

ĆWICZENIE 8

ELEMENTARNA ANALIZA JAKOŚCIOWA

Celem ćwiczenia jest oznaczenie jakie pierwiastki wchodzą w skład danego związku organicznego.

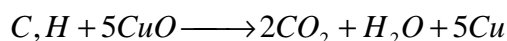
Szkló: 2 probówki do spaleń, szpachelka porcelanowa, parowniczkki, zestaw do wykrywania węgla i wodoru, 4 zwykłe probówki.

Odczynniki: Ca(OH)₂, substancja organiczna nieznana, AgNO₃, woda chlorowa, NH₃·H₂O, nitroprusydek sodu, FeSO₄, H₂SO₄

1. Wykrywanie C, H, N, S, Cl, Br, J.

Analiza jakościowa związków organicznych sprowadza się do wykrycia rodzaju atomów pierwiastków tworzących cząsteczkę. W związku z tym, że większość związków organicznych zawiera oprócz atomów węgla i wodoru jedynie atomy kilku innych pierwiastków, takich jak: azot, siarka, tlen, fluorowce, fosfor, względnie - znacznie rzadziej selen, krzem i niektóre metale, analiza jakościowa nie przedstawia większych trudności.

Analizę jakościową związku organicznego rozpoczyna się zwykle od próby spalania. Jeżeli badana substancja pali się płomieniem (często kopcącym), lub po odpowiednim prażeniu daje czarną pozostałość, która stopniowo zanika, substancja ta zawiera węgiel. W przypadkach wątpliwych przeprowadza się próbę na węgiel i wodór. Węgiel i wodór można łatwo wykryć przez ogrzewanie związku z tlenkiem miedziowym, dzięki czemu utlenia się do dwutlenku węgla, a wodór do wody:



Pozostałe pierwiastki wykrywa się najczęściej przez stapianie związku organicznego z sodem. W tych warunkach następuje rozkład związku, a pierwiastki, z których jest zbudowany, przekształcają się w różne aniony, których obecność można wykryć znanymi metodami, stosowanymi w analizie jakościowej nieorganicznej:



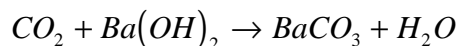
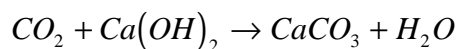
a. Próba spalania.

Około 0,1g badanej substancji umieszcza się na łyżce porcelanowej lub w porcelanowym tygielku i ogrzewa się początkowo bardzo ostrożnie w płomieniu palnika, następnie silniej, wreszcie praży do ciemnej czerwieni. Należy obserwować zachodzące zjawisko.

b. Wykrywanie węgla i wodoru.

Około 0,1g substancji uprzednio osuszonej miesza się z 1-2g wyprażonego tlenku miedziowego. Probówkę zatyka się korkiem z rurką zgiętą pod takim kątem, aby wywiązujące się gazy mogły być odprowadzane pod warstwę klarownego roztworu wodorotlenku wapniowego (wody wapiennej) lub wodorotlenku barowego (wody barowej), znajdującego się w drugiej probówce. Po odpowiednim zestawieniu aparatury ogrzewa się

zawartość próbówki z substancją początkowo bardzo ostrożnie, potem stopniowo, aż do ciemnej czerwieni. Powstający w tych warunkach CO₂ powoduje zmętnienie wody wapiennej lub barowej, względnie powstanie bezbarwnego osadu:



Jeżeli w chłodniejszej części tej próbówki pojawią się na ścianach kropelki wody, świadczą one o obecności wodoru w badanej substancji. Wyniki doświadczenia nie są miarodajne jeśli badana substancja była wilgotna lub zawierała wodękrystalizacyjną.

c. Stapianie z metalicznym sodem (próba na N, S, fluorowce)

Reakcja pokazowa.

