia się kopącego płomienia w pierwszej fazie ogrzewania świadcząca o aromatyczności. Jest to często jedyna wskazówka, że związek jest aromatyczny.
Grupa rozpuszczalności	<ul style="list-style-type: none"> • Należy bezwzględnie przestrzegać kolejności wykonywanych analiz oraz ilości dodawanych odczynników. • Należy zapamiętać czy badany związek jest rozpuszczalny w wodzie, gdyż przebieg wielu reakcji analitycznych zależy od tej rozpuszczalności.

2. Wykrywanie grup funkcyjnych.

- ❖ Wykonanie reakcji ogólnych dla związków z wyznaczonej grupy rozpuszczalności. (Oczywiście **nie należy** wykonywać wszystkich reakcji ogólnych tylko te, które **dotyczą** związków występujących w wykrytej grupie rozpuszczalności).
 - Do reakcji ogólnych należą:
 - Reakcja charakterystyczna na alkohole (4.2.1)
 - Reakcja charakterystyczna na związki karbonylowe (4.3.1)
 - Reakcja charakterystyczna na cukry (4.4.1)
 - Reakcja potwierdzająca własności kwaśne dla fenoli i kwasów (4.5.1.1 i 4.5.2.1)
 - Reakcja potwierdzająca własności zasadowe dla amin
 - Reakcje na aromatyczność

3. Po wykryciu grupy funkcyjnej należy potwierdzić jej obecność innymi reakcjami analitycznymi, uściślając dodatkowo np. rzędowność związku, aromatyczność itp.

4. Wypisać z tablic (Tablice do analizy) wszystkie związki, których budowa uzasadniałaby pozytywne i negatywne wyniki przeprowadzonych analiz, zawierające się w przedziale ± 10 °C wzgl. temp. zmierzonej. Przykładowo w wypadku zmierzonej temperatury w granicach 202 – 206 °C będą to związki od o temperaturach od 192 – 216 °C.

Jeżeli wśród wypisanych związków znajdują się związki z większą ilością grup funkcyjnych należy przeprowadzić odpowiednie reakcje sprawdzające ich obecność. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że niektóre grupy funkcyjne mają na tyle duży wpływ na reaktywność innych grup występujących w tym związku, że ich reakcje analityczne są niespecyficzne. Przykładowo fenol jest słabym kwasem i należy do grupy rozpuszczalności Kw₂ ale 2,4,6-trinitrofenol jest mocnym kwasem i należy do grupy Kw₁. Aminy mają własności zasadowe, ale amidy już najczęściej kwaśne.

5. Przedstawić asystentowi otrzymane wyniki analizy (czytelnie, krótko, w zeszycie laboratoryjnym) wyszczególniając:

- skład pierwiastkowy
- temp. topnienia lub wrzenia
- grupa rozpuszczalności
- jakie próby wykonano – podając tylko czy wynik był pozytywny czy negatywny
- lista związków z tablic z temperaturami topnienia lub wrzenia

6. Jeżeli będzie to konieczne należy otrzymać stałą pochodną w celu uściślenia struktury badanej substancji.

7. Przeprowadzić analizę widm IR, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR w celu ustalenia dokładnej struktury. Uzasadnić na podstawie analizy widm czy związek był alifatyczny czy aromatyczny jeżeli nie było to możliwe w analizie klasycznej.

8. Napisać sprawozdanie wg podanego schematu.



Spis literatury

1. *Ćwiczenia z preparatyki i analizy organicznej* - pod redakcją J.Bojarskiego - Wyd. CM UJ 1996
2. Vogel - *Preparatyka organiczna* - WNT, 1984
3. Z. Jerzmanowska - *Analiza jakościowa związków organicznych* - PZWL, 1975.
4. J. Wolinski, J. Terpinski - *Organiczna analiza jakościowa* - PWN, 1973.
5. R. Walczyna, J. Sokołowski, G. Kupryszewski - *Analiza związków organicznych* - Wyd. Uniw. Gdanskiego, 1996.
6. Bobrański Bogusław - *Analiza ilościowa związków organicznych* wyd. PWN 1970

Collegium Medicum UJ