



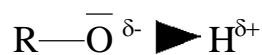
SOUBOR CHEMICKÝCH EXPERIMENTŮ NA TÉMA HYDROXYSLOUČENINY UHLOVODÍKŮ PRO II. ROČNÍK GYMNÁZIA

Kyselé charakter vodíkového atomu v hydroxylových skupinách alkoholů

Cíl pokusu: Dokázat kyselé charakter vodíkového atomu v hydroxylové skupině ethanolu.

VZVD: Podle Brønstedovy teorie kyselin a zásad je kyselina látka schopná předávat proton jiné látce. (proton = kation H^+) Síla kyseliny je tím větší, čím je vazba vodíkového atomu na zbytek částice méně pevná, tj. čím je vazba polárnější.

Vlastnosti hydroxysloučenin určuje především: přítomnost jedné nebo více hydroxylových skupin ($-OH$) v molekulách. Z rozdílů elektronegativit prvků kyslíku a vodíku ($O = 3,5$; $H = 2,2$) vyplývá charakter vazby $O-H$. Na kyslíku se vytváří částečný záporný náboj δ^- a na vodíku kladný δ^+ .



Dochází k přitahování vazebného elektronu vodíku k atomu kyslíku. Z polaritý této vazby vyplývá snadnější možnost odštěpení kationtu vodíku H^+ , tj. slabě kyselé charakter vodíkového atomu, ve srovnání s vazbami $C-H$ v uhlovodíkovém zbytku.

Pomůcky a chemikálie: 2 zkumavky o různém průměru, pinzeta, stojan s držákem, kahan, ethanol, sodík.

Pracovní postup: Menší zkumavku připevníme do stojanu. Přidáme asi 2ml ethanolu. Dále přidáme kousek sodíku o velikosti hrášku a ihned zkumavku překlopíme větší zkumavkou. Do této zkumavky jímáme vznikající vodík, který po skončení reakce zapálíme tak, že ústí zkumavky přiblížíme k plameni kahanu.

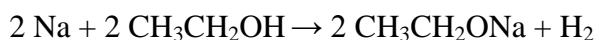
Doba trvání pokusu: 3 minuty



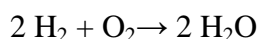
UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Empirické údaje: Při reakci sodíku s ethanolem dochází k vývoji plynu. V průběhu pokusu se reagující kousek sodíku viditelně zmenšuje, až zmizí a současně se přestane vyvíjet plyn.

Vysvětlení: Sodík reaguje s ethanolem za vzniku ethanolátu sodného a volného vodíku.



Při důkazu vodíku zapálením se ozve charakteristické štěknutí a stěny zkumavky se mírně orosí. Po dodání aktivační energie (zapálení) reaguje vodík ve zkumavce se vzdušným kyslíkem za vzniku vody. Jedná se o silně exotermní až explosivní reakci.



Vodu na stěnách zkumavky lze dokázat například filtračním papírkem namočeným v roztoku $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (světle růžová barva) a vysušeným teplým vzduchem, například nad kahanem. Vysušením se světle růžové zbarvení změní na tyrkysové až zelené. (V důsledku odstranění krystalové vody) Působením vody se tyrkysové zbarvení změní opět na světle růžové.

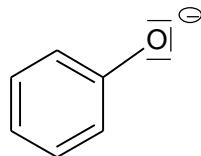
Diskuse: Zkumavku s ethanolem a sodíkem upevníme do stojanu, aby bylo možno reakci lépe sledovat. Vodík je lehký plyn, proto zkumavku s H_2 , držíme vždy ústím dolů a při zapálení v šikmé poloze.



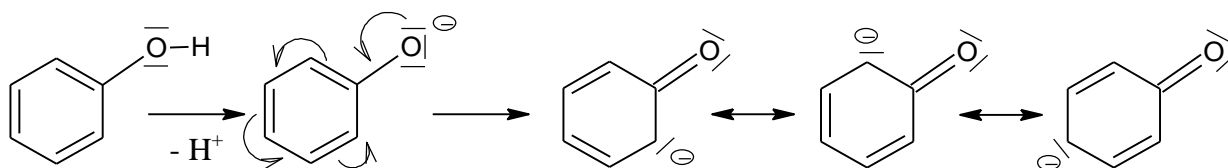
Kyselé vlastnosti fenolu

Cíl pokusu: Dokázat kyselé vlastnosti atomu vodíku v hydroxylové skupině fenolu.

VZVD: Atom vodíku v hydroxylové skupině fenolů je výrazně kyslejší než u alkoholů.



Vznik fenolátového aniontu je usnadněn delokalizací záporného náboje na aromatickém jádře, což zvyšuje jeho stabilitu.



Podobná stabilita u alkoholů není, a proto je odštěpení protonu z jejich hydroxylové skupiny obtížnější a je třeba k němu použít alkalický kov nebo napří klad velmi bazický anion NH_2^- .

Pomůcky a chemikálie: zkumavka, lžička, pipeta, aparatura na vyvíjení plynu (příp. stlačený CO_2), zaváděcí trubička, fenol, 10% NaOH, CO_2 ($\text{CaCO}_3 - \text{HCl}$)

Pracovní postup: 1g fenolu rozpustíme v trošce H_2O (2-3ml) ve zkumavce a protřepeme. Vzniká emulze. Po kapkách přidáme 6-8 kapek 10% roztoku NaOH, protřepeme až vznikne čirý roztok. Z vyvíjecí aparatury ($\text{CaCO}_3 - \text{HCl}$) nebo tlakové lahve zavádíme do zkumavky intenzivně CO_2 . Po 2-3 minutách pozorujeme opětné zakalení roztoku.

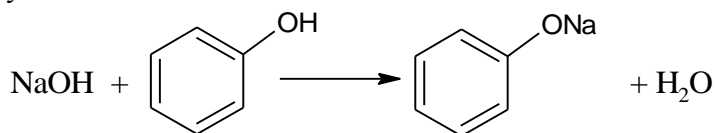
Doba trvání pokusu: 7 minut

Empirické údaje: Fenol je ve vodě špatně rozpustný, vytváří se emulze. Po přidání NaOH vzniká čirý roztok. Zaváděním CO_2 pozorujeme opětné zakalení roztoku.

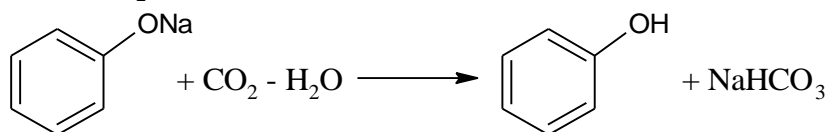


Vysvětlení: Rozpustnost látek ve vodě závisí mimo jiné na možnostech vzniku vodíkových vazeb mezi vodou a rozpuštěnou látkou. Vznik vodíkových vazeb je možný tehdy, když rozpuštěná látka obsahuje elektronegativní atom s alespoň jedním volným elektronovým párem (např. atom O nebo N) a atom vodíku vázaný na elektronegativní atom. Tyto předpoklady splňují alkoholy i fenoly. Rozpustnost alkoholů ve vodě závisí na velikosti uhlovodíkového zbytku, alkoholy s malým uhlovodíkovým zbytkem jsou ve vodě dobře rozpustné. Rozpustnost fenolu ve srovnání například s ethanolem je menší, protože $-OH$ skupina je vázána na větší uhlovodíkový zbytek a navíc mezi molekulami vody a $-OH$ skupinou fenolu se vytvářejí slabší vodíkové vazby v důsledku interakce volného elektronového páru kyslíku s π elektrony aromatického cyklu. Z tohoto důvodu je fenol na rozdíl od nižších alkoholů ve vodě méně rozpustný. Intenzívním mícháním fenolu ve studené vodě vzniká emulze, zahřátím nad $68^{\circ}C$ se fenol ve vodě rozpouští.