W małej, suchej fiolce np. o wymiarach ok. 50mm x 12mm umieszcza się odpowiednio przygotowany kawałek metalicznego sodu o wielkości ziarnka grochu (0,05g). Następnie dodaje się ok. 0,05g substancji stałej, lub 3 krople ciekłej i znowu sól. Fiolkę z sodem, umieszczoną pionowo w łapie metalowej, ogrzewa się słabym płomieniem aż sól stopi się. Następnie fiolkę ogrzewa się do ciemnego żaru w ciągu 2 minut. Gorącą fiolkę wrzuca się do parowniczkę zawierającej około 10 cm³ wody destylowanej. Jeżeli próbówka nie pęknie można rozbić ją za pomocą szklanej bagietki, próbówkę rozdrabnia się i miesza zawartość parownicy. Parowniczkę z roztworem ogrzewa się do wrzenia i sączy. Przesącz, który powinien być bezbarwny względnie jasnożółty i alkaliczny, służy do wykrywania N, S i fluorowców.

d. Wykrywanie azotu.

Metoda Lassaigne'a: ok. 2 cm³ przesączu po stopieniu ze sodem przenosi się do próbówki, dodaje około 0,1 - 0,2 g sproszkowanego FeSO₄, mieszaninę ogrzewa się łagodnie aż do zagotowania, wstrząsając próbówką. Następnie dodaje się rozcieńczonego H₂SO₄ aż do uzyskania odczynu kwaśnego. Wytrącenie się niebieskiego osadu błękitu pruskiego lub pojawienie się zabarwienia niebieskiego lub zielonego, świadczą o obecności azotu.

Jeżeli badana substancja zawiera siarkę, po dodaniu FeSO₄ wytrąca się czarny osad FeS, który roztwarza się po dodaniu rozcieńczonego H₂SO₄.

e. Wykrywanie siarki.

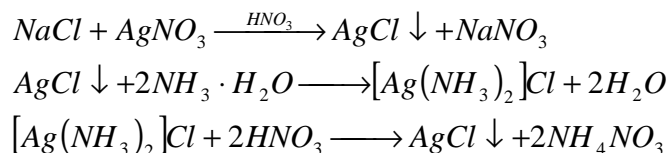
Reakcja z nitroprusydkiem sodu: do 1cm³ roztworu po stopieniu ze sodem dodaje się kilka kropli świeżo przygotowanego, rozc. roztworu nitroprusydku sodowego. Pojawienie się zabarwienia czerwono-fioletowego, zanikającego po chwili, świadczy o obecności siarki.

f. Wykrywanie fluorowców.

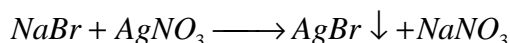
Próba Beilsteina: na drucie lub siatce miedzianej, wyprażonej w płomieniu palnika aż do zaniku zielonego zabarwienia i ochłodzonej, umieszcza się szczyptę badanej substancji lub jej kroplę i wprowadza się do nieświecącego płomienia palnika. W tych warunkach następuje rozkład związku organicznego z wytworzeniem lotnych połączeń halogenomiedziowych, barwiących nieświecący płomień na kolor intensywnie zielony.

g. Wykrywanie pojedynczego fluorowca.

Okolo 1cm³ przesącza zakwasza się w probówce rozc. HNO₃ i dodaje się kroplami roztwór AgNO₃. Strącanie się osadu świadczy o obecności fluorowca. Jeżeli substancja zawierała chlor, tworzy się biały, serowaty osad AgCl, rozpuszczalny w amoniaku (można użyć stęż.) i wytrącający się z powrotem po zakwaszeniu HNO₃:



W przypadku obecności bromu, po dodaniu do przesącza zakwaszonego HNO₃ roztworu AgNO₃, tworzy się osad AgBr o zabarwieniu jasnożółtym, rozpuszczalny częściowo w roztworze amoniaku:



h. Wykrywanie bromu i jodu za pomocą wody chlorowej.

W tym celu do 2 m³ przesącza, zakwaszonego rozc. H₂SO₄, dodaje się 1 m³ CCl₄ lub CHCl₃, a następnie kroplami wodę chlorową. Po dodaniu każdej Cl₂ aq. należy wstrząsnąć probówką. Jeżeli badana substancja zawierała jod, warstwa organiczna zabarwia się na kolor różowy lub różowofioletowy. Woda chlorowa utlenia najpierw jony J⁻ do wolnego jodu, który zabarwia się na fioletowo

Jeżeli w badanej substancji znajdował się brom, przy dalszym dodawaniu wody chlorowej bezbarwna warstwa organiczna zabarwia się na kolor żółty lub żółtobrazowy.

