

Лабораторная работа

«Углеводороды и их природные источники»

Тема: Алканы.

Цель: экспериментальное получение и изучение свойств предельных углеводородов

Опыт 1. Получение метана и изучение его свойств

Реактивы и материалы: уксуснокислый натрий, обезвоженный; натронная известь; бромная вода, насыщенный раствор; перманганат калия, 1 н. раствор.
Оборудование: газоотводная трубка.

1. Получение метана и его горение.

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

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



Поджигают выделяющийся газообразный метан у конца газоотводной трубки. Метан горит голубоватым несветящимся пламенем. Химизм процесса: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

2. Отношение метана к бромной воде и перманганату калия.

В пробирку 2 помещают 5 капель раствора перманганата калия и в пробирку 3 — 5 капель бромной воды. Не прекращая нагревания смеси в пробирке 1, вводят поочередно конец газоотводной трубки в пробирки 2 и 3. Обесцвечивания растворов перманганата калия и бромной воды не происходит. В обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей. Реакции замещения у них идут в довольно жестких условиях, к реакциям присоединения алканы не способны.

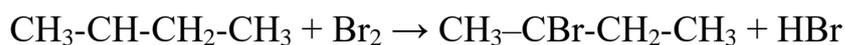
Опыт 2. Бромирование предельных углеводородов

Реактивы и материалы: жидкие алканы; раствор брома в органическом растворителе; аммиак, 25%-ный раствор; лакмусовая бумага синяя. *Оборудование:* пинцет; стеклянная палочка.

Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!

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

Химизм процесса:



||



2 метилбутан 2-бром-2-метилбутан

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

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

Опыт 3. Окисление предельных углеводородов

Реактивы и материалы: жидкие алканы; перманганат калия (1 н. раствор); углекислый натрий (1 н. раствор).

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

Опыт 4. Действие концентрированной серной кислоты на предельные углеводороды

Реактивы и материалы: жидкие алканы; серная кислота (H_2SO_4) концентрированная ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$).

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

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

Опыт 5. Действие концентрированной азотной кислоты на предельные углеводороды

Реактивы и материалы: жидкие алканы; азотная кислота ($d = 1,4 \text{ г/см}^3$).

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

Легче всего нитруются алканы, содержащие в молекуле третичный углеродный атом. Алканы легко нитруются в газовой фазе двуокисью азота или парами азотной кислоты при 250-500°C. Эта реакция идет по радикальному механизму.

Тема: Алкены.

Цель: экспериментальное получение и изучение свойств непредельных углеводородов.

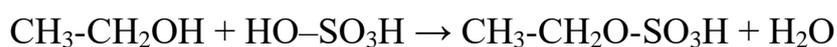
Опыт 1. Получение этилена и его горение

Реактивы и материалы: этанол, 96%-ный; серная кислота ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$).

Оборудование: песок, газоотводная трубка.

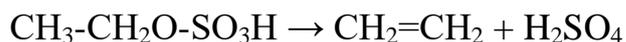
В сухую пробирку помещают несколько крупинок песка, 6 капель этилового спирта и 8 капель концентрированной серной кислоты. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагревают смесь на пламени горелки. Выделяющийся газ поджигают у конца газоотводной трубки – он горит светящимся пламенем.

Химизм процесса:

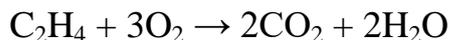


этилсерная кислота

Этилсерная кислота – моноэфир неорганической двухосновной кислоты – при нагревании разлагается:



Выделяющийся этилен горит светящимся пламенем:



Концентрированная серная кислота является окислителем. При нагревании смеси спирта с концентрированной серной кислотой образуется кроме этилена и следов диэтилового эфира ($\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$) ряд продуктов окисления органических соединений, например CO_2 , уголь С (обычно смесь в пробирке чернеет). Серная кислота при этом восстанавливается углеродом до диоксида

серы:



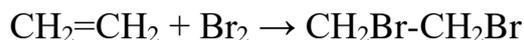
Диоксид серы также может обесцвечивать растворы брома и перманганата калия подобно этилену. Поэтому обычно образующийся этилен промывают раствором щелочи для очистки от SO_2 . Если реакцию вести в присутствии песка, сульфата алюминия (катализаторы, ускоряющие дегидратацию спирта), почернения смеси не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

Опыт 2. Присоединение к этилену брома

Реактивы и материалы: этилен; бромная вода, насыщенный раствор.

