

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT



GIÁO TRÌNH

THỰC HÀNH HOÁ
HỮU CƠ

PHẠM VĂN TẮT - NGUYỄN QUỐC TUẤN

MỤC LỤC

PHẦN I. ĐẠI CƯƠNG	7
I. Nội quy làm thí nghiệm.....	7
II. Chuẩn bị thí nghiệm, đề cương và tường trình	7
III. Quy tắc làm việc với hóa chất độc, dễ nổ, dễ cháy	8
IV. Phương pháp cấp cứu sơ bộ :	8
V. Dụng cụ thủy tinh và cách sử dụng	9
VI. Thiết bị đun nóng và làm lạnh.....	16
VII. Thiết bị khuấy.....	17
PHẦN II. CÁC PHẢN ỨNG TỔNG HỢP HỮU CƠ	23
I. PHẢN ỨNG HALOGEN HÓA	23
II. Phản ứng nitro hóa.....	32
III. PHẢN ỨNG SUNFO HÓA	36
IV. PHẢN ỨNG ANKYL HÓA.....	43
V. PHẢN ỨNG AXYL HÓA.....	51
VI. phản ứng amin hóa	59
VII. PHẢN ỨNG DIAZO HÓA VÀ GHÉP CẶP	66
VIII. Phản ứng oxy hóa và khử.....	75
PHẦN III. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH XÁC ĐỊNH NHÓM CHỨC CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ	85
CHƯƠNG I. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH NGUYÊN TỐ TRONG HỢP CHẤT HỮU CƠ	85
I. XÁC ĐỊNH CACBON BẰNG PHƯƠNG PHÁP CACBON HÓA	85
II. XÁC ĐỊNH CACBON VÀ HIDRO BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXI HÓA.....	85
III. XÁC ĐỊNH NITƠ.....	86
IV. XÁC ĐỊNH LƯU HUỖNH	86
V. XÁC ĐỊNH HALOGEN	87
CHƯƠNG II. HIDRO CACBON NO	88
I. ĐIỀU CHẾ VÀ TÍNH CHẤT CỦA METAN	88
II. PHẢN ỨNG BROM HÓA HIDROCACBON NO	88
III. TÁC DỤNG CỦA KALI PEMANGANAT VỚI HIDROCACBON NO	89
IV. TÁC DỤNG CỦA ACID SUNFURIC VỚI HIDROCACBON NO	89
V. TÁC DỤNG CỦA ACID NITRIC VỚI HIDROCACBON NO	89
CHƯƠNG III. HIDROCACBON KHÔNG NO	91
I. ĐIỀU CHẾ ETILEN.....	91
II. PHẢN ỨNG CỘNG BROM VÀO ETILEN	91
III. PHẢN ỨNG OXI HÓA ETILEN BẰNG DUNG DỊCH KALI PEMANGANAT.....	92
IV. ĐIỀU CHẾ AXETILEN.....	92
V. PHẢN ỨNG CỘNG BROM VÀO AXETILEN	92
VI. PHẢN ỨNG OXI HÓA AXETILEN BẰNG KALIPEMANGANAT	93
VII. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH BẠC AXETILUA.....	93
VIII. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH ĐỒNG (I) AXETILUA.....	93

CHƯƠNG IV. HIDROCACBON THƠM	95
I. PHẢN ỨNG OXI HÓA BENZEN VÀ TOLUEN	95
II. PHẢN ỨNG BROM HÓA BENZEN VÀ TOLUEN.....	95
III. PHẢN ỨNG NITRO HÓA BENZEN.....	96
IV. PHẢN ỨNG SUNFO HÓA BENZEN VÀ TOLUEN.....	96
V. PHẢN ỨNG NITRO HÓA NAPHTALEN.....	97
VI. PHẢN ỨNG SUNFO HÓA NAPHTALEN	97
CHƯƠNG V. DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIDROCACBON.....	99
I. ĐIỀU CHẾ ETYL BROMUA.....	99
II. ĐIỀU CHẾ ETYL CLORUA.....	99
III. ĐIỀU CHẾ IODOFOM TỪ RƯỢU ETYLIC VÀ AXETON.....	100
IV. ĐIỀU CHẾ BROMOFOM TỪ AXETON	100
V. ĐIỀU CHẾ BROMBENZEN	101
VI. PHẢN ỨNG CỦA DẪN XUẤT HALOGEN VỚI DUNG DỊCH KIỀM.....	101
VII. PHẢN ỨNG CLOROFOM VỚI DUNG DỊCH KIỀM	102
VIII. PHẢN ỨNG CỦA NGUYÊN TỬ HALOGEN VỚI NHÂN THƠM.....	103
IX. PHẢN ỨNG CỦA NGUYÊN TỬ HALOGEN VỚI MẠCH BÊN CỦA NHÂN THƠM.....	103
CHƯƠNG VI. ANCOL - PHENOL - ETE	105
I. ĐIỀU CHẾ ANCOL ETYLIC TUYỆT ĐỐI.....	105
II. PHẢN ỨNG CỦA ANCOL ETYLIC VỚI NATRI.....	105
III. OXI HÓA ANCOL ETYLIC BẰNG ĐỒNG (II) OXIT.....	106
IV. PHÉP THỬ XANTOGENAT.....	106
V. OXI HÓA ANCOL ETYLIC BẰNG DUNG DỊCH KALI PEMANGANAT.....	107
VI. PHẢN ỨNG CỦA ANCOL VỚI THUỐC THỬ LUCA	107
VII. PHẢN ỨNG ESTE HÓA.....	108
VIII. PHẢN ỨNG IODOFOM	108
IX. PHẢN ỨNG CỦA ETYLENGLICOL VÀ GLIXERIN VỚI ĐỒNG(II) HIDROXIT.....	109
X. PHẢN ỨNG ĐEHIDRAT HÓA GLIXERIN.....	109
XI. ĐIỀU CHẾ DIETYL ETE (ETE ETYLIC)	110
XII. PHẢN ỨNG CỦA PHENOL VỚI NATRI HIDROXIT VÀ MUỐI NATRI CACBONAT.....	110
XIII. PHẢN ỨNG CỦA CÁC PHENOL VỚI SẮT (III) CLORUA	111
XIV. PHẢN ỨNG BROM HÓA PHENOL.....	111
XV. ĐIỀU CHẾ PHENOLPHTALEIN.....	111
XVI. PHẢN ỨNG CỦA PHENOL VỚI ACID NITRIC	112
XVII. PHẢN ỨNG CỦA PHENOL VỚI BENZOYL CLORUA	112
XVIII. PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA ANCOL TERT-BUTYLIC	113
CHƯƠNG VII. ANĐEHIT - XETON.....	114
I. ĐIỀU CHẾ AXETANĐEHIT TỪ AXETILEN.....	114
II. ĐIỀU CHẾ AXETON TỪ CANXI AXETAT	114
III. PHẢN ỨNG MÀU CỦA ANĐEHIT VỚI ACID FUCSINSUNFUƠ	115
IV. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANĐEHIT BẰNG HỢP CHẤT PHỨC CỦA BẠC (THUỐC THỬ TOLEN)	116

V. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANĐEHIT BẰNG ĐỒNG (II) HIDROXIT	116
VI. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANĐEHIT BẰNG THUỐC THỬ FELINH	117
VII. PHẢN ỨNG CỦA AXETON VÀ ANĐEHIT BENZOIC VỚI NATRI HIDROSUNFIT	117
VIII. PHẢN ỨNG TẠO 2,4-ĐINITROPHENYLHIDRAZON CỦA BENZANĐEHIT VÀ AXETON	118
IX. PHẢN ỨNG TẠO RA SEMICACBAZON CỦA AXETON	119
X. PHẢN ỨNG CỦA BENZANĐEHIT VỚI SEMICACBAZIT HIDROCLORUA	119
XI. PHẢN ỨNG CỦA XETON VỚI NATRI NITROPRUXIT	119
XII. PHẢN ỨNG CỦA BENZANĐEHIT HOẶC AXETON VỚI PHENYL HIDRAZIN.....	120
XIII. PHẢN ỨNG NGỪNG TỤ ANĐOL VÀ CROTON CỦA ANĐEHIT AXETIC	120
XIV. PHẢN ỨNG CỦA ANĐEHIT BENZOIC VỚI DUNG DỊCH KIỀM (PHẢN ỨNG KANIZARO - TISENCO).....	120
XV. PHẢN ỨNG TRIME HÓA ANĐEHIT AXETIC.....	121
XVI. PHẢN ỨNG ĐEPOLIME HÓA PARAFOMANĐEHIT	121
XVII. PHÉP THỬ IODOFOM (PHẢN ỨNG RIÊNG CHO CÁC METYL XETON)	122
XVIII. PHẢN ỨNG TẠO HEXA METYLEN TETRAMIN (RIÊNG CHO FOMANĐEHIT)	122
XIX. PHÂN TÁCH HỖN HỢP 2,4-ĐINITROPHENYL HIDRAZON CỦA BENZANĐEHIT VÀ AXETON BẰNG SẮC KÍ LỚP MỎNG	123
XX. PHỔ ELECTRON VÀ PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA ETYLMETYLXETON ...	123
CHƯƠNG VIII. ACID CACBOXYLIC VÀ DẪN XUẤT.....	125
I. TÍNH CHẤT ACID CỦA ACID CACBOXYLIC	125
II. PHẢN ỨNG ĐECACBOXYL HÓA VỚI VÔI TÔI XÚT.....	125
III. PHẢN ỨNG VỚI AMIN THƠM.....	126
IV. PHẢN ỨNG MÀU VỚI $FeCl_3$	127
V. PHẢN ỨNG OXI HÓA ACID FOMIC	127
VI. PHẢN ỨNG OXI HÓA ACID OXALIC.....	128
VII. TÍNH CHẤT CỦA ACID OLEIC	128
VIII. TÍNH CHẤT CỦA ACID TACTRIC	129
IX. TÍNH CHẤT CỦA ACID SALIXYLIC	129
X. ĐIỀU CHẾ VÀ THỦY PHÂN SẮT (III) AXETAT	129
XI. ĐIỀU CHẾ ETYL AXETAT	129
XII. ĐIỀU CHẾ ISOAMYL AXETAT	130
XIII. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN ESTE.....	130
XIV. TÍNH CHẤT CỦA ANHIDRIT AXETIC	131
XV. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN CHẤT BÉO BẰNG DUNG DỊCH KIỀM	131
XVI. TÍNH CHẤT NHỮ TƯƠNG HÓA CỦA XÀ PHÒNG.....	132
XVII. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH MUỐI KHÔNG TAN CỦA ACID BÉO CAO	132
XVIII. TÁCH HỖN HỢP ACID BÉO CAO TỪ XÀ PHÒNG NATRI.....	133