2. Wzory sumaryczne połączeń organicznych

Celem ćwiczenia jest ustalanie wzorów empirycznych badanej substancji na podstawie wyników elementarnej analizy ilościowej.

Przykładowo: na podstawie analizy jakościowej i ilościowej ustalono dla substancji badanej, że zawiera ona węgiel, wodór, azot i tlen. Ich procentowa zawartość jest następująca: C - 20,00%, H - 6,71%, N - 46,65%, O - 26,64% ($\Sigma = 100,00\%$).

Na podstawie otrzymanych wyników należy stwierdzić ile w badanym połączeniu znajduje się następująca liczba atomów węgla, wodoru, azotu i tlenu: $C_xH_yN_zO_f$

Wiadomo, że stosunek ilościowy poszczególnych pierwiastków jest wprost proporcjonalny do ich mas atomowych pomnożony przez ich ilości:

$$C:H:N:O \rightarrow 20,00 : 6,71 : 46,65 : 26,64 = 12x : 1y : 14z : 16f$$

$$\begin{aligned} C:H:N:O \rightarrow x:y:z:f &= \frac{20,00}{12} : \frac{6,71}{1} : \frac{46,65}{14} : \frac{26,64}{16} = \\ &= \mathbf{1,67 : 6,64 : 3,33 : 1,67} = \mathbf{1 : 4 : 2 : 1} \end{aligned}$$

$C_1H_4N_2O_1$ jest to wzór empiryczny badanej substancji.

ROZPUSZCZALNOŚĆ POŁĄCZEŃ ORGANICZNYCH

Celem ćwiczenia jest identyfikacja badanej substancji przez rozpuszczanie jej w określonych rozpuszczalnikach. Rozpuszczalność substancji jest ściśle związana z budową substancji. O rozpuszczalności substancji w pewnym stopniu decyduje podobieństwo budowy substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika. Związki o charakterze polarnym rozpuszczają się łatwiej w rozpuszczalnikach polarnych, natomiast związki o charakterze niepolarnym trudniej.

Szkló i aparatura: 8 probówek, 8 zakraplaczy.

Odczynniki: woda destylowana, 5% NaOH, 5% HCl, 5% NaHCO₃, stęż.. H₂SO₄, 85% H₃PO₄, benzen.

a. Ćwiczenie praktyczne: *Badanie rozpuszczalności oznaczonego połączenia.*

Do probówki pobrać badaną substancję w ilości 0,1 g lub 0,2 cm³ i rozpuścić w 3 cm³ danego rozpuszczalnika.

UWAGA: Substancję uważa się za rozpuszczoną jeżeli podane ilości rozpuszczą się w 3 cm³ rozpuszczalnika. Jeżeli substancja nie rozpuszcza się natychmiast, należy wstrząsać probówkę przez 1-2 minuty. Wszystkie próby wykonuje się w temperaturze pokojowej.

Przy oznaczaniu rozpuszczalności danej substancji postępować według załączonych schematów i na tej podstawie zakwalifikować substancję do odpowiedniej grupy związków.

W wodzie rozpuszcza się wiele substancji polarnych, zawierających grupy polarne (np. CH₃-COOH, CH₃-CH₂-OH) oraz niepolarnych.

Eter dietylowy (E₁) rozpuszcza często związki rozpuszczalne w wodzie, zawierające pewne grupy niepolarne, ale nie dominujące w cząsteczce. Nie rozpuszcza związków o silnych grupach polarnych (E₂).

Roztwór NaOH rozpuszcza substancje o charakterze kwasowym wskutek zachodzenia reakcji zobojętniania i utworzenia rozpuszczalnych soli sodowych.

