

KÉMCSŐKISÉRLETEK

ÁLTALÁNOS TUDNIVALÓK

A soron következő fejezetben összegyűjtött kémcsőkísérletek elsődleges célja az egyes funkciós csoportok jellemző reakcióinak bemutatása. A kísérletek léptéke olyan, hogy az esetek zömében biztonságosan elvégezhetőek osztályteremben is, kis létszámok mellett demonstrációs célokra is felhasználhatók.

A próbák egy részét valamennyi, egy adott funkciós csoportot tartalmazó vegyület adja, ezek az ún. kimutatási reakciók. Másoknál - tekintettel arra, hogy egy adott funkciós csoport reakciókészsége a molekula többi részének szerkezetétől függően tág határok között változhat - egy-egy vegyületcsaládnak csak meghatározott szerkezeti egységgel rendelkező tagjai reagálnak. Ezek a próbák jól felhasználhatók az egyes szerkezeti tényezők, mint például a rendűség, értékűség stb. meghatározására. Ezzel összhangban bizonyos vegyületcsaládoknál ismeretlen is kiadásra kerül, aminek szerkezetét az ismert (standard) vegyületek reakcióival való összevetés alapján kell megadni.

A kémcsőkísérletek elvégzésekor valamennyi, már korábban ismert laboratóriumi szabályt, biztonságvédelmi előírást (részletesen ld. Szerves Kémiai Praktikum I. 1-24. old.) be kell tartani. Néhány fontos szempontra azonban (újból) fel kell hívni a figyelmet:

- A receptekben megadott előírásokat, a reagensek mennyiségét, sorrendjét a hőmérsékleti és időértékeket szigorúan be kell tartani. Ezek bármilyen megváltoztatása (különösen a mennyiségi arányok esetén) sikertelen, értékelhetetlen reakciót eredményezhet és téves következtetések levonásához vezethet. A "csepp"-ben megadott mennyiségek Pasteur-pipettára vonatkoznak.
- A szisztematikus, előre megtervezett munkavégzés (amellett, hogy gyorsabb tevékenységet tesz lehetővé) mindig eredményesebb. Mindenképp javasolt egy-egy kísérletet az egyes standard anyagokkal és az ismeretlennel párhuzamosan végezni, ekkor az apróbb különbségek (eltérő reakcióidő, szín stb.) jobban észlelhetők. A kísérleti tapasztalatot nem helyettesíti az előadások anyagán alapuló "elméleti" megfontolás! Lehetőség szerint mindig használjunk vakpróbát.
- Valamennyi észlelt változást (színváltozás, gázfejlődés, csapadékkiválás, fázishatár megjelenése vagy eltűnése stb.) azonnal és részletesen rögzíteni kell a jegyzőkönyvbe. A táblázatos összefoglalás általában áttekinthetőbbé teszi az eredményeket. Elkészítésükhöz mintaként szolgálhatnak a jegyzetben található táblázatok. Ezek akár közvetlenül is kitölthetők, de javasolt a jegyzőkönyvbe (nagyobb méretbe) történő átmásolásuk. Nem szabad megfelelni arról sem, hogy sokszor a reakció hiánya (negatív kísérlet) is informatív és fontos lehet!
- A vegyületek szerkezetéről szerzett információkat mindig komplex módon kell értékelni. Figyelembe kell venni, hogy bár egy vegyületcsalád reakcióit alapvetően a funkciós csoport határozza meg, de a homológ sorokban (többek között az oldékonyság változás miatt) a reakciók sebessége és "intenzitása" változhat. Emiatt az elméleti előadásokon megtanult éles határok elmosódhatnak, illetve egyes próbák alkalmazhatósága korlátozott (ezeket a jegyzetben is igyekeztünk feltüntetni).
Arról sem szabad megfelelni, hogy az egymás környezetébe kerülő és egymással kölcsönhatásba lépő funkciós csoportok reaktivitása sajátosan megváltozhat, eltérő sebességi viszonyokat találunk, sőt új reakciók is megjelenhetnek.
- Gyakran előfordul, hogy egy adott funkciós csoport kimutatására, azonosítására több reakció is található a jegyzetben. Ilyenkor is célszerű valamennyi próbát elvégezni, ez nem időpocséklás, hanem a feltételezett szerkezeti egység egyértelmű igazolása. Fontos szempont, hogy egy adott reagens több, különböző funkciós csoporttal is reakcióba léphet. Ezek jellegüket, mechanizmusukat, a kapott termékek szerkezetét tekintve eltérőek lehetnek, az észlelt változás mégis ugyanaz. (Ilyen reagens pl. a brómos víz, a kálium-permanganát oldat, az ammóniás ezüstnitrát oldat vagy a réz-szulfát oldat).
- A használt eszközök és reagensek tisztasága döntően fontos az eredményesség, a kísérletek értékelhetősége, reprodukálhatósága szempontjából. Különösen fontos, hogy a közösen használt reagensekbe ne kerüljön szennyezés (pl. más célra használt Pasteur-pipettából), ez nemcsak a kísérletező, hanem az egész csoport munkáját tönkretelheti.