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

Химизм процесса:



1,2- дибромэтан

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

Опыт 3. Бромирование непредельных углеводородов

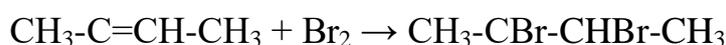
Реактивы и материалы: жидкие алкены (керосин); раствор брома в органическом растворителе; аммиак, 25%-ный раствор; лакмусовая бумага синяя.
Оборудование: стеклянная палочка.

Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!

В сухую пробирку помещают 1 каплю смеси жидких алкенов, добавляют 1—2 капли раствора брома и перемешивают смесь. Если желтая окраска не исчезает, то смесь нагревают в пламени горелки до исчезновения окраски.

В пробирку вносят синюю лакмусовую бумагу, предварительно смоченную водой. Цвет лакмусовой бумаги не изменяется. Раствор аммиака, внесенный на стеклянной палочке в пробирку, не вызывает образования белого дыма.

Химизм процесса:



||



2-метил-2-бутен 2,3-дибром-2-метилбутан

Присоединение брома по месту двойной связи идет по электрофильному механизму с образованием промежуточного комплекса.

Опыт 4. Окисление непредельных углеводородов

Реактивы и материалы: жидкие алкены (керосин); перманганат калия KMnO_4 , 0,1 н. раствор; карбонат натрия Na_2CO_3 , 1 н. раствор.

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

ОН ОН

||



||



2-метилбутен-2 2-метил-2,3-бутандиол

Реакция окисления алкенов перманганатом калия в нейтральном или щелочном водных растворах служит аналитической реакцией на двойную связь. В более жестких условиях – в кислой среде и при нагревании – происходит расщепление молекулы по

месту двойной связи. По продуктам окисления устанавливают структуру алкена и положение двойной связи.

Опыт 5. Действие концентрированной серной кислоты на непредельные углеводороды

Реактивы и материалы: жидкие алкены; серная кислота ($d=1,84 \text{ г/см}^3$).

В пробирку помещают 2 капли жидкого алкена и 2 капли серной кислоты. Содержимое пробирки хорошо перемешивают в течение 1-2 мин, охлаждая пробирку проточной водой. Смесь разогревается, слой алкена исчезает.

Химизм процесса:



|



||



2-метил-2-бутен изоамилсерная кислота

Серная кислота взаимодействует с алкенами с образованием алкилсерных кислот. Эту реакцию применяют в газовом анализе для выделения газообразных алкенов из их смеси с другими газами и для получения спиртов.

Опыт 6. Действие концентрированной азотной кислоты на непредельные углеводороды

Реактивы и материалы: жидкие алкены; азотная кислота ($d= 1,4 \text{ г/см}^3$).

В пробирку помещают 2 капли исследуемого алкена и добавляют 2 капли азотной кислоты. Содержимое пробирки встряхивают в течение минуты. Смесь разогревается и бурлит. В результате реакции образуется сложная смесь, содержащая смолообразные продукты. Алкены способны также присоединять высшие окислы азота и хлористый нитрозил ClNO с образованием нитрозитов и нитрозохлоридов:



||



||||



нитрозит тетраметилэтилена



||



||||



нитрозохлорид тетраметилэтилена

Тема: Алкины.

Цель: экспериментальное получение и изучение свойств ацетиленовых углеводородов.

Опыт 1. Получение ацетилена и его горение.