XIX. XÁC ĐỊNH MỨC ĐỘ KHÔNG NO CỦA CHẤT BÉO BẰNG CHỈ SỐ IOT	133
XX. XÁC ĐỊNH CHỈ SỐ ACID CỦA CHẤT BÉO	134
XXI. PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ PROTON CỦA METYL PROPIONAT	134
CHƯƠNG IX. AMIN VÀ HỢP CHẤT DIAZO THƠM	136
I. ĐIỀU CHẾ METYLAMIN TỪ AXETAMIT	136
II. ĐIỀU CHẾ ETYLAMIN TỪ AXETAMIT	136
III. TÍNH CHẤT CỦA AMIN MẠCH HỖ	137
IV. ĐIỀU CHẾ ANILIN	138
V. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH VÀ PHÂN GIẢI CÁC MUỐI CỦA ANILIN	139
VI. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANILIN	139
VII. PHẢN ỨNG BROM HÓA ANILIN	140
VIII. PHẢN ỨNG SUNFO HÓA ANILIN	140
IX. PHẢN ỨNG AXETYL HÓA ANILIN	140
X. PHẢN ỨNG DIAZO HÓA ANILIN	141
XI. ĐIỀU CHẾ PHENOL TỪ PHENYLDIAZONI CLORUA	142
XII. ĐIỀU CHẾ IOTBENZEN TỪ PHENYLDIAZONI CLORUA	142
XIII. ĐIỀU CHẾ CHẤT MÀU METYL DACAM (HELIANTIN)	143
XIV. ĐIỀU CHẾ CHẤT MÀU β -NAPHTOL DACAM	143
XV. PHÂN TÁCH HỖN HỢP METYL DACAM VÀ METYLEN XANH BẰNG SẮC KÍ CỘT	144
CHƯƠNG X. HIDROXI ACID VÀ XETOACID	146
I. PHẢN ỨNG CỦA α -HIDROXIACID VỚI SẮT (III) CLORUA	146
II. PHẢN ỨNG NHẬN BIẾT ACID LACTIC TRONG SỮA	146
III. PHẢN ỨNG PHÂN HỦY ACID LACTIC	146
IV. OXI HÓA ACID LACTIC BẰNG KALI PEMANGANAT	147
V. ĐIỀU CHẾ MUỐI ACID VÀ MUỐI TRUNG TÍNH CỦA ACID TACTRIC	147
VI. PHẢN ỨNG CỦA NATRI KALI TACTRAC VỚI ĐỒNG (II) HYDROXYT	148
VII. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH ACID PIRUVIC TỪ ACID LACTIC	148
VIII. PHẢN ỨNG CỦA ETYL AXETOAXETAT VỚI DUNG DỊCH NATRI HIDROXIT	148
IX. PHẢN ỨNG CỦA ETYL AXETOAXETAT VỚI SẮT (III) CLORUA	149
X. PHẢN ỨNG CỦA ACID SALIXILIC VỚI SẮT (III) CLORUA	149
XI. PHẢN ỨNG CỦA ACID SALIXILIC VỚI NƯỚC BROM	150
XII. THỦY PHÂN ACID AXETYSALIXILIC (ASPIRIN)	150
CHƯƠNG XI. GLUXIT	151
I. PHẢN ỨNG CỦA NHÓM HIDROXI TRONG PHÂN TỬ MONOSACCARIT	151
II. CÁC PHẢN ỨNG CỦA NHÓM CACBONYL TRONG PHÂN TỬ MONOSACCARIT	151
III. PHẢN ỨNG MÀU CỦA MONOSACCARIT	153
IV. PHẢN ỨNG CỦA CÁC NHÓM HIDROXI TRONG PHÂN TỬ ĐISACCARIT	153
V. CÁC PHẢN ỨNG CỦA NHÓM CACBONYL TRONG PHÂN TỬ ĐISACCARIT	154
VI. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN SACCAROZƠ	155

VII. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN POLISACCARIT	156
VIII. ĐIỀU CHẾ XENLULOZƠNITRAT	156
CHƯƠNG XII. AMINOACID VÀ PROTIT	158
I. PHẢN ỨNG CỦA ACID AMINOAXETIC VỚI CÁC CHẤT CHỈ THỊ.....	158
II. PHẢN ỨNG CỦA ACID AMINOAXETIC VỚI ĐỒNG (II) OXIT.....	158
III. PHẢN ỨNG CỦA ACID AMINOAXETIC VỚI ACID NITRƠ.....	159
IV. PHẢN ỨNG MÀU CỦA α - AMINOACID VỚI NINHIDRIN.....	159
V. TÍNH CHẤT ĐỆM CỦA DUNG DỊCH PROTIT	159
VI. KẾT TỬA THUẬN NGHỊCH PROTIT.....	160
VII. KẾT TỬA PROTIT BẰNG ACID VÔ CƠ ĐẶC	160
VIII. KẾT TỬA PROTIT BẰNG MUỐI KIM LOẠI NẶNG.....	161
IX. KẾT TỬA PROTIT BẰNG PHENOL VÀ FOMALIN	161
X. SỰ ĐÔNG TỤ PROTIT KHI ĐUN NÓNG	162
XI. CÁC PHẢN ỨNG MÀU CỦA PROTIT.....	162

LỜI NÓI ĐẦU

Sách thực hành hóa học hữu cơ gồm ba phần.

Phần I là phần đại cương về kỹ thuật thực hành tổng hợp hữu cơ, phần II là phần thực hành tổng hợp hữu cơ. Phần III là phần thực hành phân tích định tính xác định nhóm chức.

Phần đại cương trình bày những quy tắc làm việc trong phòng thí nghiệm hóa hữu cơ, những quy tắc bảo hiểm, những kỹ năng và phương pháp thực hành.

Phần thực hành tổng hợp hữu cơ trình bày lý thuyết và những bài thực hành tổng hợp cụ thể của các loại phản ứng cơ bản đã học trong chương trình.

Phần thực hành phân tích định tính xác định nhóm chức các hợp chất hữu cơ bao gồm phần thực hành về các phản ứng của các nhóm chức và một số phương pháp xác định các nhóm chức trong hợp chất hữu cơ.

Phân công biên soạn

Phần I, Phần II : GV Phạm Văn Tất

Phần III : GV Nguyễn Quốc Tuấn

Phần I. ĐẠI CƯƠNG

I. Nội quy làm thí nghiệm

- Trước khi làm một bài thí nghiệm

Sinh viên phải chuẩn bị trước đề cương thí nghiệm ở nhà, thông qua kiểm tra của giáo viên ở phòng thí nghiệm rồi mới được làm bài thí nghiệm đó.

- Trong khi làm thí nghiệm

Mỗi sinh viên phải làm việc ở một chỗ quy định, làm bài thí nghiệm đã được giáo viên thông qua và dưới sự giám sát của giáo viên. Không được làm thí nghiệm một mình trong phòng thí nghiệm. Cấm người ngoài đến thăm sinh viên trong phòng thí nghiệm. Cấm ăn uống, hút thuốc trong phòng thí nghiệm.

Phải giữ trật tự, im lặng; phải có tính nghiêm túc, chính xác, trung thực và khoa học; phải tuân theo các quy tắc bảo hiểm và giữ chỗ làm việc gọn gàng, sạch sẽ. Cấm vứt giấy lọc, các chất rắn, axit, kiềm, chất dễ cháy, chất dễ bay hơi vào bể nước rửa mà phải đổ vào chỗ quy định của phòng thí nghiệm. Dung môi bẩn phải đổ vào bình chứa dung môi bẩn để tinh chế lại.

Phải giữ dụng cụ thí nghiệm sạch sẽ, tránh làm đổ vỡ. Làm đổ vỡ phải báo cáo với giáo viên. Không được làm thí nghiệm với dụng cụ bẩn. Không được tự tiện mang dụng cụ hóa chất ra khỏi phòng thí nghiệm. Không được sử dụng dụng cụ máy móc không thuộc phạm vi bài thí nghiệm cũng như khi chưa hiểu tính năng và cách sử dụng.

Khi làm thí nghiệm phải mặc áo choàng, phải có khăn mặt và khăn lau bàn ở chỗ làm việc.

- Làm xong thí nghiệm

Sinh viên phải báo cáo kết quả với giáo viên, ghi sổ tường trình nộp cho giáo viên. Làm không có kết quả phải làm lại.