SZÉNHYDROGÉNEKKEL KAPCSOLATOS KÉMCSŐKÍSÉRLETEK

1. Szénhidrogének reakciója brómmal

A telítetlen szénhidrogének (alkének, alkinek) könnyen addíciónálnak halogéneket (Ad_E).

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
hexán	
ciklohexén	
benzol	
toluol	
sztirol	

Kíséret: Kémcsőben 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálandó anyagot oldjunk 0,5 cm³ diklórmétánban, majd az oldathoz fülke alatt adjunk 4 csepp 2 %-os diklórmétános brómoldatot! Megjegyzés: A fenolok, enolok, aminok, aldehidek és ketonok szintén reagálnak brómmal, ugyanakkor egyes alkénszármazékok (pl. fumársav) nem adják a próbát.

2. Szénhidrogének reakciója brómmal UV fény jelenlétében

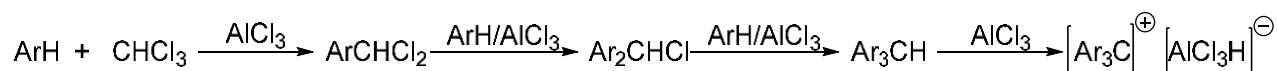
Az alkánok, illetve az alkil oldalláncot tartalmazó aromás szénhidrogének szubsztitúciós reakcióba (S_R) lépnek a halogénnel UV fény jelenlétében. Aromás gyűrű jelenlétében a halogénezés könnyebben megy végbe.

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat	
	UV besugárzás hatása	pH-papír
hexán		
ciklohexén		
benzol		
toluol		
sztirol		

Kíséret: Kémcsőben 5 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyagot oldjunk 1 cm³ diklórmétánban és adjunk hozzá 6 csepp 2 %-os diklórmétános brómoldatot! Világítsuk meg a kémcsöveket 2 percig UV lámpával! Vizsgáljuk meg a gőzteret megnedvesített pH-papírral!

3. Aromás szénhidrogének Friedel-Crafts-próbája

Az aromás vegyületek gyűrűje Lewis-sav katalizátorok jelenlétében alkil-halogenidekkel alkilezhető (S_E). Alkil-halogenidként kloroformot használva konszekutív folyamatban triaril-metán képződik, ami a jelenlevő Lewis-sav hatására deprotonálódhat. Mind a képződő só, mind pedig a σ-komplexek színesek.



Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
hexán	
benzol	
toluol	
sztirol	

Kísérlet: Kémcsőben 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálandó anyagot oldjunk 0,5 cm³ kloroformban és dobjunk bele néhány kristály vízmentes alumínium-kloridot! Száraz üvegbottal óvatosan porítsuk el a kristályokat! Figyeljük meg a kristályfelület, illetve néhány perces állás után az oldat színét, illetve az esetleges gázfejlődést!