Реактивы и материалы: карбид кальция CaC_2 (в кусочках). *Оборудование:* газоотводная трубка с оттянутым концом.

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

В пробирку помещают маленький кусочек карбида кальция CaC_2 , добавляют 2 капли воды и закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец. В пробирке бурно выделяется газообразный ацетилен.

Химизм процесса:



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

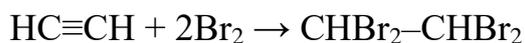
Ацетилен, полученный из карбида кальция, содержит незначительные количества NH_3 , PH_3 , AsH_3 и других примесей и поэтому имеет характерный запах. Примеси можно удалить промыванием ацетилена водным раствором дихромата калия, подкисленного серной кислотой.

Опыт 2. Присоединение к ацетилену брома.

Реактивы и материалы: ацетилен; бромная вода, насыщенный раствор. *Оборудование:* газоотводная трубка.

Добавляют в пробирку с карбидом кальция (см. опыт 1) еще 2 капли воды и закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой, коней которой опускают в пробирку с 5 каплями бромной воды. Бромная вода обесцвечивается вследствие присоединения атомов брома по месту тройной связи.

Химизм процесса:



1,1,2,2-тетрабромэтан

Опыт 3. Отношение ацетилена к окислителям.

Реактивы и материалы: ацетилен; перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Оборудование: газоотводная трубка.

В пробирку помещают 1 каплю перманганата калия и 4 капли воды. В пробирку с кусочками карбида кальция добавляют еще 2 капли воды и закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в приготовленный раствор перманганата калия.

Розовый раствор быстро обесцвечивается: происходит окисление ацетилена по месту разрыва тройной связи с образованием промежуточного продукта окисления – щавелевой кислоты, которая окисляется дальше до диоксида углерода:

[O]



|||

О О

щавелевая кислота

Обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия доказывает неопределенность ацетилена.

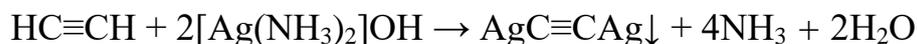
Опыт 4. Образование ацетиленида серебра.

Реактивы и материалы: ацетилен; нитрат серебра, 0,2 н. раствор; аммиак, концентрированный раствор.

В пробирку вносят 2 капли раствора нитрата серебра и прибавляют 1 каплю раствора аммиака – образуется осадок гидроксида серебра. При добавлении 1-2 капель раствора аммиака осадок AgOH легко растворяется с образованием аммиачного раствора оксида серебра ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$).

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

Химизм процесса:



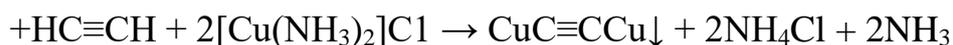
Опыт 5. Образование ацетиленида меди.

*Реактивы и материалы: карбид кальция; хлорид меди CuCl_2 , аммиачный раствор. Оборудование: фильтровальная бумага (полоски размером 5*40 мм).*

В сухую пробирку помещают 1-2 кусочка карбида кальция и добавляют 2 капли воды. В отверстие пробирки вводят полоску фильтровальной бумаги, смоченной аммиачным раствором хлорида меди CuCl_2 , содержащим комплексный аммиакат состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Появляется красно-бурое окрашивание вследствие образования ацетиленида меди.

В водных растворах ацетилениды серебра и меди устойчивы. В сухом состоянии при нагревании или при ударе они взрываются с большой силой.

Химизм процесса:



Тема: Ароматические углеводороды.

Цель: экспериментальное получение и изучение свойств ароматических углеводородов.

Опыт 1. Свойства бензола.

Реактивы и материалы: бензол, х.ч.; этиловый спирт; диэтиловый эфир; бромная вода; перманганат калия, 0,1 н. раствор; серная кислота, 2 н. раствор.

Оборудование: фарфоровая чашка.

1. Растворимость бензола в различных растворителях.