Hydroxyd sodný reaguje s fenolem za vzniku fenolátu sodného, který je rozpustný a vzniká čirý roztok.



Zaváděním CO_2 do roztoku fenolátu vzniká bílé zakalení emulze fenolu ve vodě.



Diskuse: Koncentrace NaOH nesmí být větší než 10% a při přidávání NaOH do emulze fenolu nesmíme přikapat větší množství než 8 kapek. Při větším množství NaOH by zavádění CO_2 za vzniku fenolu trvalo mnohem déle. CO_2 zavádíme intenzívně.



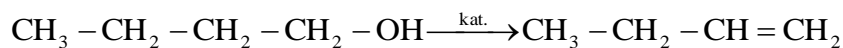
Katalytická dehydratace etanolu působením školní křída

Cíl pokusu: Provést katalytickou dehydrataci ethanolu a dokázat vzniklý produkt.

VZVD: Reakce alkoholů - eliminace, při níž dochází k odštěpení vody, se nazývá dehydratace. Účinkem kyselin, jako je kyselina sírová nebo fosforečná, lze uskutečnit eliminaci vody z alkoholu za vzniku alkenů. Dehydrataci alkoholů lze provést také za katalytického působení některých oxidů, např. oxidu hlinitého za vyšších teplot.

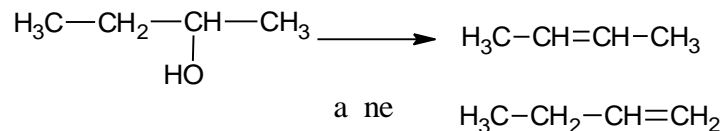
Z primárních alkoholů vzniká eliminací vody alken s dvojnou vazbou vždy na prvním uhlíku, řetězce.

Př.: Dehydratací n-buthanolu vzniká 1-buten



U sekundárních alkoholů vzniká eliminací vody – s celkově vyšším počtem alkylových skupin na uhlíkových atomech dvojná vazba. (Zajcevovo pravidlo)

Př.: Dehydratací 2-buthanolu vzniká 2-buten 1-buten



Snadnost dehydratace alkoholů klesá od terciárních k primárním.

Pomůcky a chemikálie: zkumavky, zátka, zaváděcí trubička, kahan, vana, válec, jemný písek, školní křída, ethanol, bromová voda

Pracovní postup: Do zkumavky nasypeme vrstvu jemného písku (3 cm) a napustíme jí ethanolom tak, aby celá provlhla. Na vrstvu písku nasypeme vrstvu jemně drcené školní křída (3 cm). Zkumavku upevníme vodorovně do stojanu a připojíme aparaturu pro jímání plynu do válce pod vodou. Potom vrstvu křída zahříváme oxidovaným plamenem kahanu tak, aby se nažhavila. Vznikající plyn jímáme do válce. Po naplnění válec otočíme a nalijeme do něj 20 - 30 ml hodně zředěné bromové vody. Válec přiklopíme složeným filtračním papírem a v ruce lehce protřepeme.

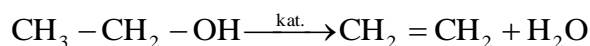


Doba trvání pokusu: 8 - 10 min

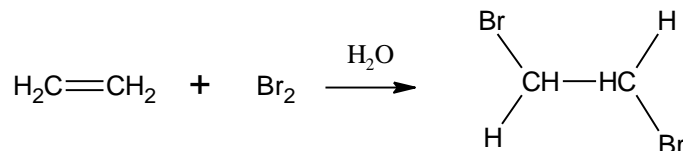
Empirické údaje: Po zahřátí vrstvy křídý se začne vlivem zvýšené teploty vypařovat ethanol.

Plyn prochází vrstvou křídý a je jímán do válce. Po protřepání bromové vody s plynem ve válci dojde k jejímu odbarvení .

Vysvětlení: Školní křída je vyráběna na bázi hlinitokřemičitanů za přidání síranu vápenatého a má podobný katalytický účinek jako oxid hlinitý. Že školní křída, není uhličitan vápenatý lze snadno dokázat kápnutím zředěné HCl na kousek křídý. Nedochozí k uvolňování CO₂. Stejný katalytický účinek jako Al₂O₃, a křída i kaolin (Al₂O₃ · 2 SiO₂ · 2 H₂O). Při přechodu par ethanolu žhavou vrstvou křídý dochází ke katalytické dehydrataci na nenasycený uhlovodík ethen.



Odbarvení bromové vody je způsobeno adicí bromu na ethen za vzniku 1,2-dibromethanu.



Diskuse: Vrstva křídý se nesmí zahřívát prudce, aby ethanol napuštěný v písku nezplyňoval příliš rychle a vrstvu křídý nerozházal. Je vhodné preventivně upevnit vrstvu křídý smotkem skelné vaty. Pro důkaz nenasyceného ethenu se musí použít hodně zředěná, jen světle nažloutlá bromová voda, aby množství najímaného ethenu stačilo veškerý brom naadovat. Při málo zředěné bromové vodě nedojde k průkaznému odbarvení.

Varianty pokusu: Pro rychlejší a jednodušší provedení pokusu je možno vznikající ethen zavádět trubičkou přímo do zkumavky s bromovou vodou, která se bude postupně odbarvovat.

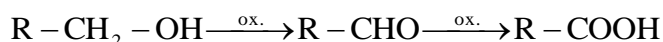


Příprava acetaldehydu oxidací ethanolu

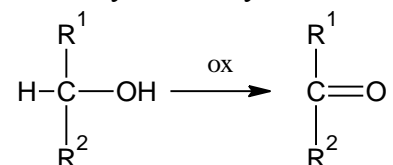
Cíl pokusu: Provést katalytickou oxidaci ethanolu na acetaldehyd a dokázat vzniklý produkt.

VZVD: Jedna z běžných reakcí alkoholů je oxidace. Oxidace primárních a sekundárních alkoholů probíhá poměrně snadno. Konečnými produkty oxidace jsou aldehydy, ketony nebo až karboxylové kyseliny, podle toho, zda oxidaci provádíme s primárním nebo sekundárním alkoholem.

Primární alkoholy ($R-CH_2OH$) mohou být oxidovány na aldehydy, případně až na karboxylové kyseliny.



Sekundární alkoholy jsou oxidovány na ketony.



Jako oxidační činidlo můžeme použít např. oxid chromový nebo dichroman draselný s kyselinou sírovou. Oxidaci primárních a sekundárních alkoholů na aldehyd nebo keton lze též provádět katalyticky. Jako katalyzátor lze použít čistou měď nebo platinu. Terciární alkoholy se za uvedených podmínek neoxidují

Pomůcky a chemikálie: Zkumavka, spirála z měděného drátu, kahan, ethanol, Schiffovo činidlo.

Pracovní postup: Do zkumavky nalijeme; asi 5 ml ethanolu. Spirálu z Cu-drátu rozžháváme do ruda v plameni kahanu, a vnoříme do zkumavky s ethanollem. Vnoření rozžhavené spirály alespoň 4x opakujeme. Vzniklý aldehyd dokážeme Schiffovým činidlem.

Doba trvání pokusu: 5 minut

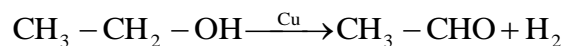
Empirické údaje: Při vnoření rozžhavené měděné spirály do ethanolu dochází jakoby k prudkému varu. Po vytažení spirály ze zkumavky má její povrch barvu čisté mědi.



UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Ze zkumavky je cítit charakteristický zápach. Po přidání Schiffova činidla se během několika sekund zbarví roztok červenofialově.