Megjegyzés: A σ -kompleksek nedvességre érzékenyek, ezért feltétlenül száraz eszközöket kell használni. Esetenként a reakció nehezen indul meg, ilyenkor az elegyet enyhén melegíthetjük.

4. Telítetlen szénhidrogének Baeyer-próbája

Az alkének semleges kálium-permanganát oldat hatására könnyen glikolokká hidroxileződnek. Az alkinek szintén oxidálódnak semleges kálium-permanganát oldat jelenlétében. A mangán oxidációs szám változása semleges közegben: +7-+4, ami színváltozással jár.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
hexán	
ciklohexén	
benzol	
toluol	
sztírol	

Kísérlet: Kémcsőben 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálandó anyagot oldjunk 0,5 cm³ káliumpermanganátról desztillált acetonban (vagy dimetilformamidban) és adjunk hozzá 1 csepp 1 %-os káliumpermanganát oldatot! Figyeljük meg a változást 5 percig!

Megjegyzés: A könnyen oxidálható csoportokat tartalmazó vegyületek (fenolok, primer és szekunder alkoholok, enolok, anilinek, aldehidek stb.) szintén pozitív Baeyer-próbát adnak. Emiatt az acetonnak alkoholmentesnek kell lennie, célszerű tehát vakpróbát is végezni.

HALOGÉNEZETT SZÉNHIIDROGÉNEKKEL KAPCSOLATOS KÍSÉRLETEK

1. Halogénszármazékok Beilstein-próbája

A halogént tartalmazó vegyületeket fémréz jelenlétében hevítve illékony réz-halogenidek keletkeznek, amelyek a réz jellemző lángfestését (kékeszöld) eredményezik.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
n-butil-bromid	

Kísérlet: Helyezzünk óraüvegre 3 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálandó anyagot! Színtelen Bunsen-lángban izzítsuk ki egy rézdrót végét mindaddig, míg már nem kapunk lángfestést! A lehűlt rézdrótot mártsuk a vizsgálandó anyagba, majd óvatosan vigyük a színtelen gázláng széléhez!

Megjegyzés: Bár a próba igen érzékeny (szerencsés esetben nyomnyi halogén is pozitív próbát eredményez), mégsem teljesen szignifikáns. Ha a minta gyorsabban elillan, mint elbomlik vagy elég, akkor nem vagy csak bizonytalan lángfestést kapunk.

SZÉNHYDROGÉNEK HIDROXISZÁRMAZÉKAIVAL (ALKOHOLOK, FENOLOK, ENOLOK) KAPCSOLATOS KÉMCSŐKISÉRLETEK

1. Alkohokok és fenokok oldékonysági viszonyai

A fenokok alkáli-hidroxid oldatokban fenolat képződés mellett oldódnak.

Vizsgálándó anyag	Tapasztalat		
	Víz	NaOH	Savanyítás
metanol			
pentán-1-ol (amil-alkohol)			
fenol			
2-naftol			

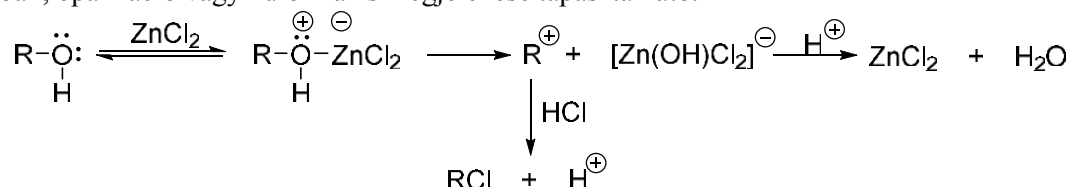
Kísérlet: Kémcsőben 4 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálándó anyaghoz adjunk 0,5 cm³ vizet! Rázzuk össze és figyeljük meg a változást! Kétfázisú rendszer esetén adjunk hozzá 10 csepp 8 %-os nátrium-hidroxid oldatot és rázzuk össze! Ha az eredetileg kétfázisú rendszer homogénná vált, adjunk hozzá 1-2 csepp ecetsavat és figyeljük meg a változást!

