

Функциональный анализ

Лекции 9-11

Анализ органических веществ во многом отличается от анализа неорганических веществ.

Так, качественный анализ неорганических веществ основан на реакциях ионов и цель его - открытие ионов, входящих в состав данного вещества. Свойства органического соединения зависят не только от его элементного состава, но и от наличия и положения функциональных групп.

Этот процесс называется *функциональным анализом*

С помощью ***функционального анализа*** проводится отнесение вещества к определенному классу соединений, т.е. определения группировок атомов, обладающих характерной реакционной способностью – так называемых ***функциональных групп***.

Задача функционального анализа

Определение этих групп является важной исследования органических соединений. Химические методы определения органических соединений основаны на реакциях их функциональных групп. Например, для качественного и количественного определения спиртов используют реакции, характерные для спиртовой группы, для определения альдегидов, кетонов, аминов - реакции, характерные для групп: -CHO, -CO, -NH₂ и т.п.

Функциональный анализ (химический) - это совокупность химических и физических методов анализа органических веществ.

Многие функциональные группы могут быть обнаружены и количественно оценены также методами ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрии, инфракрасной (ИК) спектроскопии; например, по специально разработанным диаграммам поглощения ИК излучения функциональными группами (карты Колтгепа) осуществляется идентификация последних, а по интенсивности поглощения производится оценка количественного их содержания.

Большинство методов функционального анализа основано на взаимодействии отдельных функциональных групп органических соединений с подходящими реагентами.

Такие реакции бывают

- избирательными

- ограниченно избирательными, т. е. характерны только для одной или нескольких функциональных групп.

Особой разновидностью функционального анализа считают методы, основанные на предварительном взаимодействии определяемого вещества с реагентами и определении образовавшегося продукта.

Например, ароматические [углеводороды](#) Например,

ароматические углеводороды после [нитрования](#) Например,

ароматические углеводороды после нитрования можно определять полярографически, а реакция между аминогруппой и

нафталинсульфохлаоридом позволяет определять [амины](#) флуориметрически.

Определение активного водорода в [спиртах](#) Определение активного водорода в спиртах. аминах, амидах, карбоновых и сульфоновых кислотах, [меркаптанах](#) и сульфонамидах основано на их взаимодействии с реактивами Гриньяра (обычно с метилмагниййодидом; см. *Церевитинова метод*) или с LiAlH_4 и измерении объема выделившегося [метана](#)) или с LiAlH_4 и измерении объема выделившегося метана или водорода соответственно. Активный водород в [ацетилене](#) и его гомологах определяют по реакции с солями Ag(I) , Hg(I) или Cu(I) с послед, титриметрич. определением выделившихся кислот.

Соединения с ненасыщ. углерод-углеродными связями чаще всего бромруют, иодируют или гидрируют. В первых двух случаях непрореагировавший Br_2 или I_2 определяют иодометрически, а при [гидрировании](#) измеряют объем поглощенного H_2 . Число двойных связей можно установить по реакции присоединения солей [ртути](#) с последующим титрованием выделившейся кислоты.

При определении гидроксильных групп чаще всего применяют [ацилирование](#) При определении гидроксильных групп чаще всего применяют ацилирование с помощью уксусного, фталевого или пиромеллитового ангидрида, избыток которого оттитровывают. Можно использовать хлорангидриды кислот. Гидрокси-группы в [фенолах](#) При определении гидроксильных групп чаще всего применяют ацилирование с помощью уксусного, фталевого или пиромеллитового ангидрида, избыток которого оттитровывают. Можно использовать хлорангидриды кислот. Гидрокси-группы в фенолах обычно титруют растворами основания в неводной среде. Фенолы легко бромуются и сочетаются с [солями диазония](#). поэтому фенолы оттитровывают растворами Br_2 или солей диазония либо приливают к исследуемому раствору бромид-броматную смесь, избыток которой устанавливают иодометрически (см. также *Фалина реакция*).

[Углеводы](#) Углеводы можно определять окислением периодатом [натрия](#) и послед. титрованием избытка окислителя или образующихся кислот. Разработаны многочисл. разновидности этого метода (см., например, *Малапрада реакция*).

можно определять и сложные эфиры карбоновых кислот. Для [идентификации](#) определяют разными методами - гравиметрически (в виде AgI) или титриметрически (иодометрия, кислотно-основное титрование). Аналогично можно определять и сложные эфиры карбоновых кислот. Для идентификации C1-C4-алкоксигрупп образующиеся алкилиодиды превращают в четвертичные аммониевые соед., которые анализируют методами тонкослойной или [бумажной хроматографии](#).

Определение эпоксигрупп основано на их реакции с [хлористым водородом](#) с образованием хлоргидринов; по завершении реакции избыток HCl оттитровывают раствором щелочи.