Vysvětlení: Při vnoření rozžhavené spirály dojde ke katalytické dehydrogenaci ethanolu za vzniku acetaldehydu. Domnělý var způsobuje uvolňování vodíku.



Růžové zbarvení spirály po vytažení z ethanolu způsobuje čerstvě vyredukovaná čistá měď. Charakteristický zápach způsobuje vzniklý acetaldehyd. Schiffovo činidlo v přítomnosti aldehydu poskytuje charakteristické červenofialové zbarvení.

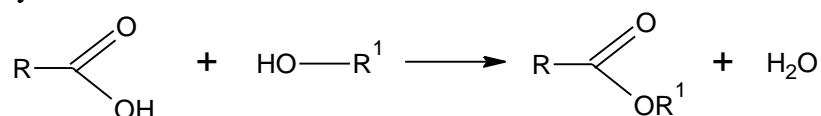
Diskuse: Pro katalýzu je lépe použít tenčí měděný drát, což umožňuje namotání většího množství drátu do spirály, čímž se zvětší povrch mědi a oxidace je účinnější. Několikrát opakované vnoření rozžhavené spirály je důležité pro vznik dostatečného množství acetaldehydu k jeho průkaznému stanovení Schiffovým činidlem.



Odlišení methanolu a ethanolu na principu vzniku esteru s kyselinou boritou

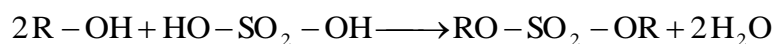
Cíl pokusu: Ze dvou neznámých vzorků odlišit methanol od ethanolu na základě zbarvení plamene, které je způsobeno alkylesterem kyseliny borité.

VZVD: Esterifikace je reakce, při níž reaguje alkohol s kyselinou za vzniku esteru a vody. Produktem esterifikace alkoholu a karboxylové kyseliny je ester karboxylové kyseliny a voda.



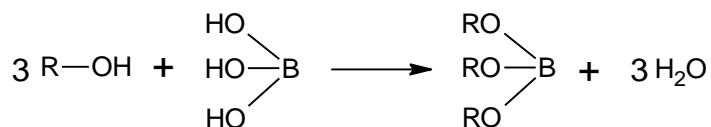
Podobně probíhají esterifikace alkoholů s anorganickými kyselinami. Vícesytné kyseliny mohou tvořit estery, v nichž jsou všechny vodíkové atomy hydroxylových skupin nahrazeny alkyly.

Př.: Dvojsytná k. sírová H_2SO_4



Obdobně reaguje i trojsytná k. trihydrogenboritá H_3BO_3 , která vzniká rozkladem boraxu.

Borax = oktahydrát tetrahydroxotetraboritanu sodného ($\text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$)



Trimethylester i triethylester k. borité jsou těkavé estery, které hoří jasně zeleným plamenem.

Pomůcky a chemikálie: Dvě porcelánové misky, borax, methanol, ethanol, konc. H_2SO_4

Pracovní postup: Do jedné porcelánové misky odměříme 2 ml methanolu a do druhé 2 ml ethanolu. Do každé přidáme po 1 g boraxu. Obě misky zapálíme a pozorujeme barvu plamene. V jedné misce je plamen jasně zelený a ve druhé žlutý. Do misky se žlutým plamenem přikápneme 1 ml konc. k. sírové.

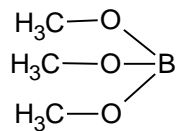


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

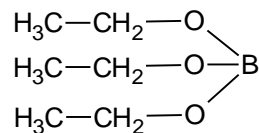
Doba trvání pokusu: 3 minuty

Empirické údaje: Po zapálení misek hoří jedna žlutým a druhá zeleným plamenem. Po přidání k. sírové do misky se žlutým plamenem po chvílce plamen změní barvu na zelenou.

Vysvětlení: Boritany alkalických kovů a kovů alkalických zemin uvolňují bor jako methyl ester k. borité (kapalina vroucí při 65°C) působíme-li na ně za tepla absolutním methanolem. V misce s methanolem se ihned vytvořil trimethylester k. borité, který barví plamen zeleně. Ethanol sám o sobě nezpůsobí vyloučení ethylesteru kyseliny borité z boraxu, a proto musí být tato esterifikace katalyzována kyselinou sírovou. Po přidání kyseliny sírové vzniká po chvíli triethylester kyseliny borité, který také barví plamen zeleně.



methylester k. borité



ethylester k. borité

Diskuse: Pro lepší pozorování plamene dáme misky před černé pozadí, případně přitemníme. Kyselinu sírovou můžeme přidávat do hořící misky. K uhašení plamenů po skončení pokusu stačí lehce přikrýt misky sklem nebo kádinkou.

Měření intenzity tohoto zeleného světla je využíváno v metodě nazývané plamenná emisní spektroskopie pro odhadování množství boru ve vzorku.

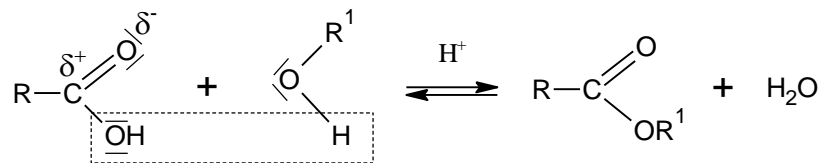
Varianty: Pro větší stabilitu můžeme reakce provádět ve větších kádinkách.



Reakce alkoholu - esterifikace

Cíl pokusu: Připravit estery ethylformiát a pentylacetát a rozlišit je podle charakteristické vůně (rumová, hrušková)

VZVD: Reakcí alkoholu s organickými kyselinami vznikají estery a voda. Reakce se nazývá esterifikace. Tuto reakci umožňuje skutečnost, že se na uhlíkovém atomu karboxylu vytváří částečně kladný náboj a umožňuje nukleofilní adici molekuly alkoholu. Vazba vzniká prostřednictvím jednoho volného elektronového páru kyslíkového atomu hydroxyly v molekule alkoholu. Následně po adici dojde k odštěpení molekuly vody. Reakce se urychlí kyselou katalýzou.



Estery nízkomolekulových alkoholů tvoří příjemně vonící olejovité kapaliny. Nazývají se ovocné estery a používají se na výrobu syntetických ovocných esencí.

Pomůcky a chemikálie: Kádinky, zkumavky, pipety, stojan, kahan, azbestová síťka, k. octová, 1-pentanol, k. mravenčí, ethanol, k. sírová.

Pracovní postup: 1/ Pentylacetát – do zkumavky s 2 ml 1-pentanolu přidáme 2 ml k. octové. Ke směsi přidáme za mírného chlazení pod tekoucí vodou 1 ml konc. k. sírové. Necháme směs 3-4 minuty zahřívát na vodní lázni (80°C). Po zahřívání obsah zkumavky vlijeme do kádinky s 20 - 30 ml studené vody. Čichem se přesvědčíme o vůni vzniklého esteru.

2/ Ethylformiát – do zkumavky s 2 ml ethanolu přidáme 2 ml k. mravenčí. Ke směsi přidáme opatrně 1 ml konc. k. sírové za chlazení. Směs 2-3 minuty zahříváme na vodní lázni a pak jí vlijeme do kádinky s 20 - 30 ml studené vody. Čichem se přesvědčíme o vůni vzniklého esteru.