Megjegyzés: Az ecetsavas savanyítás helyett szén-dioxid bevezetést is alkalmazhatunk.

VIGYÁZAT! A fenokok bőrön át felszívódó vérmérgek, a bőrön nehezen gyógyuló fekélyes sérüléseket okozhatnak. Gumikesztyű használata szükséges!

2. Alkohokok Lucas-próbája

Az alifás alkohokok rendűségüktől függően eltérő sebességgel reagálnak a Lucas-reagenssel (cink-klorid tömény sósavas oldata). A reakció S_N1 mechanizmusú. Mivel a képződő alkil-halogenid nem oldódik a sósavban, opalizáció vagy külön fázis megjelenése tapasztalható.



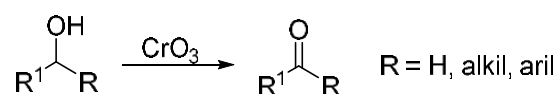
Kísérlet: Kémcsőben 2 csepp vizsgálándó anyaghoz adjunk 10 csepp Lucas-reagenst, rázzuk össze és hagyjuk szobahőmérsékleten állni! Figyeljük meg a változást! Amennyiben nem tapasztalunk pozitív reakciót, tegyük 2 percre 50 °C-os vízfürdőbe és hagyjuk állni további 15 percig!

Vizsgálándó anyag	Tapasztalat
n-butanol	
bután-2-ol	
terc-butanol	
benzil-alkohol	

Megjegyzés: Mivel a reakció alapfeltétele, hogy az alkohol oldódjon a sósavas oldatban, ezért a próba csak maximum 6 szénatomos alkohokokra megbízható. A reakció mechanizmusából következően a benzil- és allil-alkohol típusú rendszerek is gyorsan, terciér (szekunder) alkohokra jellemző módon reagálnak. Ezzel szemben a többértékű alkohokok reakciója nem jellemző, esetenként adhatnak pozitív próbát. Kis szénatomszámú alkohokok esetében a képződő halogenid illékonysága miatt (különösen melegítés esetén) a próba problematikus lehet, ilyenkor célszerű visszafolyó hűtővel ellátott apparátust használni. Reagens készítése: 60 g frissen izzított cink-kloridot oldjunk fel 42 cm³ tömény sósavoldatban.

3. Alkoholok oxidációja Jones-reagenssel

A primer alkoholok krómsav hatására gyorsan a megfelelő aldehiddé, majd karbonsavvá, a szekunder alkoholok pedig ketonná oxidálódnak, míg a tercier alkoholok csak hosszú idő alatt (láncasadás közben) reagálnak.



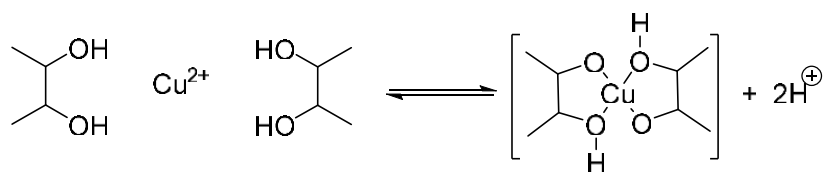
Kísérlet: Kémcsőben 1 csepp vizsgálandó anyaghoz adjunk 8 csepp kálium-permanganátról desztillált acetont, majd óvatosan (célszerűen a kémcső falán végigsorgatva) 1 csepp Jones-reagenszt!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
n-butanol	
bután-2-ol	
terc-butanol	

Megjegyzés: Egyes aktivált vagy többértékű alkoholok robbanásszerű hevességgel reagálnak! Az aceton tisztaságát vakpróbával ellenőrizni kell! A telítetlen szénhidrogének, aminok, éterek és ketonok negatív próbát adnak (legalábbis néhány másodperces időhatáron belül), az aldehidek reakciója viszont pozitív. Reagens készítése: Üvegbottal kevergetve szuszpendáljunk 5 g króm-trioxidot 5 cm³ tömény kénsavban, majd óvatosan öntsük 15 cm³ vízhez. VIGYÁZAT! A króm-trioxid OSHA I. osztálybeli karcinogén, ezért a reagens készítésénél és használatánál viseljünk gumikesztyűt!