Для определения карбонильных соед. (альдегидов и кетонов) наиб. часто применяют оксимирование, т. е. их превращение в [оксимы](#) Для определения карбонильных соед. (альдегидов и кетонов) наиб. часто применяют оксимирование, т. е. их превращение в оксимы при взаимодействии с гидрохлоридом гидроксил-амина; выделившийся в результате реакции HCl оттитровывают раствором [щелочи](#) Для определения карбонильных соед. (альдегидов и кетонов) наиб. часто применяют оксимирование, т. е. их превращение в оксимы при взаимодействии с гидрохлоридом гидроксил-амина; выделившийся в результате реакции HCl оттитровывают раствором щелочи (конечную точку титрования устанавливают с помощью [индикатора](#) Для определения карбонильных соед. (альдегидов и кетонов) наиб. часто применяют оксимирование, т. е. их превращение в оксимы при взаимодействии с гидрохлоридом гидроксил-амина; выделившийся в результате реакции HCl оттитровывают раствором щелочи (конечную точку титрования устанавливают с помощью индикатора или потенциометрически). Существует большое число модификаций этого метода. [Альдегиды](#) Для определения карбонильных соед. (альдегидов и кетонов) наиб. часто применяют оксимирование, т. е. их превращение в оксимы при взаимодействии с гидрохлоридом гидроксил-амина; выделившийся в результате реакции HCl оттитровывают раствором щелочи (конечную точку титрования устанавливают с помощью индикатора или потенциометрически). Существует большое число модификаций этого метода. Альдегиды можно определять также по реакции с бисульфитом Na с послед

Хиноны восстанавливают хлоридом Хиноны восстанавливают хлоридом $Ti(III)$ или сульфатом $V(II)$; избыток восстановителя определяют титриметрически.

Хиноны можно определять также иодометрически.

Для определения карбоновых кислот и их солей наиб. часто применяют кислотно-основное титрование в неводных средах.

Для анализа производных карбоновых кислот разработано большое число методов. Ангидриды после их гидролиза до кислот титруют растворами щелочей. В случае анализа смеси кислоты и ее ангидрида кислотно-основным титрованием определяют сумму обоих веществ, а затем проводят реакцию ангидрида с морфолином или анилином и оттитровывают выделившиеся кислоты. В последнем случае можно также определять избыток основания титрованием раствором HCl . Аналогично определяют галогенангидриды или их смеси с кислотами. При этом вместо реакции с аминами часто используют взаимод. галогенангидрида со спиртом с послед. отдельным титрованием своб. карбоновой кислоты и выделившейся галогеново-дородной кислоты раствором щелочи.

Определение сложных эфиров карбоновых кислот основано на их гидролизе раствором щелочи, избыток которой оттитровывают раствором кислоты. Малые кол-ва сложных эфиров обычно определяют спектрофотометрически в виде $Fe(III)$ -солей гидроксидных кислот, образующихся при взаимод. сложных эфиров с гидроксиламином.

Для определения азотсодержащих орг. веществ предложено большое число методов. Соед., способные восстанавливаться (нитро-, нитрозо-, азосоединения), определяют титано- или ванадатометрически: добавляют избыток раствора соли. Для определения азотсодержащих орг. веществ предложено большое число методов. Соед., способные восстанавливаться (нитро-, нитрозо-, азосоединения), определяют титано- или ванадатометрически: добавляют избыток раствора соли $Ti(III)$ или $V(II)$ и непрореагировавший восстановитель оттитровывают раствором соли $Fe(III)$.

Широкое применение при определении аминов находит титрование растворами кислот (обычно $HClO_4$) в неводной среде. Этот метод часто позволяет отдельно определять орг. и неорг. основания в смесях, а также орг. основания разной силы при совместном присутствии. Амины можно определять, как и гидроксипроизводные, по реакции их ацилирования. Для определения первичных ароматич. аминов часто используют титрование раствором в кислой среде, сопровождающееся образованием диазосоединения. Аналогичное титрование вторичных аминов приводит к их N -нитрозированию и также применяется в анализе. При микроанализе первичных ароматич. аминов образовавшиеся диазосоединения обычно подвергают сочетанию с соответствующими азосоставляющими и определяют образовавшийся краситель спектрофотометрически. В случае анализа смесей первичных, вторичных и третичных аминов чаще всего применяют титрование раствором $HClO_4$ в неводной среде исходной смеси (титруются все амины), смеси после ацетилирования уксусным ангидридом (титруются только третичные амины) и смеси после обработки ацетилацетоном или салициловым альдегидом (титруется сумма вторичных и третичных аминов).

Для определения солей арилдиазония раствором анализируемого вещества титруют навески азосоставляющей (3-метил-1-фенил-5-пиразолона, m -фенилендиамина и др.) или прибавляют к анализируемому раствору раствор азосоставляющей, избыток которой оттитровывают раствором $NaNO_2$ в кислой среде. В случае анализа диазосоединений возможно также применение газометрич. анализа, основанного на разложении исследуемого соед. с выделением N_2 , объем которого измеряют. Иногда, как и в случае анализа аминов, диазосоединения определяют по реакции сочетания с послед. спектрофотометрич. определением образовавшегося красителя.

Гидразины и тиолы обычно оттитровывают иодометрически. В случае тиолов можно использовать также взаимод. их с солями серебра или кислотно-основное титрование. Орг. сульфиды окисляют бромид-броматной смесью, избыток которой определяют титриметрически.