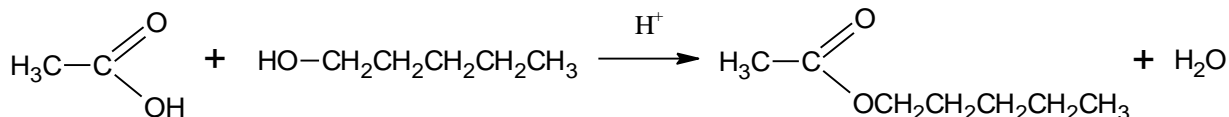
Doba trvání pokusu: 12 minut



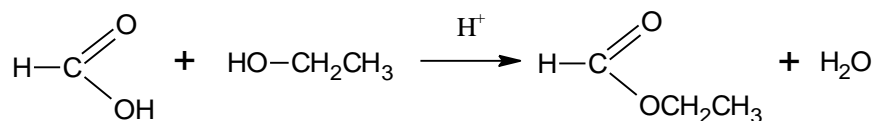
UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Empirické údaje: Po přidání k. sírové do reakční směsi je brzy cítit charakteristický zápach esteru. Zahřátím směsi se vůně esteru zintenzivní a zjemní.

Vysvětlení: Reakcí k. octové a 1-pentanolu za kyselé katalýzy k. sírovou vznikne ester pentylacetát, který má charakteristickou hruškovou vůni.



Reakcí k. mravenčí s ethanolem katalyzovanou k. sírovou vzniká ester mravenčan ethylnatý, který má příjemnou rumovou vůni.



Diskuse: Při slabé vůni vzniklého esteru je třeba reakční směs déle zahřívát na vodní lázni, čímž se rovnováha reakce posune více směrem ke vzniku esteru.

Varianty: Při přípravě mravenčanu ethylnatého je možné nejprve připravit směs ethanolu (2 ml) a konc. k. sírové (4 ml) za chlazení, kterou ihned vlijeme do zkumavky s malým množstvím mravenčanu sodného. Po mírném zahřátí směsi pocítíme char. rumovou vůni.

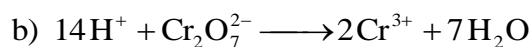
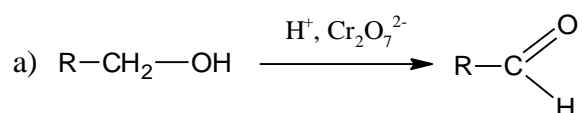


Alkohol - test

Cíl pokusu: Provést detekci par ethanolu reakcí se silným oxidačním činidlem.

VZVD: Krevní zkoušky na alkohol se zakládají na schopnosti oxidace alkoholu na aldehyd.

Detekční trubičky obsahují dichromanové ionty jako testovací látky. Vlivem silné oxidační schopnosti dichromanu jsou páry alkoholu v trubičce oxidovány na aldehyd a zároveň dichromanové ionty přechází na zelené ionty chromité. Reakce musí být kyselé katalyzována.



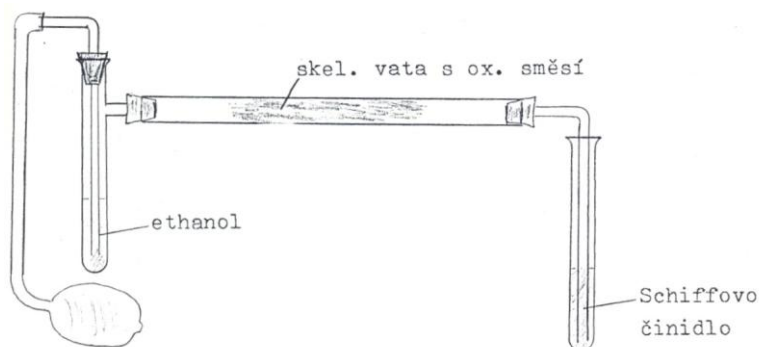
Jako oxidační činidlo se může použít také oxid chromový.

Pomůcky a chemikálie: Gumový balónek, promývačka, skleněná trubice, zaváděcí trubičky, skelná vata, gumové zátky, pipety, kádinky, ethanol, oxid chromový, konc. k. sírová, Schiffovo činidlo.

Pracovní postup: Připravíme oxidační směs (0,1 g CrO₃ + 2 ml konc. H₂SO₄). Do promývací baňky nalijeme ethanol. Do skleněné trubičky vpravíme 5 cm vrstvu skelné vaty a provlhčíme jí oxidační směsí. Na trubičku z jedné strany připojíme promývací baňku s ethanollem a z druhé strany připojíme zaváděcí trubičku, kterou ponoříme do zkumavky se Schiffovým činidlem. Po zapojení začneme pomocí balónku prohánět páry ethanolu aparaturou. (viz. obr.)



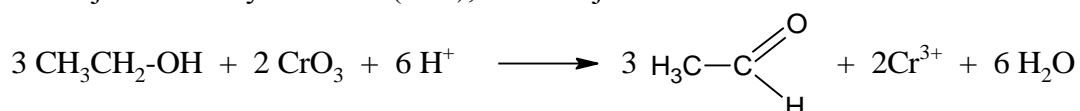
Nákres aparatury:



Doba trvání pokusu: 16 minut

Empirické údaje: Po chvilce prohánění par ethanolu začne oxidační směs (tmavožlutá barva) napuštěná ve skelné vatě zelenat, až zezelená úplně. Světlý roztok Schiffova činidla se zbarví do fialova.

Vysvětlení: Při styku par ethanolu s oxidační směsí došlo k oxidaci ethanolu na acetaldehyd, který iniciuje změnu zbarvení Schiffova činidla. Žluté chromové ionty přecházejí na trojmocné ionty chromité (Cr^{3+}), které mají char. zelenou barvu



Diskuse: U průmyslově vyráběných detekčních trubiček byla oxidační směs napuštěna do zrnků silikagelu. Zde používáme smotek skelné vaty, která je vůči oxidační směsi též inertní a její použití pro demonstrační účely je jednodušší. Nelze používat adsorbent z papírového materiálu, protože by jej silná oxidační směs zničila.

Varianty: Místo oxidu chromového lze použít též dichroman draselný, který má podobné oxidační účinky.



Oxidace etanolu zásaditým roztokem manganistanu draselného

Cíl pokusu: Provést oxidaci ethanolu zásaditým roztokem KMnO_4 za použití různých nosičů oxidační směsi.

VZVD: Manganistan draselný je silné oxidační činidlo. V průběhu oxidace se sám redukuje na různé oxidační stupně podle toho, jaký je chemický charakter prostředí. V zásaditém prostředí se KMnO_4 redukuje na šestimocný manganan, který má charakteristickou zelenou barvu. V neutrálním prostředí postupuje redukce až na čtyřmocný oxid manganičitý (MnO_2), což je hnědá sraženina. V kyselém prostředí se redukuje na oxid manganatý (MnO), který je bezbarvý. Primární alkohol je manganistanem velmi snadno oxidován na aldehyd.

Pomůcky a chemikálie: Kádinka, stojan, kahan, pipeta, špejle, skelná vata, ethanol, KMnO_4 , 10% roztok NaOH

Pracovní postup: Připravíme směs 96% roztoku ethanolu (5 ml). Dále připravíme roztok KMnO_4 (7%) a NaOH (10%) v poměru 1 : 1. Roztok ethanolu zahřejeme v kádince k varu. Špejli se smotkem skelné vaty namočíme do roztoku $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$ a vložíme do par ethanolu.

Doba trvání pokusu: 5 minut

Empirické údaje: Po vložení směsi oxidačního činidla do par ethanolu dojde brzy ke změně barvy ox. činidla z fialové na zelenou.

Vysvětlení: Dochází k reakci, při níž je ethanol oxidován na acetaldehyd a současně se KMnO_4 redukuje na šestimocný manganan, což vyvolá jasnou změnu zbarvení.