Roztwór NaHCO₃ różnicuje nierozpuszczalne w wodzie kwasy mocniejsze do (kw₁) od bardzo słabych (kw₂), których nie rozpuszcza.

Roztwór HCl umożliwia rozróżnienie rozpuszczalnych substancji o charakterze zasadowym (np. aminy i pochodne) od nierozpuszczalnych o charakterze obojętnym lub kwasowym. Rozpuszczanie związków aminopochodnych polega na tworzeniu chlorowodorków.

Stężony H₂SO₄ jest silnie polarny. Rozpuszcza on substancje protonobiorcze, o charakterze zasadowym. Nie rozpuszcza on substancji niepolarnych.

Stężony H₃PO₄ jest mniej polarny od H₂SO₄. Rozpuszcza on substancje o mniejszej polarności i słabiej zasadowe.

Poniższy schemat postępowania ułatwia dokonanie rozpoznania. W schemacie znak „+” oznacza rozpuszczalność, a „-” nierozpuszczalność, E₁ - dobrze rozpuszczalne, E₂ - związki

polarne, **kw₁** - mocne kwasy, **kw₂** - słabe kwasy, **Z** - związki zasadowe, **R** - związki obojętne, **N** - związki nie reagujące, **O₁** - związki o słabszej zasadowości i mniejszej apolarności, **O₂** - związki apolarne (przewaga wpływów apolarnych). Wyniki badań zestawia się w tabeli grup rozpuszczalności.

		<u>Woda</u>							
		+			-				
		Eter		NaOH					
+	-	+			-				
E ₁		E ₂		NaHCO ₃		HCl			
				+	-	+			-
				kw ₁ kw ₂		Z	R	H ₂ SO ₄	
								+	-
								H ₃ PO ₄ N	
								+	-
								O ₁ O ₂	

Grupy rozpuszczalności

Grupy	Woda	Eter	NaOH	NaHCO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
E₁	+	+					
E₂	+	-					
kw₁	-		+	+			
kw₂	-		+	-			
Z	-		-		+		
R	-		-		-		
O₁	-		-		-	+	+
O₂	-		-		-	+	-
N	-		-		-	-	

Podział substancji organicznych na grupy rozpuszczalności:

E₁ - związki rozpuszczalne w eterze i wodzie: niższe homologi alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów, estrów, fenoli, bezwodników, amin, nitryli, polifenoli;

E₂ - związki rozpuszczalne w wodzie i nierozpuszczalne w eterze: kwasy wielokarboksylowe i hydroksykwas, glikole, alkohole poliwdorotlenowe, określone amidy, aminokwas, związki poliaminowe, kwasy sulfonowe i sulfinowe, sole;

kw₁ i kw₂ - związki rozpuszczalne w 5% NaOH: kwasy, fenole, imidy, I i II rządowe związki nitrowe, merkaptany, tiofenole, kwasy sulfonowe, sulfinowe, alkilosiarckowe, sulfonamidy, niektóre, dwuketony;

Z - związki rozpuszczalne w 5% HCl: aminy I i II rządowe, aminy alifatyczne, aryloalkiloaminy, III, rządowe aminy alifatyczne i niektóre III rządowe aryloalkiloaminy, hydrazyny;

O₁, O₂ - związki nie zawierające azotu lub siarki, rozpuszczalne tylko w stężonym H₂SO₄: węglowodory nienasycone, niektóre polialkilowe węglowodory aromatyczne, alkohole, aldehydy, ketony, estry bezwodniki, etery, acetale, laktany, chlorki kwasowe;

N - związki nie zawierające azotu lub siarki, nie rozpuszczalne w stężonym H₂SO₄: węglowodory nasycone alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne, pochodne chlorowcowe węglowodorów 1, 2 i 3, etery diarylowe;

R - związki zawierające azot lub siarkę, nie podane w grupach poprzednich: związki nitrowe III rządowe, amidy i pochodne aldehydów i ketonów, nitryle, aminy z podstawnikami ujemnymi, związki nitrozowe, azo-, hydrazo-, sulfony, sulfonamidy, pochodne amin II rządowych, siarczki, siarczany.