При исследовании неизвестного вещества прежде всего необходимо определить агрегатное состояние вещества, его цвет и запах. Эти данные помогут сделать предварительные выводы о составе анализируемого вещества и облегчат дальнейшие исследования.

1. Предварительные испытания:

1.1. Внешний вид (агрегатное состояние, цвет, запах)

1.2. Отношение к нагреванию

1.3. Растворимость (в воде, эфире, разбавленном растворе соды и щелочи)

2. Идентификация функциональных групп.

3. Определение физических констант (температура плавления, температура кипения, показатель преломления).

Отношение к нагреванию

Следующий этап в анализе состава органического соединения состоит в сжигании вещества в пламени горелки. Коптящее пламя наблюдается при сгорании высокомолекулярного или ароматического углеводорода. Если вещество горит без остатка, это означает, что в нем не содержится металла. При сжигании углеводов чувствуется запах жженого сахара.

Растворимость

Определение растворимости вещества в воде и различных неводных растворителях поможет сделать заключение о том, к какому классу органических соединений относится данное вещество. По различной растворимости вещества в воде и эфире органические соединения могут быть разделены на 4 основные группы:

а) растворимые в воде и эфире:

низшие алифатические спирты, альдегиды и кетоны, низшие и средние карбоновые кислоты, алифатические амины, многоатомные фенолы, аминифенолы.

б) нерастворимые ни в воде, ни в эфире:

алифатические и ароматические углеводороды, высшие амины и сульфамиды, сульфаниловая кислота.

в) растворимые в воде, но нерастворимые в эфире:

многоатомные спирты, многоосновные кислоты, карбоновые оксикислоты, алифатические аминокислоты, сульфоокислоты, соли, углеводы.

г) нерастворимые в воде, но растворимые в эфире:

углеводороды, спирты (C5 и более), высшие альдегиды и кетоны, высшие и средние карбоновые кислоты, ангидриды кислот, галогенпроизводные углеводородов, простые и сложные эфиры, фенолы, высшие амины, нитросоединения.

Испытание растворимости в разбавленном растворе NaOH (5%) или NaHCO₃ (5%):

1) карбоновые кислоты и некоторые *кислые* фенолы (нитрофенолы) растворимы в обоих указанных растворах. Кроме того, при действии разбавленного раствора бикарбоната натрия на карбоновые кислоты наблюдается выделение CO₂.

2) фенолы, первичные и вторичные алифатические нитросоединения растворимы только в растворе NaOH (но не NaHCO₃). Фенолы растворяются в разбавленном растворе едкого натра вследствие образования растворимых в воде фенолятов. При подкислении фенолы выделяются вновь.

3) спирты со щелочью не реагируют, и поэтому нерастворимые в воде спирты не растворяются и в щелочи.

При нагревании водного раствора анализируемого вещества с 10-20% раствором NaOH в случае альдегидов, спиртов и восстанавливающих сахаров появляется желтое окрашивание, а многоатомные фенолы дают коричнево-черные растворы.

Предельные углеводороды можно отличить от других классов органических соединений по их малой реакционной способности по отношению к большинству употребляемых в лаборатории реактивов. Их идентификацию проводят на основании физических констант (т. кип., т. пл., показатель преломления).

Непредельные углеводороды этиленового ряда имеют кратную $C=C$ связь, которая обнаруживается по характерной реакции *присоединения брома*.

Непредельные углеводороды ацетиленового ряда имеют кратную $C\equiv C$ связь и по свойствам близки к соединениям с двойной связью. Поэтому для их обнаружения пригодны те же реакции присоединения брома и окисления перманганата калия, которые, протекают с меньшей скоростью. Однако атомы водорода у ацетилена и его моноалкилзамещенных производных, могут легко замещаться на металлы с образованием окрашенных ацетиленидов.

Ароматические углеводороды

Данные соединения содержат ароматическое ядро. Для них характерно появление красно-коричневого окрашивания при проведении «формалиновой реакции». Чтобы отличить ароматические углеводороды от алифатических, можно использовать реакцию алкилирования аренов хлороформом в присутствии $AlCl_3$. Нитрование ароматического соединения сопровождается выпадением осадка или образованием нерастворимого в воде масла.

1) *Реакция присоединения брома.* Соединения, содержащие двойную связь, присоединяют бром. По мере прибавления брома происходит быстрое обесцвечивание раствора. Однако, некоторые алифатические углеводороды, имеющие третичный атом углерода, при повышенной температуре легко вступают с бромом в реакцию замещения. При действии брома на ароматические амины и фенолы также идет реакция замещения. Реакция замещения, как и реакция присоединения, протекает с обесцвечиванием брома.

2) *Реакция с перманганатом калия (реакция Вагнера).* Качественной реакцией на наличие кратной связи является реакция с раствором перманганата калия. Быстрое исчезновение фиолетового окрашивания KMnO_4 с одновременным выпадением бурого хлопьевидного осадка MnO_2 указывает на присутствие соединения с двойной связью.