4. Többértékű alkoholok reakciója réz(II)-ionokkal

A vicinális diolok lúgos közegben kétfogú ligandumként komplexet képeznek a rézionokkal, melynek színe jól megkülönböztethető a réz(II)-hidroxidból főlös nátrium-hidroxid hatására képződő komplex színétől.



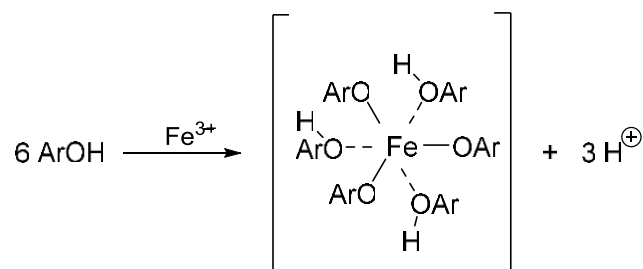
Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
propán-1-ol	
propán-1,2-diol	
1-metoxipropán-2-ol	
glicerin	
D-glükóz	

Kísérlet: Kémcsőben 5 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyaghoz adjunk 2 cm³ vizet és 1 csepp 10 %-os réz-szulfát oldatot, majd állandó rázogatózás közben 8-10 csepp 8 %-os nátrium-hidroxid oldatot!

Megjegyzés: A reakciót más, jó komplexképző sajátságú anyagok (fenolok, aminok, kinonok) zavarhatják.

5. Fenolok és enolok komplexképzési reakciója vas(III)-ionokkal

A fenolok színes komplexet képeznek a vas(III)-ionokkal, melynek színe az aromás gyűrű szubsztituenseitől függ.



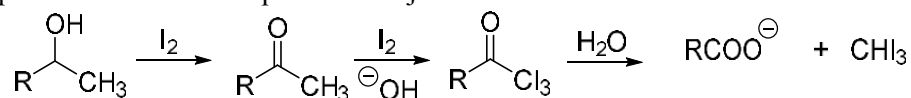
Az enolok a 1.4.9. pontban foglaltakhoz hasonlóan reagálnak a vas(III)-ionokkal is. A fenoloktól való megkülönböztetésük a brómos vízzel való reakciójuk alapján lehetséges: a bróm elfogytáig (az enolforma brómozódása miatt) a komplex elroncsolódik, majd a keto - enol egyensúly beálltával újraképződik. Kísérlet: Kémcsőben 1 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálandó anyaghoz adjunk 1 cm³ vizet (ha nem, vagy csak nagyon rosszul oldódik 1 cm³ etanolt is, fenol esetén ne hígítsuk)! Ezután adjunk a rendszerhez 1 csepp 2,5 %-os vizes vas(III)-klorid-oldatot és figyeljük meg a változást. A pentán-2,4-dion, illetve az acetecetészter vas(III)-kloridos oldatához fülke alatt adjunk 1 cm³ brómosvizet (gyorsan, egy adagban!), rázzuk össze, majd hagyjuk állni!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
propán-2-ol	
glicerin	
fenol	
2-naftol	
pirogallol	
pentán-2,4-dion (acetyl-aceton)	
acetecetészter	

Megjegyzés: Nitrofenolok, m- és p-fenolkarbonsavak nem adják a próbát. Bizonyos esetekben a szín megjelenése átmeneti, állás közben változik, eltűnik. Egyes fenoloknál a vas(III)-klorid feleslegben történő hozzáadása a szín eltűnéséhez vezet.