Diskuse: Jako nosič oxidační směsi používáme skelnou vatu, protože normální vata nebo filtrační papír obsahují bělicí prostředky, které mají kyselý charakter. Kyselost



papíru běžně dosahuje $\text{pH} = 3,2-5,0$ vlivem látek, které zůstaly v papíru po klížení a bělení a vlivem pohlcování SO_2 , CO_2 a oxidů dusíku ze vzduchu. Např. SO_2 se stopovými prvky obsaženými v papíru (ionty Fe, Co, Cu) oxiduje na oxid sírový, který s vodou poskytuje kyselinu sírovou. Zásaditý KMnO_4 napuštěný do vaty nebo filtračního papíru se sice ihned redukuje na zelený manganan, ale velmi brzy přechází a na hnědý oxid manganičitý. Tyto redukční přechody se dají názorně demonstrovat otřením zásaditého roztoku KMnO_4 o filtrační papír. Barva vzniklého mangananu po oxidaci ethanolu se může lépe demonstrovat otřením namočeného smotku skelné vaty o inertní materiál (sklo, porcelán), na kterém zelené manganové ionty vydrží déle v šestimocném stavu.

Varianty: Pokus se může provádět ve zkumavkách, kde látky reagují v kapalném stavu, ovšem manganistan se musí silně zředit, aby změna zbarvení byla průkazná.



Kyselé vlastnosti fenolu II.

Cíl pokusu: Dokázat kyselé vlastnosti atomu vodíku v hydroxylové skupině fenolu při reakci s hydroxidem sodným. Reakcí fenolátu s HCl a CO₂ obsaženým ve vzduchu vydechovaném z plic dospět ke zpětnému vyloučení fenolu.

VZVD: Tento experiment představuje žákovskou modifikaci pokusu předcházejícího. Proto odkazují na VZDV pokusu: Kyselé vlastnosti fenolu.

Pomůcky a chemikálie: Zkumavky, zaváděcí trubička, pipeta, fenol, 1% roztok NaOH, 12% roztok HCl

Pracovní postup: Do zkumavky s destilovanou vodou (3 ml) přidáme 1 g fenolu a protřepeme, až se vytvoří emulze, případně se fenol rozpustí. K emulzi ve zkumavce, přikapáváme 2 - 3 ml 1% roztoku NaOH. Při důkladném protřepávání toto množství NaOH stačí k vytvoření fenolátu sodného, tj. vznikne čirý roztok. Roztok fenolátu rozdělíme do dvou zkumavek. Do jedné zkumavky foukáme pomocí trubičky vzduch z plic. Při spotřebě 2,5 ml 1% roztoku NaOH trvá při intenzivním foukání opětné zakalení roztoku asi 5 minut. Do druhé zkumavky přidáme 0,2 ml 12% roztoku HCl. Dojde opět k zakalení roztoku.

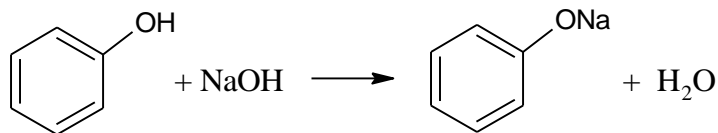
Doba trvání pokusu: 1 - 4 minut

Empirické údaje: Po Přidání NaOH k emulzi fenolu vznikne čirý roztok. Po intenzivním vydechování vzduchu (cca 5 minut) do roztoku dojde k jeho zakalení. Po přidání HCl do druhé zkumavky se roztok také zakalí a po chvíli se může na dně zkumavky usadit vrstvička nerozpuštěného fenolu.

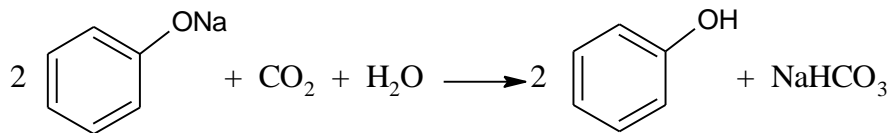
Vysvětlení: Stejně jako u předchozího experimentu při reakci fenolu s NaOH vzniká fenolát sodný, který je dobře rozpustný a roztok se vyjasní.



UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta



Ve zkumavce, do které foukáme vzduch z plic, dojde stejně jako u předchozího pokusu k reakci oxidu uhličitého s fenolátem sodným za vzniku uhličitanu sodného a ke zpětnému vyloučení fenolu.



Ve druhé zkumavce dojde k reakci fenolátu s HCl za vzniku fenolu a NaCl. Roztok se opět zakalí.



Reakce fenolátu s HCl je srovnávací. HCl je silná kyselina. Slabší kyselina H_2CO_3 je přesto silnější kyselina než fenol, protože je též schopna vytěsnit fenol z jeho soli.

Diskuse: U této varianty provedení pokusu je nejdůležitější vyvarovat se přidání většího množství NaOH, než je zapotřebí k vytvoření fenolátu sodného.

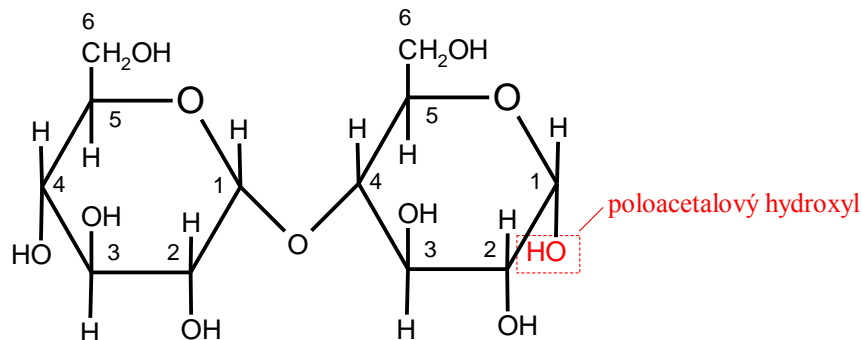
NaOH přidáváme po kapkách a za protřepávání sledujeme, kdy se emulze fenolu změní v čirý roztok. Při přidání většího množství NaOH by pokus nebyl průkazný. Při dýchání dochází k výměně plynu v plicích až v plicních váčcích (alveolách). V první fázi vydechujeme část vzduchu, který vyplnil ústní dutinu, hrtan, průdušnici a průdušky a není nasycený CO_2 . Proto při foukání vzduchu do roztoku fenolátu vydechujeme až do konce výdechu.



Reakce glycerolu, D-fruktosy, sacharosy a ethanolu

Cíl pokusu: Provést reakce glycerolu, D-fruktosy, sacharosy a ethanolu s měďnatými ionty, zaznamenat jejich rozdílný průběh a vysvětlit pozorované změny.

VZVD: Množství hydroxylových skupin v molekulách sacharidů dává těmto látkám charakteristické chemické vlastnosti. Sloučeniny s větším počtem –OH skupin mohou vytvářet s kationty některých kovů, např. Cu^{2+} , komplexní sloučeniny. Např. glycerol, sacharidy. Pokud však sacharidy obsahují volnou poloacetalovou skupinu –OH, reakce probíhá, dále – redukuje se Cu^{2+} . Sacharidy můžeme rozdělit na redukující a neredukující podle toho, zda se oxidují Fehlingovým činidlem. Fehlingovo činidlo obsahuje měďnaté ionty, které se účinkem redukujících cukrů redukuje na červený oxid měďný. Všechny monosacharidy řadíme mezi redukující cukry. Redukční vlastnosti mají ty oligosacharidy, které mají alespoň jeden poloacetalový hydroxyl, např. maltosa.



Reakcí vícesytných alkoholů (např. glycerolu) s hydroxidem měďnatým mohou vznikat komplexní sloučeniny.