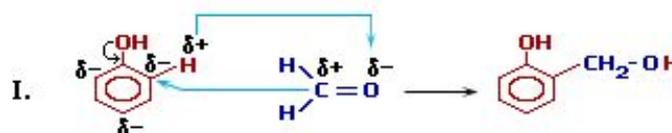
3). Атомы водорода у ацетилена и его моноалкилзамещенных производных, в отличие от этиленовых углеводородов, могут легко замещаться на металлы с образованием окрашенных ацетиленидов



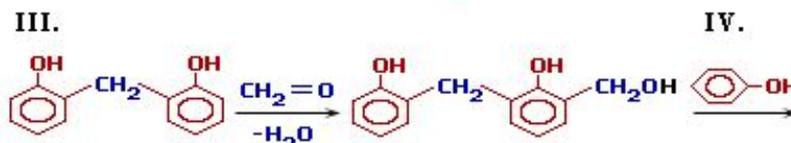
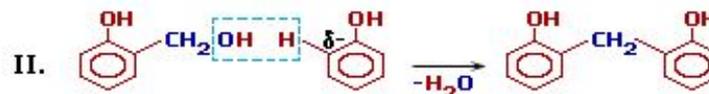
4). *Формалиновая реакция.*

При добавлении к 98 %-й серной кислоте 10 %-го раствора формалина и арена наблюдается ярко-красное окрашивание. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтеет.

Конденсация фенола с формальдегидом

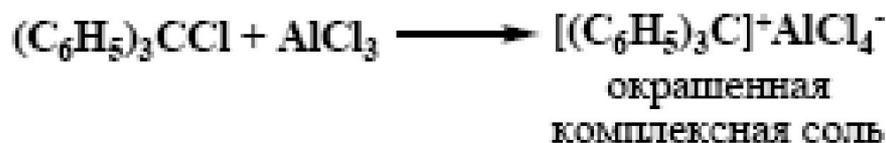
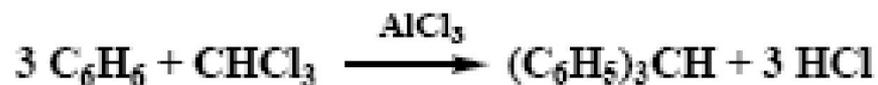


Для фенола реакция I - электрофильное замещение (S_E), для формальдегида - нуклеофильное присоединение (A_N).



и так далее ...

5). Алкилирование хлороформом в присутствии хлорида алюминия Чтобы отличить ароматические углеводороды от алифатических, можно использовать реакцию алкилирования аренов хлороформом в присутствии AlCl_3 . Эта реакция сопровождается образованием окрашенных продуктов.



Так при взаимодействии бензола с хлороформом в присутствии AlCl_3 , кроме основного бесцветного продукта реакции – трифенилметана, образуется также окрашенная комплексная соль трифенилхлорметана:

Нитросоединения

Качественные реакции нитросоединений основаны на различном отношении первичных, вторичных и третичных нитросоединений к азотистой кислоте или на способности первичных и вторичных нитросоединений образовывать аци-форму.

1) *Действие азотистой кислоты* является характерной качественной реакцией на первичные и вторичные нитросоединения.

Первичные алифатические нитросоединения дают с азотистой кислотой нитроловые кислоты, соли которых окрашены в кроваво-красный цвет:



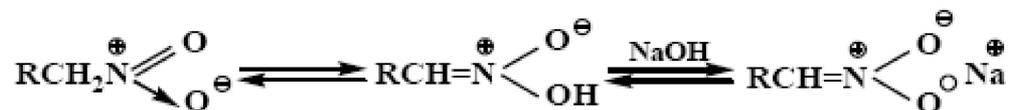
Вторичные алифатические нитросоединения образует с HNO_2 нитрозонитросоединения, окрашенные в синий цвет:



Третичные алифатические нитросоединения с азотистой кислотой не реагируют.

2) Реакция аци-нитросоединений с хлоридом железа (III)

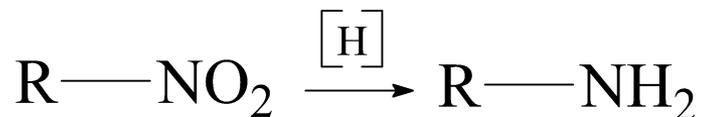
Первичные и вторичные алифатические нитросоединения при встряхивании с концентрированным раствором едкого натра при охлаждении превращаются в натриевые соли **аци-формы** нитросоединений.



3) Восстановление нитросоединений

В реакцию восстановления вступают все нитросоединения.

Алифатические нитросоединения проявляют основные свойства, которые можно обнаружить по изменению цвета лакмусовой бумажки (синий цвет).



Ароматических нитросоединений обнаруживают после восстановления их в амины при помощи реакций характерных для аминопроизводных (например, диазотирование - азосочетание), которые будут рассмотрены далее.

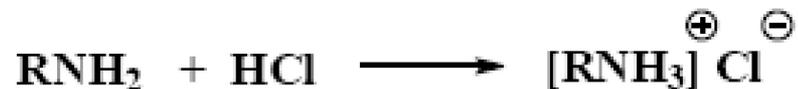
4) Обнаружение ароматических нитросоединений

Нагревают до кипения смесь фенола, воды и KOH; после прибавления ароматического нитросоединения появляется коричнево-красная окраска.