6. 2-Alkanolok jodoform próbája

Bár a jodoform próba elsődlegesen a metil-keetonok kimutatási reakciója, a jód oxidáló hatása következtében a 2-alkanolok (valamint az etanol) is adják a reakciót. A folyamat során a lúgos közegben végbemenő szukcesszív halogéneződést követő C-C kötéshasadással a rossz oldékonyságú, sárga színű jodoform képződik és szűrhető csapadék formájában leválik.



Kísérlet: Kémcsőben 2 csepp vizsgálandó anyaghoz adjunk 6 csepp 10 %-os nátrium-hidroxid oldatot (ha a vizsgált anyag nem vagy csak rosszul oldódik vízben, akkor 5 csepp dioxánt is)! Tegyük a kémcsövet 30 másodpercre 60 °C-os vízfürdőbe, majd vegyük ki és cseppenként adjunk hozzá kálium-jodidos jódoldat reagenst mindaddig, amíg tartós barnás szín nem jelentkezik! Ellenőrizzük az oldat pH-ját és amennyiben savas, adjunk hozzá 5-6 csepp 10 %-os nátrium-hidroxid oldatot, melegítsük meg és folytassuk a káliumjodid adagolást! Az ismételt barna szín megjelenése után lúgosítsuk meg az oldatot, hagyjuk lehűlni és figyeljük meg a változást! FIGYELEM! Mivel nemcsak a metil-keetonok, hanem

valamennyi oxovegyület halogénezhető, továbbá a nátrium-hidroxid is reagál a jóddal, nem az elszintelenedés, hanem a jodoform kiválás a pozitív próba!

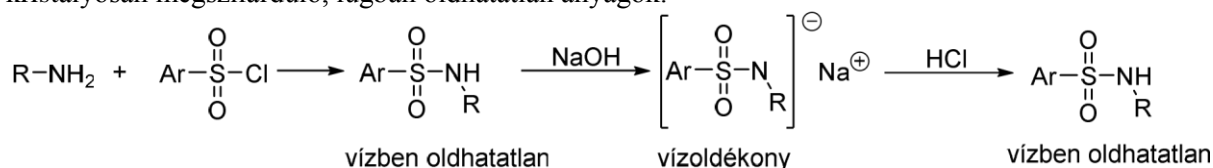
Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
metanol	
etanol	
propán-1-ol	
propán-2-ol	

Megjegyzés: Hasonló reakció lúgos közegben nemcsak jóddal, hanem a többi halogénnel, illetve hipohalogeniddel (pl. háztartási hypó, klórmész, stb.) is kiváltható (haloform reakció). Reagens készítése: 3 g kálium-jodidot és 1 g jódot oldjunk 20 cm³ vízben!

SZÉNHYDROGÉNEK AMINOSZÁRMAZÉKAIVAL KAPCSOLATOS KÍSÉRLETEK

1. Aminok Hinsberg-próbája

A primer és szekunder aminok lúgos közegben szulfonamidok képződése közben reagálnak benzolszulfonil-kloriddal. Mivel a primer aminokból képződő szulfonamidok N-H savak, ezért lúgban oldódnak, de savanyításra visszaválnak. A szekunder aminokból képződő szulfonamidok olajos vagy kristályosan megszilárduló, lúgban oldhatatlan anyagok.



Vizsgálandó anyag	Tapasztalat	
	lúgos oldat	savanyítás
anilin		
dietil-amin		
triethyl-amin		

Kísérlet: Fülke alatt kémcsőben 1,5 cm³ 10 %-os nátrium-hidroxid oldathoz adjuk 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyagot és 2 csepp benzolszulfonil-kloridot! Rázogassuk 10 percig szobahőmérsékleten! Ha nincsen változás, forraljuk enyhén 3-5 percig, majd hagyjuk lehűlni! (A változások értékelése előtt minden esetben ellenőrizzük az oldat pH-ját! Ha az oldat nem lúgos, adjunk hozzá további nátrium-hidroxid oldatot! Óvatosan szagoljuk meg, eltűnt-e a benzolszulfonil-klorid jellegzetes szaga!)