Pomůcky a chemikálie: Zkumavky, pipeta, stojan, kahan, azbest. síťka, kádinka, NaOH, CuSO_4 , glycerol, D-fruktosa, sacharosa, ethanol.

Pracovní postup: Do čtyř zkumavek nalijeme po 3 ml 10% roztoku NaOH a přidáme po kapkách 0,5 ml 10% roztoku CuSO_4 . Vzniká sraženina. Do jedné zkumavky přidáme 1 ml glycerolu, do druhé 0,5 g D-fruktosy, do třetí 0,5 g sacharosy a do čtvrté 1 ml ethanolu. Zkumavku se sacharósou zahříváme 5-8 minut na vodní lázni. Ostatní zkumavky protřepeme a pozorujeme průběh reakcí.

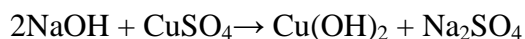


Doba trvání pokusu: 25 minut

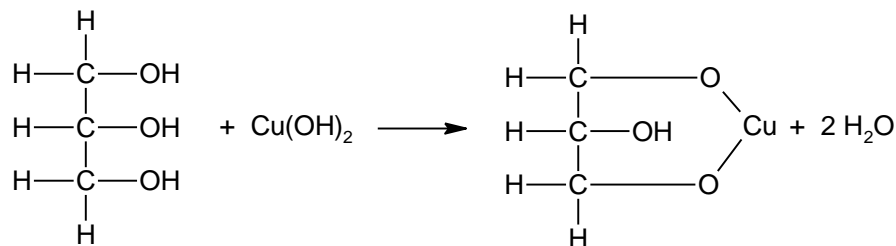
Empirické údaje: Reakcí NaOH+CuSO₄ nám vznikne světlemodrá sít'ovitá sraženina.

- 1/ Glycerol - přidání glycerol podvrství roztok se sraženinou za vzniku dvouází. Roztok se začne zbarvovat do tmavomodrá. Po mírném protřepání následuje úplné rozpuštění sraženiny za vzniku tmavomodrého roztoku.
- 2/ D-fruktosa - po přidání D-fruktosy ke sraženině a mírném protřepání dojde k rozpuštění sraženiny a vzniku čirého tmavomodrého roztoku. Po chvílce se roztok zakaluje a vzniká sraženina zelené barvy, která během několika minut mění barvu přes žlutou, béžovou do červenooranžova.
- 3/ Sacharosa - po přidání sacharosy dojde také po protřepání k rozpuštění sraženiny a vzniku tmavomodrého roztoku. Po 8 minutách zahřívání na vodní lázni vzniká u dna červená vrstvička usazeniny.
- 4/ Ethanol - po přidání ethanolu nedojde k rozpuštění sraženiny.

Vysvětlení: Reakcí NaOH a CuSO₄ vznikne sraženina hydroxidu měď'natého.



- 1/ Reakcí Cu(OH)₂ s glycerolem se vytváří komplexní sůl mědi s glycerolem za odštěpení vody.



Tato sůl zbarví roztok tmavomodře.

- 2/ Reakcí D-fruktosy s Cu(OH)₂ v 1. fázi vzniká komplexní rozpustné sůl (sraženina mizí), ve 2. fázi dochází k oxidaci fruktosy za vzniku konečného produktu Cu₂O (červenooranžové zbarvení).
- 3/ Reakcí sacharosy s Cu(OH)₂ dochází k částečně hydrolyze vlivem zásaditého prostředí. Vzniklé monosacharidy reagují s Cu(OH)₂ podobně jako D-fruktosa. Konečným produktem je opět Cu₂O, ale v menším množství.



UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

4/ Reakcí ethanolu s $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nedojde k vytvoření komplexní soli a v roztoku zůstává sraženina $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

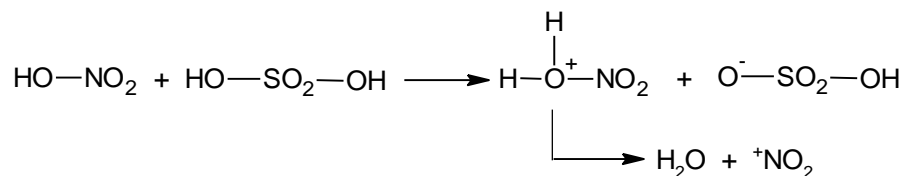
Diskuse: Při přidávání glycerolu nepracujeme s pipetou, ale odhadem přikápneme asi 10 kapek. Hustý glycerol se velmi špatně pipetuje. Pokusem lze demonstrovat podobnost struktury mezi glycerolem a některými sacharidy. V případě glycerolu a jeho komplexní soli s měďnatými ionty nedochází k redukci za vzniku Cu_2O , protože glycerol neobsahuje poloacetalovou $-\text{OH}$ skupinu.



Porovnání průběhu nitrace fenolu, benzenu a nitrobenzenu

Cíl pokusu: Porovnat rychlost nitrace fenolu, benzenu a nitrobenzenu a vysvětlit pozorované rozdíly v rychlosti reakcí.

VZVD: Nitrace aromatických sloučenin se uskutečňuje obvykle působením kyseliny sírové a dusičné. Jejich vzájemnou reakcí vzniká nitroniový kation ${}^+\text{NO}_2$ – vlastní nitrační činidlo.



Nitrací vznikají aromatické nitrosloúčeniny. Mechanismus nitrace je elektrofilní substituce. O tom, do jaké polohy se naváže elektrofilní skupina (v tomto případě ${}^+\text{NO}_2$) rozhoduje skupina již na aromatickém jádře přítomná. Má-li tato skupina volný el. pár na atomu, jímž je k jádru poutána nebo jde-li o skupinu alkylovou, vstupuje další skupina do polohy ortho nebo para. Je-li k jádru poutána skupina nesoucí na atomu vázaném k jádru kladný náboj, jehož existenci lze odvodit z rezonančních struktur, řídí vstup dalšího substituentu do polohy meta.

Běžné skupiny, řídící do poloh ortho- a para-: $-\text{R}$, $-\text{X}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ obecně lze říci, že tyto skupiny usnadňují substituci na jádře.

Běžné skupiny řídící do polohy meta-: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$ obecně lze říci, že tyto skupiny znesnadňují substituci na jádře.

Pomůcky a chemikálie: Zkumavky, kádinky, kahan, stojan, azbest. sítko, HNO_3 , H_2SO_4 , fenol, benzen, nitrobenzen, dest. voda

Pracovní postup: 1/ Ve zkumavce připravíme zředěnou k. dusičnou (2,5 ml H_2O + 2,5 ml konc. HNO_3). K ní přidáme 0,3 g fenolu, rozpuštěného ve 2 ml H_2O . Necháme 10 minut stát. Pak směs vlijeme do kádinky se studenou vodou.

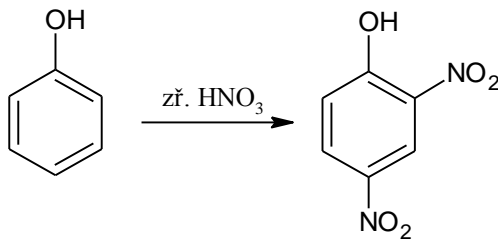


- 2/ Ke směsi konc. HNO_3 a H_2SO_4 (po 3 ml) přidáme benzen (2 ml). Směs protřepáváme a směs chladíme pod tekoucí vodou. Po 5 minutách vlijeme směs do kádinky se studenou vodou.
- 3/ K silné nitrační směsi (3 ml konc. HNO_3 + 3 ml konc. H_2SO_4) přidáme 1 ml nitrobenzenu a 5 minut zahříváme na vodní lázni. Pak směs vlijeme do kádinky s ledovou vodou.