Амины

Амины – органические основания, амины жирного ряда имеют основную реакцию на лакмус. Почти все амины образуют соли с кислотами, особенно рекомендуется получать их в случае третичных аминов. По-разному относятся первичные, вторичные и третичные алифатические и ароматические амины к азотистой кислоте. С ацилирующими реагентами амины образуют кристаллические продукты.

1) *Образование солей.* Исследуемую пробу обрабатывают разбавленной HCl. Если при этом вещество, не растворимое в воде, перейдет в раствор, то в исследуемой пробе присутствует амин.

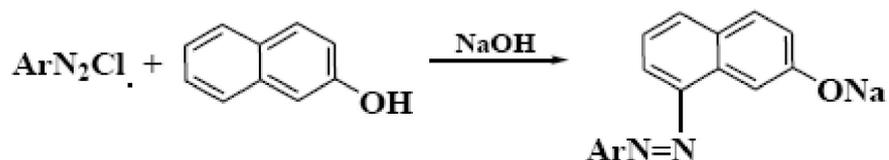


2) *Реакция с азотистой кислотой*

Первичные алифатические амины при действии азотистой кислоты выделяют азот (проба не вполне надежна, т.к. HNO_2 разлагается с образованием NO и NO_2).



Первичные ароматические амины при действии HNO_2 дают соли диазония, которые в растворе сочетаются с 2-нафтолом. Появление оранжевого или оранжево-красного окрашивания доказывает присутствие ароматического амина:



Вторичные алифатические и ароматические амины с азотистой кислотой дают нитрозоамины:



В ходе реакции выделяется нитрозоамин в виде темного масла в верхнем слое

Третичные жирно-ароматические амины при обработке азотистой кислотой образуют С-нитрозо соединения:



При взаимодействии с азотистой кислотой происходит окрашивание раствора в желто-бурый цвет. При добавлении 5% раствора карбоната натрия наблюдается появление зеленой окраски. Затем приливают эфир и встряхивают. Эфирный слой окрашивается в изумрудно-зеленый цвет.

Полностью алифатические и полностью ароматические третичные амины не реагируют с азотистой кислотой.

3) *Изонитрильная реакция* (на первичные амины).

При взаимодействии с хлороформом и щелочью они образуют изонитрилы:



4) *Реакция на третичные амины*

Каплю раствора лимонной кислоты (2 г лимонной кислоты в 100 мл уксусного ангидрида) смешивают с кристалликом или каплей вещества. Нагревают смесь на кипящей водяной бане. При наличии третичного амина возникает пурпурно-красная окраска.

Гидроксилсодержащие соединения

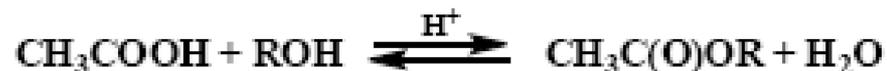
К гидроксилсодержащим соединениям относятся алифатические спирты, фенолы, нафтолы и другие соединения.

1) Образование алкоголятов и фенолятов.

Спирты и фенолы довольно легко взаимодействуют с металлическим натрием с выделением водорода и образованием алкоголятов и фенолятов.

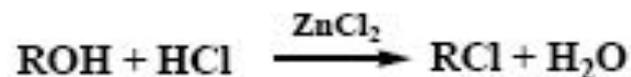


2) Получение сложного эфира



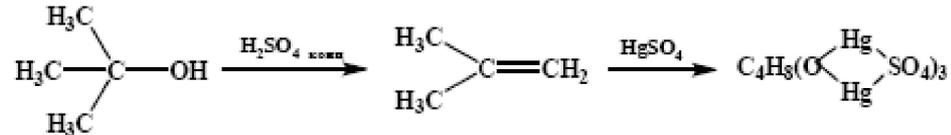
По окончании взаимодействия реакцию массу разбавляют водой. При этом сложный эфир всплывает в верхнем слое.

3) *Проба Лукаса* позволяет отличить первичные, вторичные и третичные спирты по различной подвижности оксигруппы в реакции спиртов с раствором ZnCl_2 в концентрированной соляной кислоте. Концентрированная соляная кислота при взаимодействии со спиртами способна замещать гидроксильную группу с образованием нерастворимых в воде хлористых алкилов:



В зависимости от строения спирта эта реакция протекает с различной скоростью. Третичные спирты взаимодействуют с этим реактивом с большой скоростью, давая нерастворимые галогеналкилы; первичные спирты реагируют только при продолжительном нагревании или стоянии, вторичные занимают промежуточное положение.

4) *Реакция Дениже (на третичные спирты)*. Третичные спирты легко дегидратируются концентрированной серной кислотой. Образующиеся при этом олефины дают желтые или красные осадки с ионами ртути.