Phải dọn sạch sẽ chỗ làm việc, rửa ngay dụng cụ thí nghiệm trả lại cho phòng thí nghiệm.

Tắt điện, nước, báo cáo với giáo viên kiểm tra lại mới được ra về.

II. Chuẩn bị thí nghiệm, đề cương và tường trình

Khi làm một bài thí nghiệm, sinh viên phải chuẩn bị trước ở nhà, đọc các vấn đề lý thuyết liên quan tới bài thực hành trong các giáo trình lý thuyết hay sách hướng dẫn thực hành, tìm hiểu về tính chất của các chất ban đầu và sản phẩm cũng như tính độc và cách đề phòng, tìm hiểu các điều kiện phản ứng, các dụng cụ cho bài thực hành. Trên cơ sở đó làm đề cương cho

bài thực hành để sau khi làm xong thí nghiệm, bổ sung thêm thành bài tường trình nộp cho giáo viên.

III. Quy tắc làm việc với hóa chất độc, dễ nổ, dễ cháy

Đại đa số các hợp chất hữu cơ đều độc. Khi tiếp xúc với hóa chất, cần phải biết đầy đủ tính độc, khả năng dễ nổ và dễ cháy của nó cũng như các quy tắc chống độc, chống cháy và chống nổ.

- Khi làm việc với các hóa chất độc như KCN, NaCN, HCN, dimetylsulfat, dimetylamin, Cl_2 , N_2O_4 , cloranhidrit của các axit đơn giản, cũng như khi tiến hành những phản ứng có tách ra khí độc đều phải đeo mặt nạ hay kính bảo hiểm, phải làm trong tủ hút, phải có sự hướng dẫn của giáo viên hay nhân viên phòng thí nghiệm.

- Các kim loại kiềm được giữ trong bình dầu hỏa đầy bằng nút bấc. Phải dùng cặp lấy kim loại ra (không dùng tay), lau khô bằng giấy lọc, tránh cho kim loại tiếp xúc với nước hay CCl_4 . Phải hủy Na hay K sau phản ứng bằng một lượng nhỏ ancolbutylic hay amylic.

- Thủy ngân được giữ trong bình nút kín, đặt các thiết bị có chứa thủy ngân trong khay men hay nhựa, thu hồi thủy ngân rơi vãi bằng bản hỗn hống đồng hay dùng mao quản qua bình nối với bơm hút dòng nước.

- Brom được giữ trong bình dày có nút nhám, lấy brom trong tủ hút, đeo kính bảo hiểm và găng tay, mỗi lần lấy brom cho vào bình phản ứng qua phễu nhỏ giọt đã được thử trước độ kín và không được quá 10 ml.

- Khi làm việc với acid H_2SO_4 đặc, oleum, phải rót cẩn thận qua phễu và làm trong tủ hút, pha loãng acid trong bình chịu nhiệt bằng cách rót từng phần acid vào nước khi khuấy, không pha loãng oleum, không dùng H_2SO_4 đặc trong bình làm khô chân không.

- Khi làm việc với các chất dễ cháy như benzen, ete, aceton, etylaxetat, CS_2 , ete dầu hỏa, phải để xa ngọn lửa, đun nóng hay chưng cất bằng bếp cách thủy, cách dầu hay cách cát hoặc bếp điện bọc.

- Ete được giữ trong bình nút chặt có mao quản hay ống CaCl_2 . Không chưng cất ete etylic, tetrahydrofuran, dioxan khi chứa loại peoxit. Tất cả các hóa chất ở chỗ làm việc phải chứa trong lọ có nhãn rõ ràng và có phủ màng parafin. Không làm thí nghiệm với hóa chất không có nhãn rõ ràng.

IV. Phương pháp cấp cứu sơ bộ :

- **Khi bị bỏng nhiệt** : Bôi ngay dung dịch KMnO_4 loãng hay rượu vào chỗ bị bỏng, sau đó bôi glicerol, mỡ vazơlin hay sunfidin.

- **Khi bị bỏng acid** : Rửa chỗ bị bỏng nhiều lần bằng nước rồi bằng dung dịch Na_2CO_3 hay kiềm 3%.

- **Khi bị bỏng kiềm đặc**: Rửa chỗ bị bỏng nhiều lần bằng nước rồi bằng acid axetic hay acid boric 1%.

- **Khi bị bỏng brom** : Rửa nhiều lần bằng rượu etylic rồi bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10%, sau đó bôi vazơlin vào chỗ bỏng.

- **Khi bị bỏng phenol** : Rửa nhiều lần bằng glycerin cho tới khi màu da trở lại bình thường rồi bằng nước, sau đó băng vết thương bằng bông tẩm glycerin.

- **Khi rơi chất hữu cơ lên da** : Trong đa số trường hợp rửa bằng nước không có tác dụng thì rửa bằng dung môi hữu cơ (rượu etylic) nhưng cần rửa nhanh và bằng một lượng lớn dung môi, tránh tạo thành dung dịch đặc chất hữu cơ trên da.

- **Khi thở phải khí clo hay brom** : Ngủi bằng dung dịch amoniac loãng hay rượu etylic rồi đi ra chỗ thoáng.

- **Khi bị đầu độc bởi hóa chất** : Uống một lượng tương đối nhiều nước sau đó nếu bị đầu độc bởi acid thì uống một cốc NaHCO_3 2%, nếu bởi kiềm thì uống một cốc acid acetic hay acid limonic 2%.

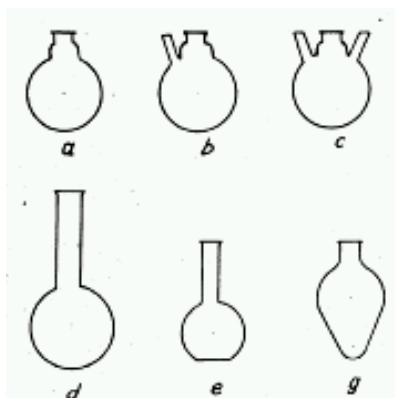
- **Khi bị thương bởi mảnh thủy tinh** : Gắp hết mảnh thủy tinh ra khỏi vết thương, bôi cồn Iod 3% rồi băng vết thương lại. Nếu chảy máu nhiều thì cột garo rồi đưa đi bệnh xá.

- **Khi có đám cháy** : Tắt hết đèn hay bếp điện trần, phủ ngọn lửa bằng khăn hay chăn amiăng hoặc cát, nếu cần dùng bình khí CO_2 .

Trong mọi trường hợp nếu bị đầu độc nặng hay bị cháy lớn phải gọi y, bác sĩ hay cơ quan phòng chữa cháy.

V. Dụng cụ thủy tinh và cách sử dụng

Các loại dụng cụ hóa học chủ yếu làm bằng loại thủy tinh bosilicat hay molipden có hệ số giãn nở tương đối nhỏ, rất bền với acid và kiềm, đủ bền với sự thay đổi nhiệt độ. Loại thủy tinh pyrex có độ bền với nhiệt cao hơn, có hệ số giãn nở nhỏ, có thể làm việc ở nhiệt độ cao và chịu được sự thay đổi nhiệt độ đến 250°C nhưng kém bền hơn với kiềm. Thủy tinh thạch anh có nhiệt độ mềm hóa ở nhiệt độ 1400°C , có hệ số giãn nở nhiệt rất nhỏ (6.10^{-7} cm/độ), rất bền với sự thay đổi nhiệt độ và trong suốt với tia tử ngoại.

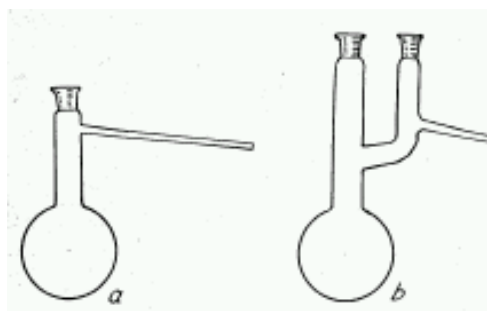


Trong phòng thí nghiệm thường dùng các loại dụng cụ sau :

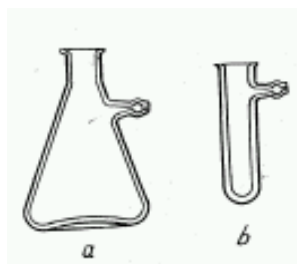
Bình cầu : bình cầu đáy tròn có 1,2,3,4 cổ, ngắn hay dài và hình quả lê dùng để thực hiện phản ứng, chưng cất ở áp suất thường, chưng cất lôi cuốn hơi nước ; bình quả lê dùng khi phản ứng có liều lượng nhỏ. Bình cầu đáy bằng dùng để chuẩn bị hóa chất hay tiến hành các phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn 100°C .

Tuyệt đối không dùng bình cầu đáy bằng để làm việc dưới áp suất thấp.

Bình cầu có nhánh (bình Wurtz và Claisen) : Bình Wurtz dùng để làm bình hứng hay có khi dùng để cất chất lỏng có nhiệt độ sôi thấp ở áp suất thường, còn bình Claisen dùng để cất chất lỏng dưới áp suất thường hay áp suất thấp.