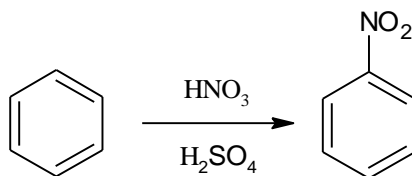
Doba trvání pokusu: 23 minut

- Empirické údaje:
- 1/ Po přidání fenolu k HNO_3 dojde ihned k jasné změně zbarvení. Po vlití do vody se na dně kádinky usadí černé kapičky látky.
 - 2/ Po přidání benzenu k nitrační směsi se rychle zvýší teplota. Za důkladného protřepávání a chlazení benzenová fáze po chvíli žlutne. Po vlití do kádinky se studenou vodou se na dně ustaví nerozpustná fáze produktu.
 - 3/ Během zahřívání na vodní lázni vrstvička nitrobenzenu hnědne. Po vlití do ledové vody se vyloučí jemný krystalický produkt. Zřetelné krystaly jsou patrné po třech až čtyřech minutách.

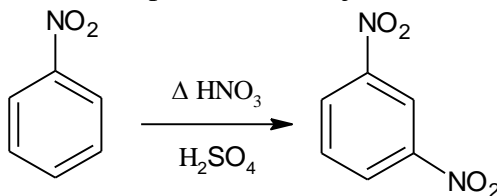
Vysvětlení: 1/ Nitrací fenolu velmi snadno vznikne 2,4-dinitrofenol. K nitraci stačí použít jen zředěnou k. dusičnou. $-\text{OH}$ skupina aktivuje benzenové jádro pro elektrofilní substituci – zvyšuje celkově elektronovou hustotu na jádře.



- 2/ Nitrací benzenu silnou nitrační směsí vzniká nerozpustný nitrobenzen, který má větší hustotu než voda. Benzen není ovlivněn substituenty pro elektrofilní aromatickou substituci



3/ Nitrace nitrobenzenu probíhá nejméně snadno. Přítomná $-\text{NO}_2$ skupina řídí vstup další nitroskupiny do polohy meta-. Vzniká krystalický 1,3-dinitrobenzen. $-\text{NO}_2$ skupina znesnadňuje elektrofilní aromatickou substituci – odčerpává elektrony. V polohách meta - je sice vyšší elektronová hustota ve srovnání s olahami o- a p-, ale celkově je elektronová hustota nižší.



Diskuse: K vyloučení nitračního produktu nitrobenzenu je třeba ledová voda. (Nejlépe předem ochlazená v mrazáčku lednice). Studená voda z vodovodu nestačí pro vyloučení krystalického produktu.

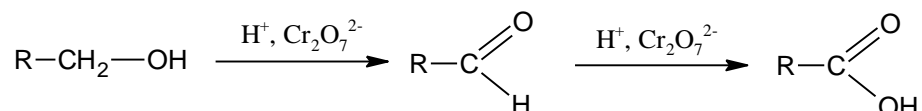


Oxidace primárního, sekundárního a terciárního alkoholu

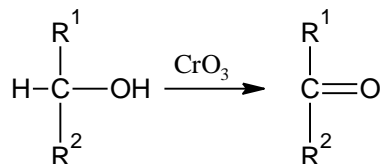
Cíl pokusu: Provést oxidaci uvedených alkoholů a určit produkty reakcí.

VZVD: Primární a sekundární alkoholy se snadno oxidují oxidačními činidly (např. oxidem hromovým) na aldehydy nebo ketony. Oxidace aldehydů může pak dál pokračovat až na karboxylové kyseliny. Terciární alkoholy jsou vůči oxidačním činidlům značně stálé.

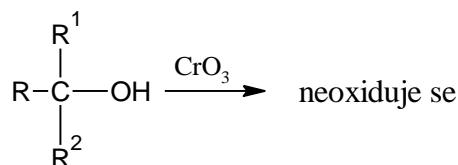
Primární alkohol:



Sekundární alkohol:



Terciární alkohol:



Pracovní postup: Připravíme si oxidační činidlo (2,5 g CrO₃ rozpustíme v 2,5 ml konc. H₂SO₄ a přidáme 7,5 ml H₂O), Do tří zkumavek odpipetujeme po 0,2 ml alkoholu. Do první 1-butanol, do druhé 2-butanol, do třetí 2-methyl-2-propanol. Do každé zkumavky přidáme 0,2 ml H₂O a dále pomalu po kapce (za chlazení) 0,2 ml ox. činidla. Necháme 1/4 hodiny stát. Po 1/4 hodině zředíme obsah zkumavek 2,5 ml H₂O. Do každé zkumavky přidáme 2 ml hexanu, protřepeme a necháme ustálit.

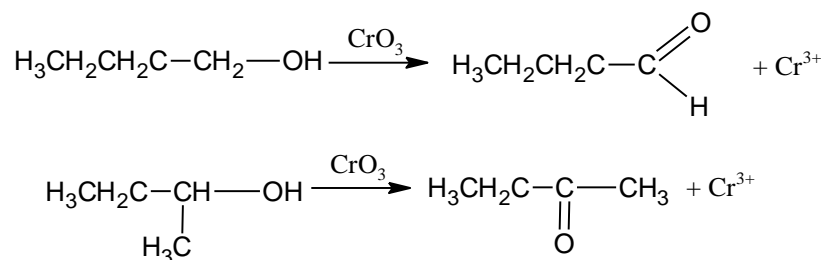
V horní části se ustálí vrstva hexanu, do které přešla organická fáze z původního roztoku. Pipetou opatrně odsajeme 1,5 ml horní organické fáze a přeneseme do zkumavek. Ke každému vzorku org. fáze přidáme 0,5 ml Schiffova činidla a pozorujeme změny.

Doba trvání pokusu: 30 minut



Empirické údaje: Po hodině stání a následném zředění vodou pozorujeme, že ve zkumavkách s primárním a sekundárním alkoholem vznikl zelený roztok. Ve zkumavce s terciárním alkoholem nastal přechod chromových iontů na ionty dichromanové. Po přidání Schiffova činidla do vzorku odsátých organických fází vzniklo u vzorku primárního alkoholu fialové zbarvení fázového rozhraní. Druhé dva vzorky zůstaly beze změny.

Vysvětlení: Ve zkumavkách s prim. a sek. alkoholem došlo k oxidaci na aldehyd a keton a oxidační směs se redukovala na zelenou chromitou sůl.



U terciárního alkoholu k oxidaci nedošlo. Po extrakci org. fáze do hexanu reagovalo Schiffovo činidlo pozitivně u vzorku, kde byl přítomen butanal. Schiffovo činidlo důkazovou reakci s ketony za změny zbarvení neposkytuje.

Diskuse: Přidávání ox. činidla je třeba intenzivně zkumavku chladit pod tekoucí vodou.



Důkaz přítomnosti metanolu v pitné lihovině

Cíl pokusu: Dokázat, který ze dvou vzorků lihoviny obsahuje methanol.

VZVD: Ethanol v menších dávkách působí na lidský organismus opojně. Methanol je velmi jedovatý. Už v malých dávkách způsobuje otravu a vyvolává trvalé změny očního nervu, které vedou k oslepnutí. Z daňových příčin se líh používaný na průmyslové účely, před zneužitím na účely konzumní denaturuje přísadou methanolu a jiných denaturačních prostředků. Pitný líh nesmí obsahovat methanol. Zkouška přítomnosti methanolu v pitné lihovině je založená na jeho schopnosti oxidovat se na formaldehyd, který se dokazuje Schiffovým činidlem.

Pomůcky a chemikálie: Zkumavky, pipeta, čistý vzorek lihoviny, methanol, konc. H_2SO_4 , 1% roztok $KMnO_4$, 8% roztok k. šťavelové., Schiffovo činidlo.