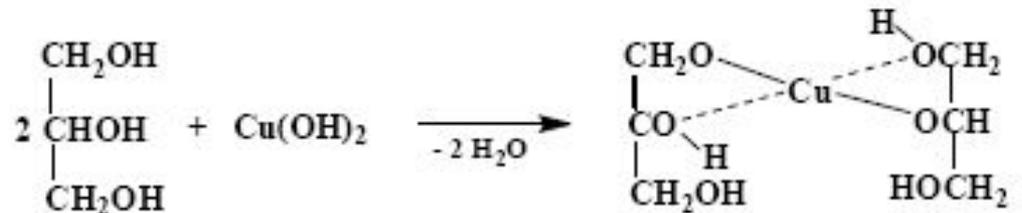
5) *Реакция с хромовой смесью* используется для распознавания первичных, вторичных и третичных спиртов.

Первичные спирты окисляются хромовой кислотой до альдегидов, вторичные до кетонов, при этом цвет смеси изменяется от оранжевого до зеленого.

Третичные спирты хромовой кислотой не окисляются, но дают эфиры хромовой кислоты, окрашенные в желтый или винно-красный цвет.

6) *Реакция на многоатомные спирты с гидроксидом меди (II)*

Свежеприготовленный раствор гидроксида меди (II) при взаимодействии с многоатомными спиртами образуют комплексные соли темно-синего цвета:



РЕАКЦИИ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ ФЕНОЛОВ

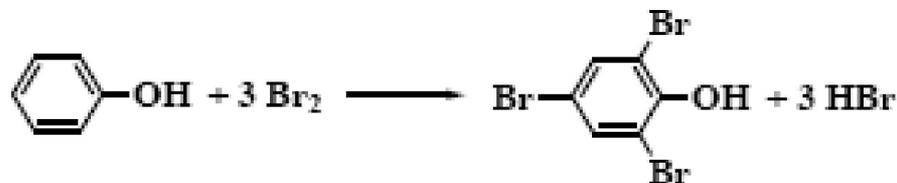
7) Реакция с раствором хлорида железа (III)

Большинство фенолов с хлоридом железа (III) образуют интенсивно окрашенные комплексные соли. Для *одноатомных фенолов* обычно появляется фиолетовая окраска; для *двухатомных фенолов* появляется зеленая, черно-фиолетовая и желтая окраска в случае пирокатехина, резорцина и гидрохинона соответственно.

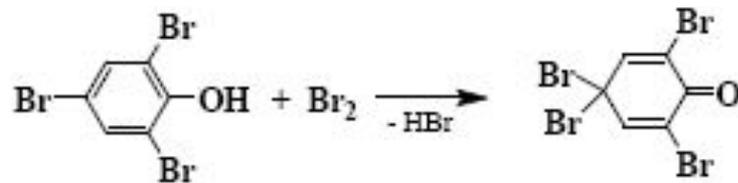


8) Реакция присоединения брома

При прибавлении «бромной воды» к водному раствору фенола наблюдается исчезновение окраски брома вследствие протекания реакции замещения:

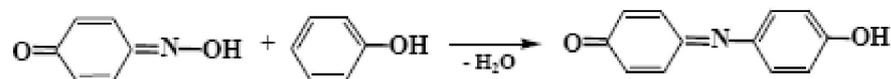
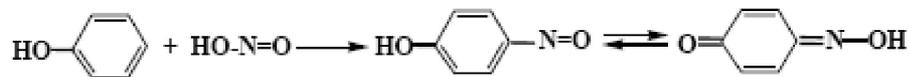


При действии избытка бромной воды трибромфенол окисляется далее до окрашенного в желтый цвет продукта – 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиенона:



9) Реакция с азотистой кислотой

Большинство фенолов, не имеющих заместителей в *пара*-положении, взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием *п*-нитрозофенолов, которые в присутствии концентрированной серной кислоты конденсируются с избытком фенола и образуют интенсивно окрашенные продукты реакции. Фенол конденсируется с нитрозофенолом и дает окрашенное соединение – индофенол:



РЕАКЦИИ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ НАФТОЛОВ

10) Образование нафтолятов

Нафтолы плохо растворимы в воде, зато растворяются в растворе щелочи, проявляя кислотные свойства.

11) Реакция с раствором хлорида железа (III)

В пробирку помещают несколько кристаллов нафтола, вносят 1 мл этилового спирта и 1-2 капли 1%-ного раствора хлорида железа (III). В реакционной смеси, содержащей α -нафтол, образуется фиолетовое окрашивание, а затем выпадают хлопья темно-фиолетового цвета. В пробирке с β -нафтолом развивается желто-зеленое окрашивание и выпадает белый осадок.

12) Окисление

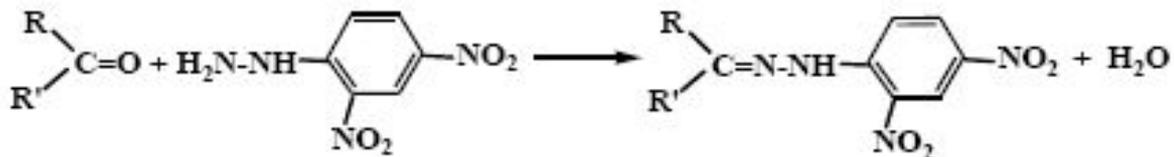
В пробирку помещают несколько кристаллов исследуемого вещества и добавляют 0.5 мл этанола. К полученному спиртовому раствору приливают 0.5 мл 5%-ного раствора карбоната натрия и перемешивают. Затем в пробирку постепенно добавляют раствор перманганата калия. Фиолетовая окраска исчезает, и выпадает осадок оксида марганца (IV).