Hình 1-Bình cầu đáy tròn một cổ a), hai cổ b), ba cổ c), cổ dài d), đáy bằng e), quả lê g)



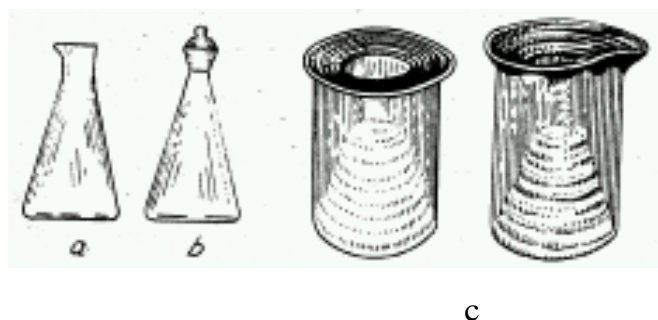
Hình 3 -Bình Bunsen a) và ống nghiệm nhánh b).

Hình 2-Bình Wurtz a) và Claisen b)

Bình Bunsen : dùng làm bình lọc ở áp suất thường hay chân không. Có thể thay bình Bunsen bằng ống nghiệm nhánh khi lọc một lượng nhỏ chất.

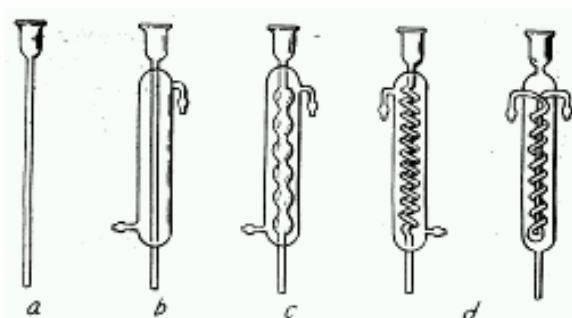
Bình nón (Erlen) : Dùng để kết tinh, chuẩn bị hóa chất, làm bình hứng, tiến hành các phản ứng đơn giản.

Cốc (Bese) : Dùng để tiến hành các phản ứng đơn giản ở nhiệt độ thấp hơn 100°C hoặc dùng làm bình hỗ trợ.



Hình 4-Hình nón thường a), nút nhám b), các loại cốc c)

Ống sinh hàn : Dùng để ngưng tụ hơi khi tiến hành phản ứng hay khi chưng cất. Nếu khi ngưng tụ hơi trở lại bình phản ứng, dùng ống sinh hàn bầu hay xoắn lắp thẳng đứng hay nghiêng gọi là ống sinh hàn ngược (hồi lưu) nếu ngưng tụ hơi ra bình hứng, dùng ống sinh hàn thẳng lắp xuôi gọi là ống sinh hàn xuôi. Ống sinh hàn không khí dùng để làm ống sinh hàn hồi lưu hay xuôi đối với các chất lỏng có điểm sôi cao hơn 150°C .

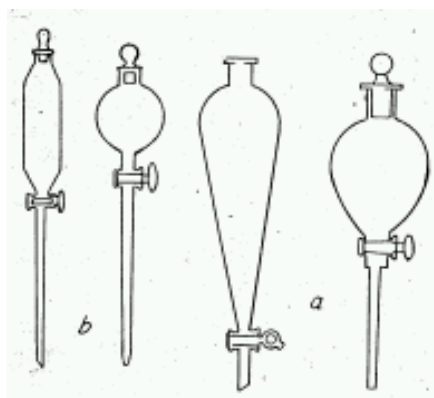


Hình 5 - Các loại ống sinh hàn không khí a), thẳng b), bầu c), xoắn d).

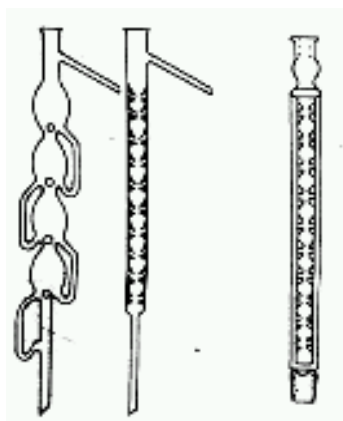
Phễu nhỏ giọt và phễu chiết :

Phễu nhỏ giọt dùng để cho hóa chất vào bình phản ứng, còn phễu chiết dùng để tách biệt hai chất lỏng không trộn lẫn vào nhau. Cấu tạo của chúng giống nhau chỉ khác về dung tích.

Cần chú ý rằng, khóa phễu và nút phễu không chuẩn, chỉ dùng riêng cho từng phễu nên phải có dây cột nút và khóa phễu vào phễu, trước khi dùng phải bôi mỡ vào khóa phễu và kiểm tra độ kín của phễu bằng cách thử với nước, ete hay axeton.



Hình 6-Phễu chiết a) và phễu nhỏ giọt b).



Hình 7- Các loại cột cất phân đoạn

Cột cất phân đoạn : Dùng để chưng cất, tách biệt hai chất lỏng hòa tan vào nhau. Có loại cột cất riêng hay nối liền với bình cất đáy tròn hay quả lê.

Cốc sứ và bát sứ : Dùng để cô dung dịch hay nung khan các chất rắn.

Ống canxi clorua : Dùng để bảo vệ hệ phản ứng tránh hơi nước thâm nhập vào bình phản ứng.



Ống nối : Dùng để nối tiếp vào ống sinh hàn dẫn chất lỏng chảy vào bình hứng khi chưng cất.

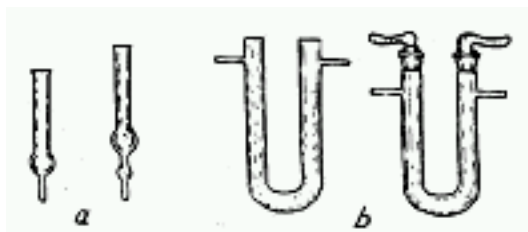
Hình 8- Các loại cốc sứ a) và bát sứ b)

Ống mao quản : Dùng để xác định nhiệt độ nóng chảy có đường kính 0,5-0,8 mm, dài 60 - 80 mm, còn mao quản dùng thay cho đá bọt khi đun sôi hay chưng cất có đường kính 1 - 1,5 mm và hàn kín một đầu.

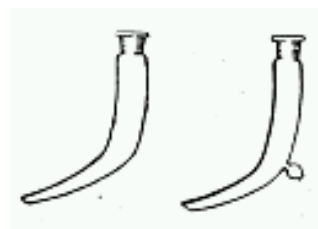
Ống thủy tinh : Có nhiều loại khác nhau về đường kính, thẳng hay uốn cong với góc độ khác nhau, dùng để nối các bộ phận của hệ thống phản ứng qua ống cao su.

Ống cao su và ống polietylen: Dùng để nối các bộ phận của máy phản ứng hay dẫn khí và hơi đi vào bình phản ứng. Bơm chân không dùng ống

cao su dày. Ống cao su dễ bị phá hủy của các khí như Cl_2 , SO_2 , HCl , NH_3 , nên tốt hơn là dùng ống thủy tinh nối liền với nhau bằng đoạn ống cao su ngắn hay dùng ống polietilen. Ống polietylen bền với dung môi nhưng dễ mềm hóa khi đun nóng nên chỉ dùng ở nhiệt độ thường.

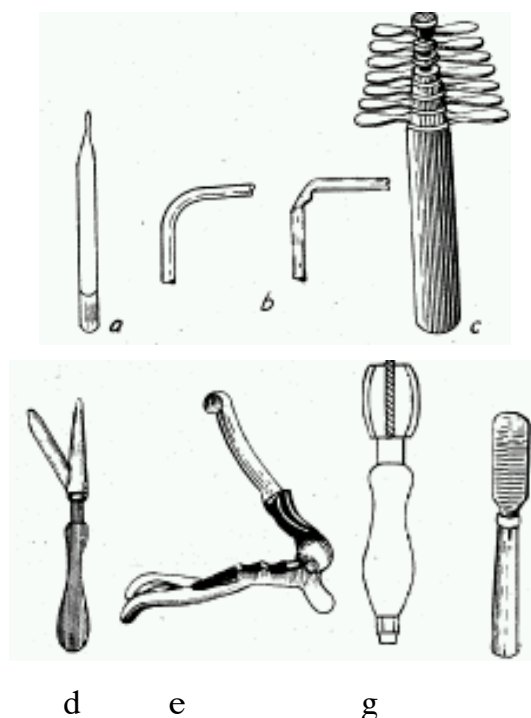


Hình 9- Các ống canxiclorua đơn giản a) và hình chữ U b)



Hình 10 - Các loại ống nối

Khi nối ống cao su vào ống thủy tinh, phải bôi ống cao su bằng nước hay glixerin cho ống cao su vào từ một bên rồi xoay vào dần.



Hình 11- Ống mao quản a), ống thủy tinh uốn cong b), khoan đồng c) dao dũa khoan d), máy ép nút e), dao cắt thủy tinh g)

Các loại nút : Thường dùng nút cao su hay nút bấc có các cỡ khác nhau. Khi muốn dùng bấc có đường kính thích hợp thì dùng máy ép nút, còn nút

cao su thì mài. Khi cho nút cao su vào ống thủy tinh, ống sinh hàn, nhiệt kế, phễu nhỏ giọt, cần bôi glycerin vào đầu ống (không dùng mỡ hay vazơlin), dùng tay giữ gần chỗ cho nút vào, không ấn mạnh mà xoay dần vào, lau sạch glycerin còn lại bên ngoài.