Pracovní postup: Do dvou zkumavek nalijeme po 0,25 ml vzorku pitné lihoviny. Jeden ze vzorků denaturujeme 1 kapkou methanolu. Do obou zkumavek přidáme 0,2 ml konc. H_2SO_4 a 5 ml 1% roztoku $KMnO_4$ a necháme 2 min. stát. Potom do obou přidáme 1 ml 8% roztoku k. šťavelové; a za chlazení pod tekoucí vodou 1 ml konc. H_2SO_4 . Vznikne čirý roztok. Nakonec přidáme 5 ml Schiffova činidla.

Doba trvání pokusu: 8 minut

Empirické údaje: Po přidání $KMnO_4$ vznikne hnědé sraženina v obou zkumavkách. Přidání k. šťavelové dojde k rozpuštění sraženiny a roztok se téměř odbarví. Přidáním 1 ml H_2SO_4 dojde k dokonalému odbarvení. Po zkoušce Schiffovým činidlem se vzorek denaturovaný methanolem postupně zbarví od světle přes tmavě modrou do jasně fialové barvy (po 8 minutách).



UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Vysvětlení: KMnO_4 se redukuje na hnědou sraženinu oxidu manganičitého. Přidáním k. šťavelové a 1 ml konc. H_2SO_4 přechází na bezbarvý MnO . Methanol se v průběhu oxidoredukčních dějů zoxidoval na formaldehyd který se Schiffovým činidlem poskytuje fialové zbarvení.

Diskuse: Zkouška je průkazná i při nepatrném množství methanolu ve vzorku.



Reakce etanolu s neutrálním, kyselým a zásaditým roztokem manganistanu draselného

Cíl pokusu: Provést oxidaci ethanolu manganistanem draselným, v neutrálním, zásaditém a kyselém prostředí a zaznamenat barevné změny.

VZVD: Při oxidaci různých látek se manganistan redukuje do různých oxidačních stupňů podle toho, v jakém prostředí reakce probíhá. Redukce může probíhat na manganan, oxid manganičitý nebo na oxid manganatý. V zásaditém prostředí na manganan, v neutrálním na oxid manganičitý a v kyselém na oxid manganatý.

Pomůcky a chemikálie: Zkumavky, pipety, ethanol, $c(\text{KMnO}_4) = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{NaOH}) = 6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, dest. voda.

Pracovní postup: Do každé ze tří malých zkumavek dáme 2 ml KMnO_4 , o udané koncentraci. Do zkumavek přidáme: 2 ml dest. vody do jedné, 2 ml H_2SO_4 o udané koncentraci do druhé a 2 ml NaOH o udané koncentraci do třetí. Zkumavky označíme: neutrální, kyselá, zásaditá. Nyní přidáme 2 kapky ethanolu do každé, protřepeme a zaznamenáme barevné změny. Do každé zkumavky přidáme další 2 kapky ethanolu a znovu pozorujeme změny.

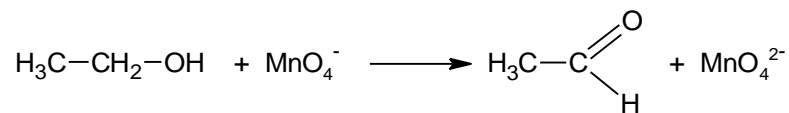
Doba trvání pokusu: 15 minut

Empirické údaje: Ve zkumavce se zás. roztokem KMnO_4 došlo po přidání ethanolu k rychlé změně zbarvení do zelen. Ve druhých zkumavkách probíhá oxidace pomaleji. Po opětovném přidání ethanolu vzniká po čtyřech minutách ve zkumavce s neutrálním roztokem hnědá sraženina a roztok s kyselinou se začíná odbarvovat.

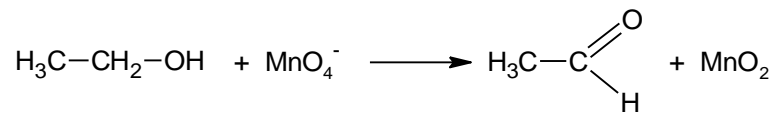
Vysvětlení: V zásaditém prostředí probíhá oxidace ethanolu intenzivněji a rychleji za vzniku mangananových iontů = zelené zbarvení. V neutrálním a kyselém prostředí je oxidace pomalejší. V neutrálním je redukováným produktem sraženina oxidu manganičitého = hnědá barva. V kyselém vznikají bezbarvé ionty manganate.



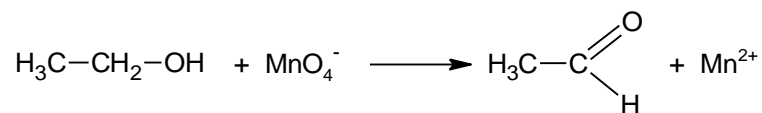
Zásadité prostředí



Neutrální prostředí



Kyselé prostředí



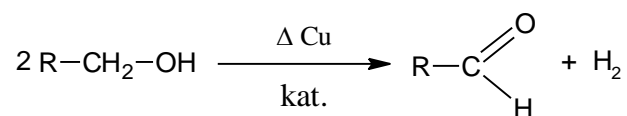
Diskuse: Nutné připravit roztok KMnO_4 o koncentraci $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a ne více koncentrovaný, aby byly barevné zrněny dobře viditelné a průkazné.



Oxidace par ethanolu za katalýzy mědi

Cíl pokusu: Provést oxidaci par ethanolu katalyzovanou rozžhavenou měděnou spirálou a důkaz vzniklých produktů.

VZVD: Primární alkoholy lze převést na aldehydy také katalytickou dehydrogenací. Je to reakce, při níž se z alkoholu odštěpuje vodík. Jako katalyzátor lze použít rozžhavené mědi.



Pomůcky a chemikálie: Kádinka, měděná spirála, kovová tyčinka, kahan, ethanol, Schiffovo činidlo.

Pracovní postup: Ve 100 ml kádince se zahřeje mírně malé množství ethanolu (10 ml). Měděná spirála upevněná uprostřed kovové tyčinky se rozžhává do ruda nad kahanem a vloží do par ethanolu v kádince. Navlhčíme proužek filtr, papíru v Schiffovu činidlu a za přehnutý konec ho pověsíme přes okraj kádinky.

Doba trvání pokusu: 5 minut

Empirické údaje: Rozžhavené spirála v parách ethanolu nezchladne, naopak je vidět, že se udržuje v stále v nažhaveném stavu. Navlhčený filtrační papírek v kádince po chvíli zfialoví.

Vysvětlení: Na povrchu měděné spirály dochází ke katalytické dehydrogenaci ethanolu, který je oxidován na aldehyd. Při reakci se z molekuly alkoholu odštěpuje vodík, který vlivem počáteční vysoké teploty rozžhavené spirály okamžitě reaguje se vzdušným kyslíkem. Tato reakce je exotermická a proto se povrch spirály v místech, kde reakce probíhá, lokálně zahřívá, což se projevuje střídavým chladnutím a rozžháváním spirály. Vznikající acetaldehyd je detekován Schiffovým činidlem.



UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Diskuse: Ethanol v kádince nesmíme před reakcí příliš zahřát a rozžhavenou spirálu nesmíme ponořit příliš blízko kapalně fáze, jinak dojde ke vzplanutí ethanolu. Při vzplanutí uhasíme ethanol přikrytím kádinky a pokus opakujeme.

Varianty: Pro větší intenzitu reakce můžeme přikryt kádinku azbest. sítkou a tím dosáhneme větší koncentrace par ethanolu v kádince. Při správně provedeném pokusu může reakce probíhat až do vyčerpání kyslíku v kádince.