Карбонильные соединения

Качественные реакции карбонильных соединений связаны с их способностью вступать в различные реакции замещения и присоединения. Альдегиды и кетоны ведут себя в этих реакциях почти одинаково. В некоторых случаях, существует, однако, различие в скорости протекания реакций.

РЕАКЦИИ, ОБЩИЕ ДЛЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

1) Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином используется для идентификации альдегидов и кетонов и их количественного анализа. Появление желтого или красного осадка указывает на присутствие карбонильной группы.



R, R' = H, алкил, арил

Испытуемое вещество или его спиртовой раствор, взятый в небольшом количестве, встряхивают с динитрофенилгидразином, растворяют в конц. HCl и разбавляют водой. По необходимости раствор охлаждают или, наоборот, нагревают. Наблюдают выделение желтого или красного осадка. Осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают при комнатной температуре, определяют т.пл. и сравнивают ее с табличными данными.

2) Реакция с нитропруссидом натрия

В реакцию с нитропруссидом натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$) вступают все альдегиды и кетоны, имеющие рядом с карбонилем группу CH или CH_2 . При этом раствор окрашивается в красный цвет. Окрашивания не наблюдается, если у карбонила стоит Ar , а также в случае формальдегида.

3) Реакция с гидроксиламином

При действии гидрохлорида гидроксиламина на карбонильное соединение образуется оксим и выделяется HCl :



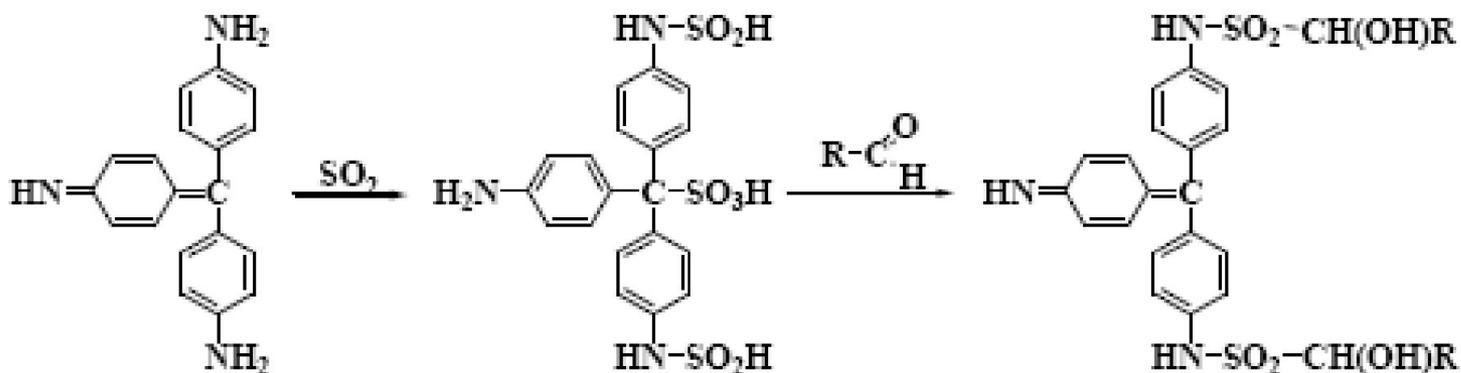
Изменение pH среды можно обнаружить по изменению окраски индикатора, например, метилового оранжевого.

Появление розовой окраски на холоду или при нагревании указывает на присутствие карбонильного соединения. Но нужно помнить, что реакция между карбонильным соединением и гидроксиламином обратима, и поэтому следует заботиться о том, чтобы оксимы по возможности не приходили в соприкосновение с сильнокислотными растворами, иначе оксим может перейти обратно в первоначальное состояние.

РЕАКЦИИ, ХАРАКТЕРНЫЕ ТОЛЬКО ДЛЯ АЛЬДЕГИДОВ

4) Реакция с фуксинсернистой кислотой

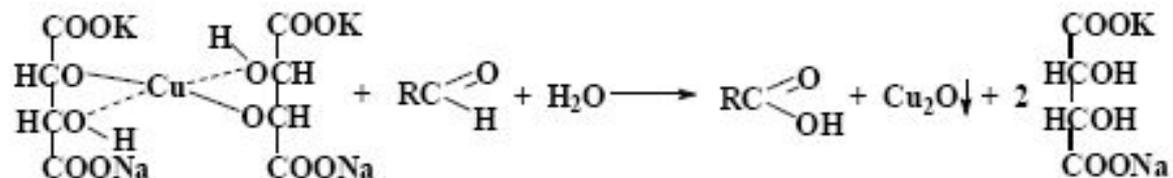
Водный раствор фуксинсернистой к-ты (реактив Шиффа) служит для качественного обнаружения альдегидов. При добавлении к раствору парафуксина водного раствора оксида серы (IV) или пропускании газообразного SO_2 образуется фуксинсернистая кислота, не имеющая окраски. Эта кислота с альдегидами RCHO образует хиноидный краситель малинового цвета.