Ha a lúgos reakcióelegynél nincsen anyagkiválás, vegyünk ki egy másik kémcsőbe Pasteur-pipettával 0,30,4 cm³ mintát és savanyítsuk meg 10 %-os sósavoldattal! Figyeljük meg az esetleges fázisváltozásokat! Ha a lúgos reakcióelegyből anyagkiválást (olajos vagy szilárd, kristályos kiválás) tapasztalunk, adjunk hozzá 1 cm³ vizet! Ha továbbra sem oldódik, távolítsuk el a lúgos oldatot szűrő Pasteur-pipettával, majd adjunk a maradékhoz 1 cm³ 10 %-os sósavoldatot és dörzsölgessük üvegbottal! Megjegyzés: Primer aminok körében a reakció hétnél kisebb szénatomszámú vegyületeknél igazán megbízható, nagyobb láncnál a szulfonamid nátriumsójának oldékonysága csökken. A gyengébb oldékonyság miatt a halogén- és nitro-szubsztituált anilinszármazékok is rosszul vizsgálhatók.

2. Aminok komplexképzési reakciója réz(II)-ionokkal

Az alifás aminok réz(II)-ionokkal jellemző kék színű tetramin-komplexet képeznek, míg az aromás primer és szekunder aminokból képződő komplexek rossz oldékonyságuk miatt csapadékként kiválnak. Kísérlet: Kémcsőben 0,5 cm³ vízhez adjunk 1 csepp vizsgálandó amint, majd 1 csepp 10 %-os réz(II)-szulfát oldatot és jól rázzuk össze! Ha nincs csapadék-képződés, rázogatózás közben cseppenként adjunk hozzá a vizsgálandó anyagból!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
n-butyl-amin	
anilin	
piperidin	
trietyl-amin	

Megjegyzés: A próba nem specifikus, réz(II)-szulfáttal más, jó komplexképző sajátosságú anyagok (polialkoholok, fenolok, enolok, hidroxikarbonsavak) is reagálnak.

SZÉNHYDROGÉNEK OXOSZÁRMAZÉKAIVAL KAPCSOLATOS KÍSÉRLETEK

1. Aldehidek reakciója ammóniás ezüst-nitrát-reagenssel

Aldehidek fém-ezüst kiválása közben a megfelelő karbonsavvá oxidálódnak a Tollens-reagens hatására. Az aromás aldehidek szintén pozitív próbát adnak, de csak melegen és nem ezüsttükör, hanem fekete fém-ezüst kiválása közben.



Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
formaldehid	
benzaldehyd	
acetone	
acetophenone	

Kísérlet: Kémcsőben 1 cm³ frissen készített ammóniás ezüst-nitrát-reagenshez adjunk 1 csepp vizsgálandó anyagot és rázogatózás közben 5 percig szobahőmérsékleten kövessük a reakciót! Ha ez idő alatt nem tapasztalunk változást, 3 percre állítsuk 60 °C-os vízfürdőbe a kémcsövet és időnként rázogassuk!

Megjegyzés: A próba ≥ 5 szénatomot tartalmazó alifás aldehidek esetében oldékonysági problémák miatt bizonytalan, inkább az aromás aldehidek reakciójához hasonlít. Dioxán segédoldószer használata ebben az esetben nem célszerű.

α -Hidrogént tartalmazó nitrovegyületek, hidroxil-aminok, α -hidroxiketonok és egyes fenolok szintén pozitív próbát adhatnak.

2. Metil-keetonok jodoform-próbája

A metil-keetonok lúgos közegben jód hatására α -jódózódással és az azt követő C-C kötéshasadással jodoformot adnak.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
formaldehid	
aceton	
acetofenon	
ciklohexanon	

Kísérlet: Lásd korábban! (2-Alkanolok jodoform próbája)

Forrás: Szerves Kémia IV. alapozó laboratóriumi gyakorlatok praktikum