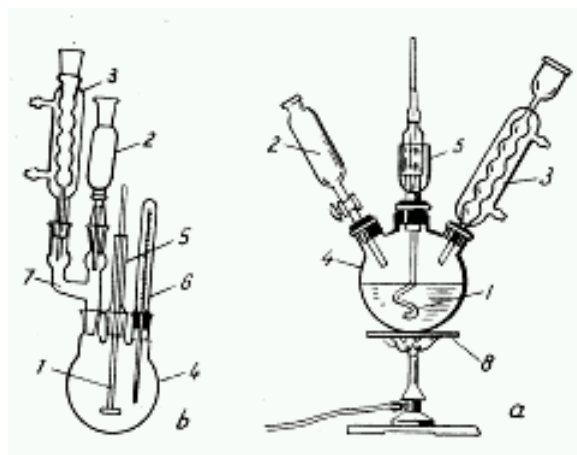
Hiện nay người ta dùng dụng cụ nhám chuẩn để thay nút. Khi dùng đồ nhám, phải chú ý bôi mỡ dùng cho chân không vào chỗ nhám của nút rồi mới lắp máy, nhất là khi làm ở nhiệt độ cao.

Cách lắp dụng cụ phản ứng : Khi thực hiện một phản ứng tổng hợp, trước hết phải chọn dụng cụ thích hợp với lượng hóa chất dùng và quá trình phản ứng để lắp máy phản ứng. Phải chuẩn bị từng bộ phận riêng cho vừa bình, vừa nút, sau đó mới lắp thành máy hoàn chỉnh.

Lắp máy theo thứ tự từ dưới lên trên. Lắp máy vào giá bằng cặp hai, ba, hay bốn ngón tùy theo hình dáng bình nhưng các cặp nhất thiết phải có đệm bằng nhung hay cao su, cặp vào giữa cổ bình gần chỗ lắp nút và không quá chặt. Hệ phản ứng ở về phía đế giá, quay về người làm việc.

Đũa khuấy, cột cất phân đoạn phải lắp ở vị trí thẳng đứng, còn ống sinh hàn và phễu nhỏ giọt có thể lắp ở thế thẳng đứng hay hơi nghiêng tùy cấu tạo của bình phản ứng.

Lắp máy xong, kiểm tra lại độ ngay ngắn và độ kín của hệ, chú ý xem hệ có chỗ thông với khí quyển không, để tránh tăng áp suất trong hệ khi đun nóng hay do khí tách ra khi phản ứng. Sau đó mới cho hóa chất vào để thực hiện phản ứng.



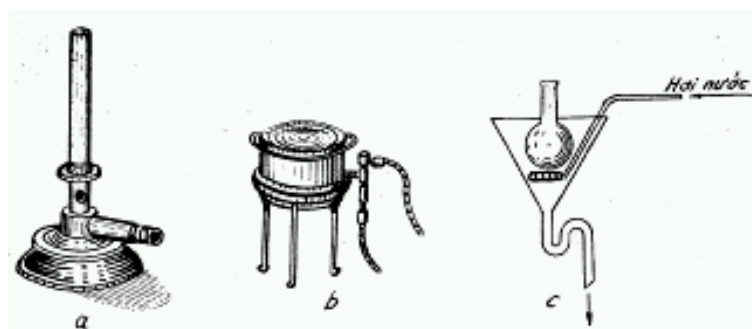
Hình 12 - Hệ thống dụng cụ phản ứng dùng cho tổng hợp hữu cơ hệ thường a), hệ nhám b).

1. đũa khuấy, 2. phễu nhỏ giọt, 3. ống sinh hàn, 4. bình cầu 3 cổ, 5. ống nối lắp đũa khuấy, 6. nhiệt kế, 7. ống nối hai nhánh, 8. vòng sắt đỡ bình.

VI. Thiết bị đun nóng và làm lạnh

Trong phòng thí nghiệm thường dùng đèn cồn, đèn khí, đèn dầu, hơi nước nóng, các dụng cụ điện như bếp điện, lò điện, bếp cách chất lỏng. Ngoài ra còn dùng đèn hồng ngoại.

Đèn cồn, đèn dầu, đèn khí hay bếp điện trần dùng để cô hay cho bay hơi nước không dùng để đun nóng chất lỏng dễ bay hơi hay dễ cháy, không đun nóng chất đã có một lượng kết tủa trong bình.



Hình 13 - Đèn khí a), bếp cách thủy b), bếp hơi c)

Khi muốn giữ nhiệt độ ổn định thì dùng bếp cách chất lỏng : ở nhiệt độ thấp hơn 100°C , dùng bếp cách thủy ; ở nhiệt độ cao hơn dùng bếp cách cát, cách dầu ; đến 200°C - bếp cách parafin hay glixerin ; đến 220°C - bếp cách dầu ; $250 - 300^{\circ}\text{C}$ - bếp cách acid sunfuric (chỉ dùng khi xác định nhiệt độ nóng chảy) ; 325°C - bếp hỗn hợp $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ với tỷ lệ 3 : 2 ; đến $400 - 500^{\circ}\text{C}$ - bếp hỗn hợp muối natri nitrat (48,7%), kali nitrat (51,3%) đến 600°C bếp hợp kim - hợp kim Vut (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd).

Muốn đun ở nhiệt độ cố định thì dùng hơi của chất lỏng có nhiệt độ sôi ổn định.

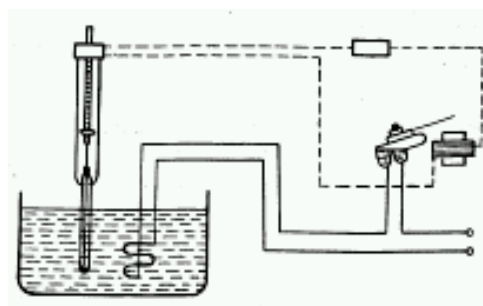
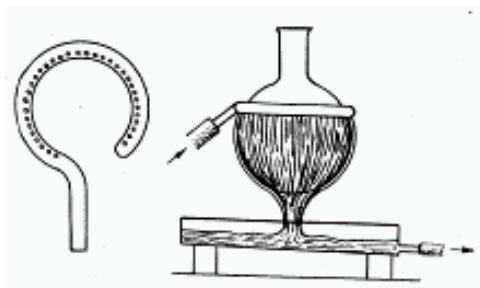
Phương pháp làm lạnh rẻ tiền nhất là dùng nước lạnh ở nhiệt độ $5 - 30^{\circ}\text{C}$ bằng cách nhúng bình vào chậu nước lạnh hay cho dòng nước tưới ngoài thành bình. Khi làm lạnh một dung dịch nóng, phải làm lạnh từ từ bằng cách pha dần nước lạnh vào nước nóng đồng thời lắc và khuấy.

Muốn làm lạnh sâu hơn, người ta đặt bình trong hỗn hợp sinh hàn tùy theo nhiệt độ cần dùng. Thường dùng hỗn hợp sinh hàn của nước đá với muối vô cơ. Chẳng hạn với muối NaCl (33% so với nước đá) có giới hạn nhiệt độ

$-21,5^{\circ}\text{C}$; KCl (30%) cho -11°C ; NH_4Cl (25%) cho -15°C v.v...

Muốn làm lạnh sâu hơn nữa dùng hỗn hợp nước đá khô với các chất lỏng như với ete cho nhiệt độ -98°C ; etanol cho -75°C ; axeton cho -86°C ; etylenglicol cho -15°C Muốn điều hòa nhiệt độ thấp của bình phản ứng, dùng ống vòng có nhiều lỗ nhỏ cho nước tưới lên bình phản ứng hoặc có thể dùng ống thủy tinh uốn cong hay xoắn đặt trong bình phản ứng rồi cho nước lạnh đi qua.

Khi đun nóng bằng bếp cách chất lỏng, muốn giữ nhiệt độ cố định trong suốt thời gian phản ứng, dùng nhiệt kế tự ngắt tiếp xúc nối với rơle. Nhiệt kế tự ngắt cắm trong bếp cách chất lỏng.



Hình 14- Vòng ống làm lạnh

Hình 15 - Nhiệt kế tự ngắt tiếp xúc và rơle

VII. Thiết bị khuấy

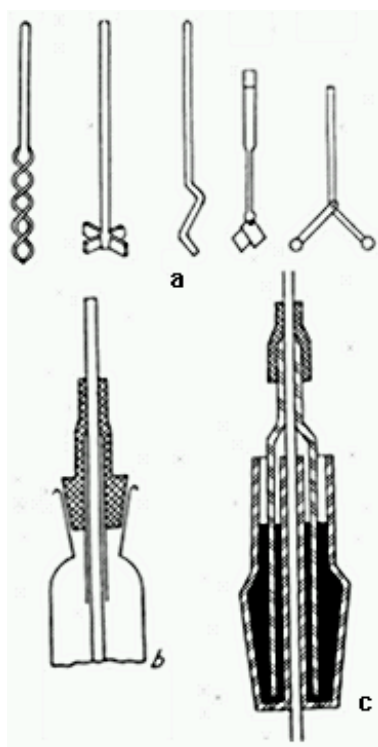
Trong phòng thí nghiệm, để thu được hỗn hợp đồng nhất của các chất rắn, người ta dùng phương pháp trộn, còn các chất lỏng dùng phương pháp lắc hay khuấy.

Lắc dùng trong trường hợp không cần đun nóng hay làm lạnh, không cần cho thêm tác nhân phản ứng và khi phản ứng không tách ra sản phẩm khí. Đơn giản là lắc bằng tay.

Khi tiến hành phản ứng trong các bình lớn, trong thời gian lâu, với lượng hóa chất lớn và nhất là trong các hệ dị thể, người ta dùng phương pháp khuấy để làm tăng sự tiếp xúc giữa các tương và làm dễ dàng cho sự khuếch tán. Thực ra, ngay trong hệ đồng thể người ta cũng khuấy để tăng sự khuếch tán chất pha loãng và tăng sự tiếp xúc của hỗn hợp với bề mặt lạnh hay nóng để điều hòa nhiệt độ trong hệ.