Некоторые кетоны и ненасыщенные соединения вызывают частичное восстановление первоначальной окраски фуксина, поэтому возникновение слабой розовой окраски не считается положительной реакцией. Не дают окраски некоторые ароматические оксиальдегиды и глиоксаль.

5) Реакция с фелинговой жидкостью

Альдегиды – сильные восстановители, восстанавливают соединения меди (II) до меди (I), сами при этом окисляются до соответствующих карбоновых кислот. В качестве реактива, содержащего ионы Cu^{2+} , применяется реактив Фелинга.



Ароматические альдегиды этой реакции обычно не дают.

6) Реакция с реактивом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)

Все альдегиды восстанавливают аммиачный раствор окиси серебра. Оксид серебра Ag_2O в присутствии избытка аммиака переходит в раствор в виде аммиачного комплекса:



Альдегиды, легко окисляясь, восстанавливают соединения серебра в щелочной среде до металлического серебра:



В случае бензальдегида, ароматического альдегида можно к реакционной смеси добавить каплю разбавленной щелочи для ускорения реакции.

Карбоксилсодержащие соединения

Карбоновые кислоты легко определить по их растворимости в щелочах, карбонатах и бикарбонатах и по их кислотности (проба на лакмус). Но кислую реакцию дают и некоторые другие органические соединения, например, фенолы.

1) *Реакция с солями угольной кислоты.*

Кислоты реагируют на холоду с NaHCO_3 , с выделением CO_2 :



2) *Получение сложного эфира* (как для гидроксилсодержащих соединений). В качестве спирта в этой реакции рекомендуется использовать изоамиловый спирт.

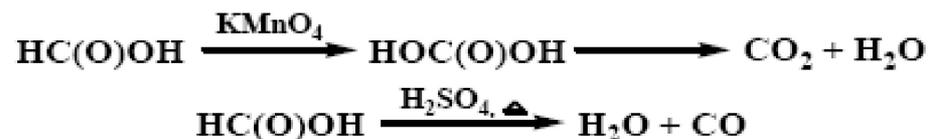
ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ОТДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Муравьиная кислота, первый представитель гомологического ряда кислот, обладает особыми свойствами.

Муравьиная кислота и ее соли, подобно альдегидам легко вступают в реакции окисления. Обнаружить муравьиную кислоту можно при помощи реакций, характерных для альдегидов, в частности реакции «серебряного зеркала». Муравьиная кислота выделяет из аммиачного раствора оксида серебра металлическое серебро, сама при этом окисляется до угольной кислоты, которая распадается на воду и углекислый газ.



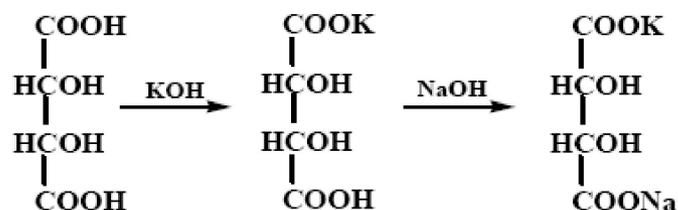
Также она обесцвечивает раствор KMnO_4 , а при нагревании с конц. H_2SO_4 образует CO .



Уксусная кислота. К раствору, содержащему уксусную кислоту, прибавляют 2 капли раствора FeCl_3 и 1 мл изоамилового спирта. Пробирку сильно встряхивают, дают смеси расслоиться. Слой изоамилового спирта должен остаться бесцветным; он окрашивается в красно-бурый цвет в присутствии других кислот, например, пропионовой.

Щавелевая кислота. К водному раствору прибавляют немного ацетата натрия, а затем раствор CaCl_2 – выпадает белый мелко кристаллический осадок щавелевокислого кальция. Щавелевая кислота окисляется перманганатом калия в кислой среде с выделением CO_2 (проба с баритовой водой).

Винная кислота. К раствору кислоты прибавляют 0.5н раствор KOH – при потирании палочкой выпадает белый осадок кислой соли винной кислоты; при добавлении 10%-ного раствора NaOH осадок исчезает – образуется средняя соль, которая хорошо растворяется в воде:



При добавлении раствора CuSO_4 к средней калиево-натриевой соли винной кислоты (сегнетова соль) получается фелингова жидкость – синее окрашивание.

Бензойная кислота растворяется в горячей воде, возгоняется.

Салициловая кислота дает с раствором FeCl_3 фиолетовое окрашивание, окисляется перманганатом калия, обесцвечивает бром, растворенный в CCl_4 . При термораспаде наблюдается образование фенола и CO_2 :



Сульфаниловая кислота диазотируется при взаимодействии с азотистой кислотой, давая соль диазония, которая в растворе сочетается с 2-нафтолом с образованием красно-оранжевого окрашивания.

При прибавлении раствора брома к раствору сульфаниловой кислоты в горячей воде образуется осадок триброманилина.