ĆWICZENIE 9

TEMPERATURA TOPNIENIA I WRZENIA

1. Wyznaczanie temperatury topnienia połączenia organicznego

Temperatura topnienia jest jedną z charakterystycznych właściwości fizycznych stałych związków organicznych oraz dobrym kryterium ich czystości. Krystalicznie czyste związki organiczne topią się w ostrym zakresie 1°C. Celem ćwiczenia jest oznaczenie temperatury badanej substancji i na tej podstawie jej identyfikacja.

Szkło i aparatura: aparat Thielego, aparat Tottoli, aparat Kofflera, aparat MTT2, kapilarki do oznaczenia temperatury topnienia.

Odczynniki: badana substancja.

a. Ćwiczenie praktyczne

Badaną substancję rozetrzeć w moździerzyku i przenieść do kapilarki. Kapilarke przymocować do aparatu Thielego lub umieścić w otworkach aparatu Tottoli względnie aparatu MTT2.

Aparat Thielego podgrzewa się za pomocą palnika gazowego. W pobliżu temperatury topnienia ogrzewanie prowadzi tak, aby temperatura przyrastała nie szybciej niż 1-2°C na minutę.

Za temperaturę topnienia przyjmuje się zakres temperatur pomiędzy momentem, gdy substancja zaczyna wyraźnie spływać pościankach kapilary, a gdy kapilara wypełniona jest tylko cieczą.

W przypadku oznaczenia temperatury w aparacie Kofflera, należy na płytkę stolika nanieść 1 kryształ substancji badanej, podłączyć aparat do prądu elektrycznego i ogrzewać. Proces topnienia substancji należy obserwować pod mikroskopem.

Wykonując oznaczenie przy pomocy aparatu MTT2 należy zapoznać się z instrukcją obsługi aparatu.

2. Wyznaczanie temperatury wrzenia substancji badanej

Temperatura wrzenia to temperatura, w której prężność pary cieczy jest równa ciśnieniu zewnętrznemu. W tej temperaturze zachodzi wrzenie cieczy tj. parowanie w całej objętości. W szeregach homologicznych związków organicznych temperatura wzrasta wraz ze wzrostem ich masy cząsteczkowej. Izomery łańcuchowe mają wyższą temperaturę wrzenia niż izomery rozgałęzione. Celem ćwiczenia jest wyznaczenie temperatury wrzenia badanej substancji i na tej podstawie jej identyfikacja.

Szkło i aparatura: aparat Thielego lub Tottoli, kapilarki do oznaczenia temperatury wrzenia.

Odczynniki: badana substancja.

a. Ćwiczenie praktyczne

Do próbki wlać badaną ciecz. W aparacie Thielego lub Tottoli umieścić termometr z przymocowaną kapilarą, której dno znajduje się w połowie zbiornika rtęci termometru. Zestaw ogrzewać powoli małym świecącym płomieniem palnika aż do pojawienia się banieczek par. Temperaturze wrzenia odpowiada temperatura, w której przestaną pojawiać się banieczki par.

3. Oznaczanie współczynnika refrakcji analizowanego połączenia organicznego

Celem ćwiczenia jest oznaczenie współczynnika załamania światła „n” celem identyfikacji połączeń organicznych. Współczynnik załamania światła zależy od rodzaju substancji, jej stężenia, temperatury, ciśnienia i długości fali światła użytego do pomiaru.

Aparatura: refraktometr Abbego

Odczynniki: badana substancja

$$n = \frac{\text{sinus kąta padania w ośrodku optycznie rzadszym}}{\text{sinus kąta załamania w ośrodku optycznie gęstszym}}$$

a. Ćwiczenie praktyczne

Na dolny pryzmat refraktometru nanieść kilka kropeł badanej substancji i przykryć górnym pryzmatem. Skierować promienie światła na warstwę badanej cieczy. Następuje podział pola widzenia na część jasną i ciemną. Za pomocą pokrętki pomiarowego ustalić, tak by granica cienia była w środku (dwie skrzyżowane nitki). W tym położeniu odczytać współczynnik załamania badanej cieczy.