Hệ khuấy gồm có đĩa khuấy và máy khuấy. Trong phòng thí nghiệm thường dùng đĩa khuấy thủy tinh hay kim loại khác nhau phụ thuộc vào thể tích bình phản ứng, chiều rộng của cổ bình và yêu cầu cụ thể của phản ứng.

Với bình cổ rộng, dùng loại bơi chèo hay xoắn hiệu dụng hơn ; với cổ bình hẹp, dùng đĩa có hai bản thủy tinh mà khi khuấy sẽ duỗi ra nhờ lực ly tâm.



Hình 16 - Các loại đũa khuấy a), cách lắp đũa khuấy qua ống cao su b), và ống nối thủy ngân c).

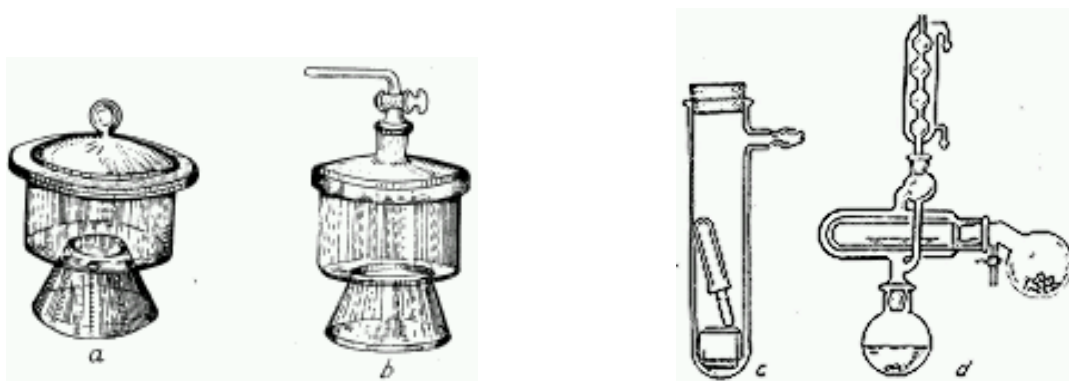
Đũa khuấy lắp ở vị trí thẳng đứng, nối với mô-tơ máy khuấy, lắp vào cổ bình qua ống cao su trùm qua ống nối thủy tinh cắm sâu vào nút cao su. Nếu phản ứng có chất dễ bay hơi hay dễ cháy thoát ra thì lắp đũa khuấy qua ống nối chứa thủy ngân hay glycerin. Nếu phản ứng thực hiện trong hệ kín hay khi chưng cất chân không thì dùng máy khuấy từ.

VIII. Thiết bị làm khô và chất làm khô

Quá trình loại chất phụ là chất lỏng, thường là nước và dung môi hữu cơ, ra khỏi chất nghiên cứu là quá trình làm khô. Chất nghiên cứu có thể là chất rắn, khí, lỏng hay hỗn hợp.

Làm khô chất rắn : quá trình làm khô chất rắn, dựa trên sự bay hơi nước hoặc dung môi ở nhiệt độ thường, khi đun nóng hay ở nhiệt độ thấp trong chân không.

Các chất rắn không hao nước, dễ bị phân hủy bởi nhiệt thì làm khô trong không khí, thường trên giấy lọc hay trên phễu xốp có dòng không khí đi qua. Sự bay hơi xảy ra cho tới khi đạt được cân bằng của áp suất hơi nước và hàm lượng nước trong chất rắn.



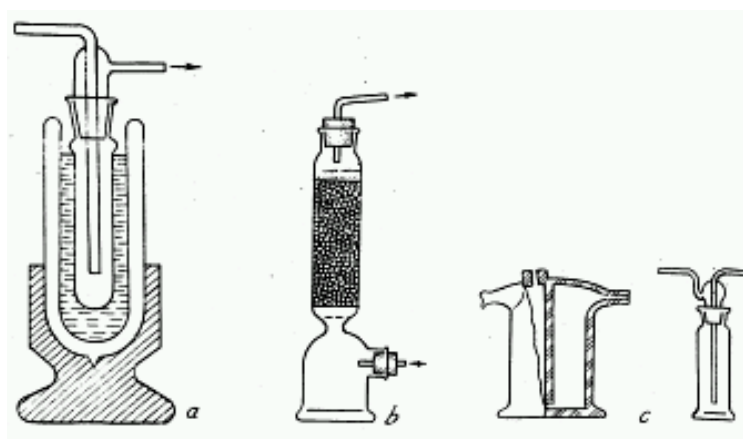
Hình 17-Bình làm khô a), bình làm khô chân không b),
thiết bị làm khô đơn giản c), máy làm khô d).

Các chất bền với nhiệt, không bay hơi ở nhiệt độ thường, có thể làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ thích hợp cho từng chất.

Các chất háo nước dễ bị rửa trong không khí thường được làm khô trong bình hay chuông làm khô có chứa các chất hút nước mạnh như CaCl_2 , CaO , NaOH , P_2O_5 , H_2SO_4 đặc, phụ thuộc vào tính chất hóa học của chất. Để tăng tốc độ bay hơi, có thể dùng bình làm khô chân không hay tủ sấy chân không. Khi làm khô một lượng nhỏ chất, dùng thiết bị chân không đơn giản hoặc máy làm khô bằng hơi chất lỏng.

Ngoài ra có thể làm khô bằng bức xạ hồng ngoại có chiều dài sóng từ 10.000 đến 30.000 Å

Làm khô chất khí : Các chất khí thường được làm khô bằng cách cho khí đi qua cột hấp thụ chứa chất làm khô (CaCl_2 , CaO , P_2O_5), thường trộn với sợi amiăng hay thủy tinh, gọi là cột làm khô ; hoặc cho đi qua bình chứa acid sunfuric đặc gọi là bình rửa khí, hoặc cho đi qua ống nhúng trong bình làm lạnh chứa nước đá khô với axeton hay nitơ lỏng, gọi là bình đông lạnh.



Hình 18 - Bình đông lạnh a), cột làm khô b), bình rửa khí c)

Làm khô chất lỏng : Quá trình làm khô chất lỏng dùng để tinh chế dung môi khan hoặc loại nước trước khi chưng cất. Thường lắc chất lỏng với chất làm khô. Chất làm khô là chất rắn có khả năng hút nước cao nhưng không có tác dụng hóa học với chất hữu cơ ; không có tác dụng xúc tác cho các quá trình oxy hóa, trùng hợp hay ngưng tụ ; không hòa tan nhiều hợp chất hữu cơ; có tác dụng làm khô nhanh, rẻ và sẵn có.

Trong phòng thí nghiệm hữu cơ thường dùng những chất làm khô thông dụng sau :

-Chất làm khô háo nước tạo thành hidrat : Đó là những muối khan hay các hydrat thấp chuyển thành hydrat cao.

-Canxi clorua khan là chất làm khô rẻ, sẵn có, dễ điều chế, có khả năng làm khô cao, tạo hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ở 50°C nhưng làm khô chậm. Dùng làm khô hydratcacbon no và chưa no, xeton, ete, không dùng ancol, phenol, amin, acid và dẫn xuất, aminoacid. CaCl_2 có chứa chất phụ là $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

-Magie sunfat khan là chất làm khô trung bình, tạo hidrat $\text{MgSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, trở về hóa học nên có thể dùng để làm khô những chất không làm khô được bằng CaCl_2 .

-Natri sunfat là chất làm khô trung bình, rẻ, tạo hydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ở 32°C nhưng làm khô chậm, không đến cùng, nên không thuận lợi để làm khô benzen, toluen, dùng làm khô các dung môi phân cực và chất không bền trong axit.

-Đồng sunfat tạo hydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, làm khô tốt hơn Na_2SO_4 . Sự thay đổi màu từ không màu thành xanh chứng tỏ có sự hấp thụ nước nên dùng để phát hiện nước trong phân tích định tính.

-Kali cacbonat khan là chất làm khô điều hòa, tạo hidrat $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dùng làm khô xeton, nitrin, este.

-Axit sunfuric dùng làm khô các chất khí, chất rắn hay lỏng trong bình làm khô, làm khô brom, etylbromua. Acid sunfuric bị giảm tác dụng khi hấp thụ nước, acid 95% giảm tác dụng đến 100 lần so với acid đặc, nên thường cho thêm một lượng BaSO_4 (0,18 g cho 1 lít acid) khi BaSO_4 tách ra thành kết tủa chứng tỏ tác nhân hết tác dụng.

-Kiềm rắn dùng làm khô amoniac, amin, ete, hidrocacbon. KOH có tác dụng cao hơn NaOH nhất là ở trạng thái nóng chảy.

-Chất làm khô có phản ứng hóa học với nước là các oxyt kim loại hay phi kim loại, các kim loại và hợp chất của chúng. Điều kiện cần thiết là phản ứng với nước xảy ra nhanh và hoàn toàn.

-Phosphor pentoxit P_2O_5 là chất làm khô nhanh và hiệu dụng, dùng làm khô trong bình làm khô, làm khô hydratcacbon, dẫn xuất halogen, nitrin, không làm khô trong bình chân không. Khi làm khô chất khí, phải trộn với silicagel.

-Canxi oxyt và bari oxyt tạo thành hidrat bền không tan trong rượu etylic làm khô ancol, hydratcacbon, ete, kiềm và các chất khí trung tính. Trong phòng thí nghiệm còn dùng hỗn hợp vôi tôi xút để làm khô các chất trên nhưng không dùng cho andehyt và xeton.