В три пробирки помещают по одной капле бензола. В одну пробирку добавляют 3 капли воды, в другую – 3 капли спирта, в третью – 3 капли эфира. Содержимое пробирок тщательно взбалтывают. В пробирке с водой образуется 2 слоя, в пробирках со спиртом и эфиром получается однородный раствор. Следовательно, бензол в воде практически нерастворим и хорошо растворяется в органических растворителях.

2. Горение бензола. (Опыт проводят в вытяжном шкафу!)

В фарфоровую чашечку помещают одну каплю бензола и поджигают. Бензол горит ярким коптящим пламенем.

3. Действие бромной воды на бензол. В пробирку помещают 3 капли бромной воды и 2 капли бензола. Содержимое пробирки энергично взбалтывают и дают отстояться. Нижний слой (бромная вода) обесцвечивается, а верхний слой (бензол) окрашивается в коричневато-желтый цвет. Бром легче растворяется в бензоле, чем в воде, и поэтому переходит в верхний бензольный слой. Присоединение брома в этих условиях не происходит.

4. Действие перманганата калия. В пробирку помещают 3 капли воды, каплю раствора перманганата калия и каплю раствора серной кислоты. К полученному раствору добавляют каплю бензола и встряхивают содержимое пробирки.

Розовый раствор при этом не обесцвечивается. Для этого опыта бензол предварительно очищают от примесей, охлаждая его до $+5^{\circ}\text{C}$. При этом, бензол затвердевает, а примеси остаются жидкими и легко отделяются. Перекристаллизацию бензола делают два-три раза.

Одним из важнейших свойств бензола является его устойчивость к действию окислителей. Наиболее резкое отличие ароматических углеводородов от ненасыщенных углеводородов жирного ряда – отношение к окислителям.

Опыт 2. Окисление гомологов бензола.

Реактивы и материалы: толуол; перманганат калия, 0,1 н. раствор; серная кислота, 2 н. раствор.

В пробирку помещают 3 капли воды, каплю раствора перманганата калия и 1 каплю раствора серной кислоты. Затем добавляют каплю толуола и энергично встряхивают в течение 1-2 мин.

Розовая окраска постепенно исчезает, и раствор обесцвечивается.

Гомологи бензола окисляются значительно легче бензола. Но у них ароматическое ядро более устойчиво к действию окислителей, чем соединенные с ядром углеводородные радикалы. Как бы ни была сложна боковая цепь, она при действии сильных окислителей разрушается, за исключением атома углерода, ближайшего к ядру.

Атом углерода, соединенный с ароматическим ядром, окисляется в карбоксильную группу. По основности полученных кислот судят о структуре гомологов бензола.

Опыт 3. Бромирование ароматических углеводородов.

Реактивы и материалы: бензол; толуол; бром (раствор в четыреххлористом углероде).

Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!

Для проведения опыта берут 2 сухие пробирки. В одну пробирку помещают 2 капли бензола, в другую – 2 капли толуола. В обе пробирки приливают по капле раствора брома и встряхивают в течение 1-2 мин.

Признаком идущей реакции является выделение бромистого водорода, дымящего на воздухе, и обесцвечивание брома. В пробирке с бензолом реакция бромирования не обнаруживается.

Толуол в этих условиях бромится медленно, но вполне отчетливо. Содержимое обеих пробирок нагревают до кипения. Толуол при этом бромится очень легко, а бензол не бромится даже при кипячении.

Действие хлора и брома на ароматические соединения в условиях радикальной реакции (нагревание, освещение) приводит к замещению водорода в боковой цепи.

Опыт 4. Получение бензолсульфокислоты.

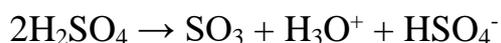
Реактивы и материалы: бензол; серная кислота ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$). Оборудование: водяная баня.

В пробирку помещают 3 капли бензола и 5 капель концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки нагревают в кипящей водяной бане при постоянном взбалтывании реакционной смеси. После получения однородного раствора выливают сульфомассу в пробирку с 10 каплями холодной воды.