-Kim loại kiềm K,Na,Ca thường dùng làm khô hidro cacbon loại parafin, xycloparafin, ete đã được loại nước trước bằng một chất làm khô khác chỉ còn vết nước.

-Chất làm khô liên kết với nước bằng lực hấp phụ các chất này là những chất rắn, có bề mặt liên kết lớn với nước bằng lực hấp phụ vật lý, dễ điều chế, dễ tái sinh, trở hóa học với chất được làm khô.

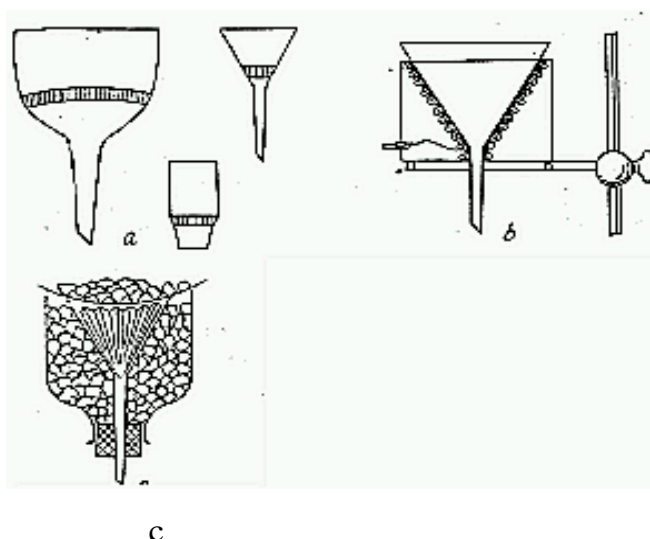
Chất dùng phổ biến là silicagel, hấp phụ nước được đến 20 - 30% khối lượng, dùng trong bình làm khô. Silicagel thị trường có màu xanh, khi hấp phụ nước có màu hồng.

Zeolit là nhôm silicat kết tinh xếp, có 4 loại A, X, Y, M khác nhau về cấu trúc, làm khô hiệu dụng, có thể giảm hàm lượng nước đến 0,01%.

IX. Thiết bị lọc

Lọc là quá trình tách chất rắn ra khỏi chất lỏng. Ở áp suất thường, thường lọc bằng giấy lọc trên phễu thủy tinh. Khi lọc các axit hay kiềm, các anhydrit, chất oxyhóa và các chất phá hủy giấy lọc, dùng phễu lọc xếp với các cỡ khác nhau.

Khi lọc các chất lỏng có độ nhớt cao hay dung dịch nóng, người ta dùng phễu lọc nóng bằng nước nóng hay điện. Ngược lại, khi lọc chất có nhiệt độ nóng chảy thấp hay chất lỏng có điểm sôi thấp, dùng phễu lọc lạnh.

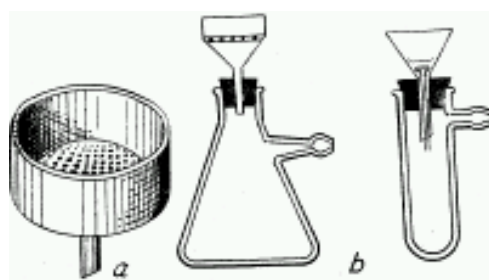


Hình 19- Phễu lọc xộp a), phễu lọc nóng b), phễu lọc lạnh c).

Trong phòng thí nghiệm hữu cơ, để lọc nhanh, người ta lọc dưới áp suất thấp bằng cách giảm áp suất trong bình lọc.

Dụng cụ để lọc chân không là phễu lọc sứ (phễu Buchner) lắp vào bình Bunsen là bình hứng. Bình hứng nối với bơm hút chân không (bơm dòng nước hay bơm dầu) qua bình bảo hiểm.

Khi lọc, lắp dụng cụ cho kín, cắt giấy lọc cho vừa phễu, tẩm ướt giấy lọc bằng nước hay dung môi, mở bơm chân không cho giấy lọc bị hút chặt vào lòng phễu rồi từ từ đổ dung dịch vào phễu sao cho chất rắn phủ kín đều mặt giấy lọc, tránh không để chất rắn trên giấy lọc bị nứt nẻ ra. Nếu có vết nứt nẻ thì dùng nút thủy tinh ép lại.



Hình 20 Phễu lọc sứ a), và hệ lọc dưới áp suất thấp b).

Khi lọc một lượng nhỏ chất, dùng ống nghiệm nhánh thay cho bình Bunsen. Khi lọc chất dễ bay hơi, dùng bơm dòng nước.

Phần II. CÁC PHẢN ỨNG TỔNG HỢP HỮU CƠ

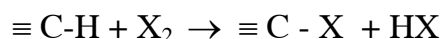
I. PHẢN ỨNG HALOGEN HÓA

Phản ứng halogen hóa là quá trình gắn nguyên tử halogen X(F, Cl, Br, I) vào phân tử hợp chất hữu cơ bằng phản ứng thế hoặc cộng. Quan trọng nhất là quá trình gắn halogen vào nguyên tử cacbon tạo thành liên kết C-X bằng phản ứng halogen hóa trực tiếp.

Các tác nhân halogen hóa thường dùng là halogen tự do (F₂, Cl₂ trong dung môi hay thể khí; Br₂ ở dạng lỏng, I₂ dạng rắn), hidro halogenua HX (HF ở trạng thái khí; HCl, HBr, HI ở dạng hỗn hợp đẳng phí với nước tương ứng là 38%, 47,5%, 57%), phosphor halogenua PX₅ (PCl₅, PBr₅), PX₃ (PCl₃, PBr₃, PI₃); SOCl₂; SO₂Cl₂; N-bromsuccinimit và N-bromphthalimit.

1. Phản ứng thế trực tiếp hidro bằng halogen

Halogen hóa trực tiếp hidro của hidrocacbon và dẫn xuất được thực hiện bằng halogen tự do.



Phản ứng halogen hóa ankan khi có chiếu sáng xảy ra theo cơ chế gốc S_R tạo ra nhiều sản phẩm thế (mono, di, tri,... halogen) và hỗn hợp các đồng phân khác nhau. Quá trình phân tích các sản phẩm đó gặp nhiều khó khăn vì nhiệt độ sôi của chúng rất gần nhau nên phản ứng có ý nghĩa trong công nghiệp mà ít thuận lợi trong phòng thí nghiệm.

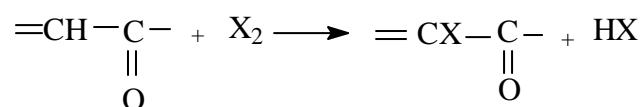
Flo hóa trực tiếp hợp chất hữu cơ bị hạn chế vì phản ứng quá mạnh, dễ nổ, kèm theo các khí HF, CF₄ tách ra và các sản phẩm phân hủy khác do năng lượng phản ứng lớn. Clo cũng phản ứng mạnh, Brom phản ứng chọn lọc hơn (chủ yếu vào cacbon bậc ba), còn Iod phản ứng thuận nghịch



nên thường thêm chất oxy hóa, chẳng hạn HIO₃, để khử HI.

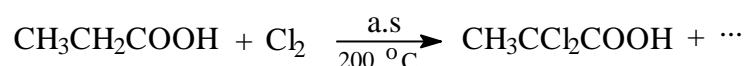
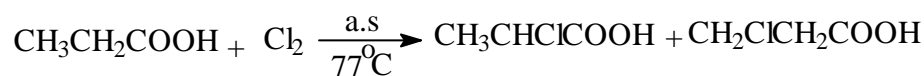
Phản ứng thuận lợi khi trong phân tử hữu cơ hay dẫn xuất có hidro linh động do ảnh hưởng của những nhóm hút điện tử trong phân tử (-CO, -COOH,...)

Andehyt và xeton phản ứng với halogen cho dẫn xuất thế α-

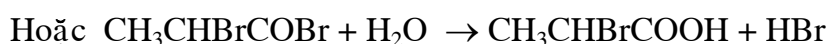
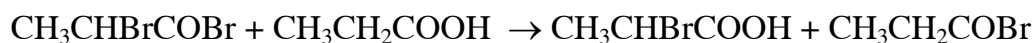
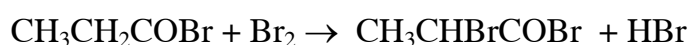
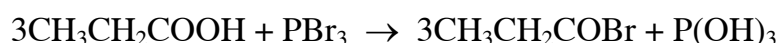
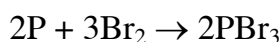


Phụ thuộc vào điều kiện phản ứng, phản ứng trên có thể tạo thành dẫn xuất di, tri... Muốn điều chế chỉ dẫn xuất một lần thế, dùng phức dibromdioxan, SO_2Cl_2 , bromsuccinimit hay bromphthalimit.

Khi clo hóa hay brom hóa acid béo có ánh sáng tạo thành acid thế α , β , γ . Sản phẩm một hay nhiều lần thế cũng phụ thuộc điều kiện phản ứng



Phương pháp điều chế là tác dụng halogen với hiện diện phosphor đỏ (tỉ lệ theo phương trình phản ứng)



Với các đồng đẳng của benzen, khi có ánh sáng và đun nóng, phản ứng xảy ra ở nhánh theo cơ chế gốc S_R như ở ankan



Khi có peoxyt, phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn ($70 - 90^\circ C$).

Với benzen, đồng đẳng và dẫn xuất, khi có xúc tác axit Lewis như $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeBr_3$, xảy ra phản ứng thế electrofin S_E vào nhân benzen.