Если сульфирование закончено полностью, образуется прозрачный раствор, так как сульфокислоты растворимы в воде.

Легкость сульфирования при действии серной кислоты так же характерна для ароматических соединений, как способность к нитрованию. Реакция сульфирования, в отличие от реакций галогенирования и нитрования, обратима.

Сульфлирующими агентами являются SO_3 и бисульфониевый ион HSO_3^+ , образующиеся в результате реакции молекул серной кислоты между собой:



Это сильные электрофильные реагенты с недостатком электронов у атома серы (смещение электронной плотности к кислороду). При взаимодействии с ароматическим ядром образуется промежуточный карбониевый бензолсульфокислота $\text{H-Ar}^+-\text{SO}_3^-$, отщепляющий с одинаковыми скоростями SO_3^- или H^+ . Чтобы полностью использовать серную кислоту, реакцию сульфирования ведут в избытке бензола при нагревании.

Опыт 5. Получение трифенилметана.

Реактивы и материалы: бензол; хлороформ; хлористый алюминий, безводный порошок.

Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!

В сухую пробирку помещают немного хлорида алюминия, 4 капли бензола и 2 капли хлороформа. Содержимое пробирки слегка нагревают. Реакция идет очень энергично, выделяется дымящий на воздухе хлороводород. В результате реакции образуется густое окрашенное масло.

Хлорид алюминия образует с исходными, а иногда и с конечными продуктами реакции маслообразные комплексные соединения. Для выделения чистого конечного продукта комплекс разрушают соляной кислотой. Три фенильных ядра влияют на атом водорода при третичном углероде, поэтому этот атом водорода обладает особенно высокой реакционной способностью; легко окисляется, легко замещается на атом хлора или брома.

Опыт 6. Возгонка нафталина.

Реактивы и материалы: нафталин. Оборудование: микроскоп; предметное стекло; стеклянная палочка; фильтровальная бумага.

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

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

Опыт 7. Нитрование нафталина.

Реактивы и материалы: нафталин; азотная кислота ($d = 1,4 \text{ г/см}^3$). Оборудование: водяная баня; стеклянная палочка.

В пробирку помещают несколько кристаллов нафталина и приливают 5 капель азотной кислоты. Содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой и нагревают в слабо кипящей водяной бане 1-2 мин.

Горячий раствор выливают в пробирку с холодной водой. Нитронафталин опускается на дно в виде оранжевой маслянистой жидкости, затвердевающей при взбалтывании.

Нитрование нафталина идет значительно легче, чем в ряду бензола. Поэтому вместо нитрующей смеси можно применять концентрированную азотную кислоту. При нитровании нафталина получается α -нитронафталин. Более энергичное нитрование приводит к образованию 1,5- и 1,8-динитронафталинов.

β -Нитронафталин получается диазотированием β -нафтиламина в азотнокислом растворе в присутствии оксида меди (I) Cu_2O (обмен диазогруппы на NO_2).

Опыт 8. Сульфирование нафталина.

Реактивы и материалы: нафталин; серная кислота ($d= 1,84 \text{ г/см}^3$).

В сухую пробирку помешают несколько кристаллов нафталина, нагревают в пламени горелки до плавления и охлаждают. К затвердевшему нафталину приливают 5 капель концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают смесь при постоянном взбалтывании до получения однородной массы.

После этого дают содержимому пробирки остыть. К полученной сульфомассе добавляют 6 капель воды, слегка нагревают и охлаждают до $10-12^\circ\text{C}$ – выделяются кристаллы (β -нафталинсульфокислоты).

Если на нафталин действовать серной кислотой при 80°C , получается почти исключительно α -нафталинсульфокислота. При 160°C получается β -нафталинсульфокислота. При промежуточных температурах получается равновесная смесь обоих изомеров:

Сульфокислоты нафталина — важнейшие промежуточные соединения для получения более сложных производных ряда нафталина.