Vai trò của xúc tác là làm phân cực hóa phân tử halogen, dễ dàng tạo thành tác nhân halogen hóa - cation halogen.

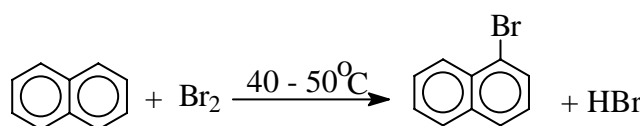


Phản ứng thế hidro bằng iod cũng xảy ra phản ứng thuận nghịch.

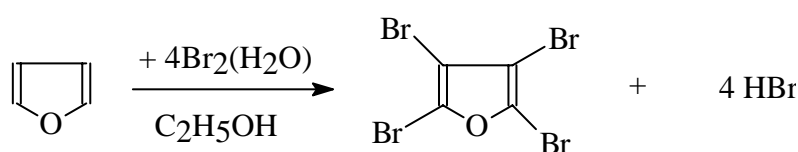


nên phải thêm chất oxy hóa (như acid nitric, thủy ngân oxyt) phân hủy HI, nhưng tốt nhất là điều chế dẫn xuất iod từ anilin qua hợp chất diazoni.

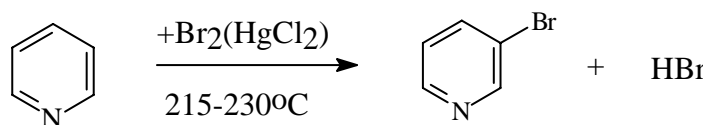
Naphtalen halogen hóa dễ hơn benzen



Các hợp chất dị vòng năm cạnh một dị tố (furan, pirol, tiopen) bị halogen hóa dễ dàng, nhất là pirol. Furan ngay khi tác dụng với nước brom trong rượu etylic, cho sản phẩm thế tetrabrom

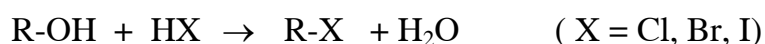


Piridin phản ứng với halogen khó khăn hơn benzen và cho sản phẩm thế β .



2. Thế nhóm hydroxyl của ancol bằng halogen

Hydrohalogenua phản ứng với ancol tạo thành dẫn xuất halogen theo cơ chế thế Nucleophil S_N .

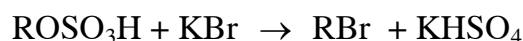
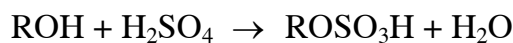


Khả năng phản ứng giảm theo thứ tự : $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$.



Phản ứng trên là phản ứng thuận nghịch. Muốn thu được hiệu suất cao, phải tăng nồng độ của một trong các cấu tử hoặc tách sản phẩm hay nước ra khỏi phản ứng. Thường tách nước bằng H_2SO_4 đặc, dư hay chưng cất đẳng phí.

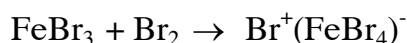
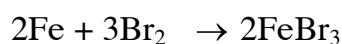
Có thể dùng H_2SO_4 với muối KBr khi đun nóng



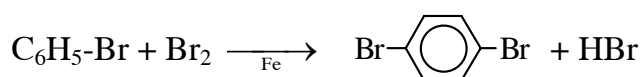
THÍ NGHIỆM 1

ĐIỀU CHẾ BROMBENZEN

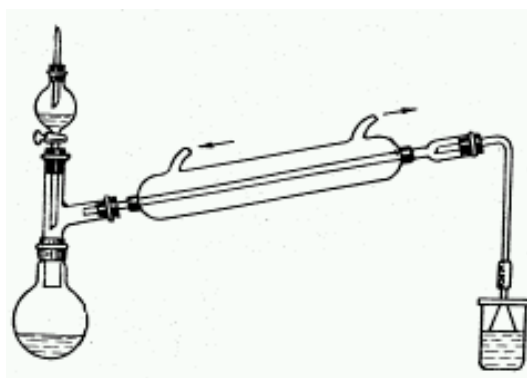
Phản ứng chính



Phản ứng phụ

**Hóa chất**

Benzen khan 20 ml hay 17,6 g (0,22 mol), brom 10ml (0.195 mol), bột sắt hay vỏ bào sắt 0,5g, CaCl₂ khan, dung dịch NaOH 10%.



Hình 21 - Dụng cụ điều chế brombenzen

Cách tiến hành

Cho 0,5g vỏ bào sắt sạch, 20 ml benzen đã được làm khô trước bằng CaCl₂ vào bình cầu cỡ 250 ml. Lắp ống nối có nhánh rồi lắp phễu nhỏ giọt vào cổ đứng, ống sinh hàn vào cổ nhánh (h.21). Đầu ống sinh hàn được lắp ống thủy tinh để dẫn khí ra ngoài hấp thụ vào dung dịch kiềm nên đầu ống thủy tinh nối với phễu lọc phải để cách mặt dung dịch trong chậu thủy tinh khoảng 1-2 cm⁽¹⁾.

Sau đó từ phễu nhỏ giọt chứa 10 ml brom⁽²⁾ cho từ từ vào bình phản ứng đồng thời lắc. Nếu dụng cụ và hóa chất đều khô thì phản ứng xảy ra ngay

nhưng thường xảy ra chậm, do đó không nên cho quá nhiều brom mà phải đợi một lúc, nếu thấy phản ứng không xảy ra thì đun nóng nhẹ trên nồi cách thủy. Khi có khí HBr bắt đầu tách ra mới cho tiếp brom với tốc độ sao cho phản ứng xảy ra điều hòa ⁽³⁾.

Sau khi cho hết Brom, đun nóng bình trên nồi cách thủy và tăng nhiệt độ từ 15- 20°C lên 60-70°C cho đến khi hết hơi brom trên chất lỏng (khoảng 20 phút). Chuyển chất lỏng thu được vào phễu chiết, rửa bằng nước, dung dịch NaOH 10% rồi bằng nước, tách lấy brombenzen ⁽⁴⁾ ra khỏi nước vào bình khô rồi làm khô bằng CaCl₂.

Chưng cất lấy Brombenzen trong bình Wurtz bằng ống sinh hàn không khí ở nhiệt độ 154 - 160 °C. Đổ phần còn lại sau khi cất ra bát sứ, làm lạnh sẽ thu được p- dibrombenzen, làm khô trên giấy lọc và kết tinh lại bằng rượu etylic.

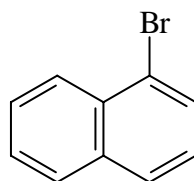
Hiệu suất 14g brombenzen (50% so với lý thuyết) và 0,5 - 1g p-dibrombenzen ⁽⁶⁾.

Ghi chú:

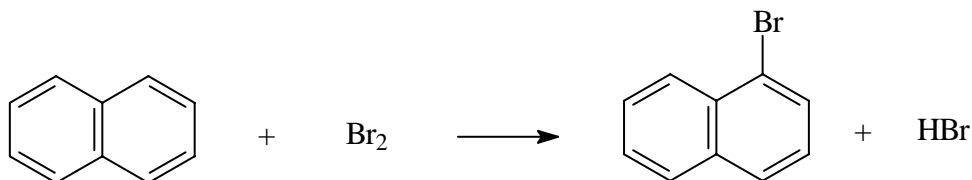
- 1) Nếu không có ống nối, có thể dùng bình cầu hai cổ.
- 2) Brom rất độc, lấy brom và thực hiện phản ứng trong tủ hút.
- 3) Cho chảy mạnh brom, sẽ làm tăng nhiệt độ và tăng sản phẩm dibrombenzen
- 4) Sau phản ứng, có thể dùng phương pháp cất lôi cuốn hơi nước lấy brombenzen cho tới khi thấy xuất hiện tinh thể p-dibrombenzen thì thay bình hứng thu lấy p-dibrombenzen, rồi tinh chế như trên.
- 5) Nếu thấy dung dịch đục, lắp ống sinh hàn hồi lưu, đun nóng trên cách thủy ở 60-70°C cho tới khi chất lỏng trong suốt.
- 6) Brombenzen là chất lỏng nặng, có mùi giống benzen, ít tan trong nước, tan tốt trong rượu etylic, etc... ; $t_s = 134,2^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1,195$; $n_D^{20} = 1,5602$.
p-dibrombenzen là tinh thể không màu, tan trong rượu etylic, etc, tan ít trong nước. $t_{nc} = 80^\circ\text{C}$.

THÍ NGHIỆM 2

ĐIỀU CHẾ 1- BROMNAPHTALEN



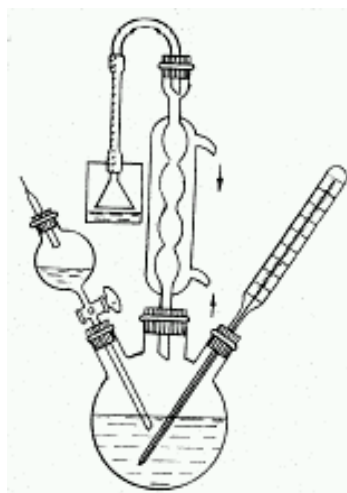
Phản ứng chính



Hóa chất

Naphtalen 12,8 gam(0.1 mol), Brom 5ml hay 15,6 gam(0.098 mol), rượu etylic, CaCl_2 .

Cách tiến hành



Hình 22- Dụng cụ điều chế 1-bromnaphtalen

Cho 12,8 gam naphtalen đã nghiền nhỏ và 20 ml nước⁽¹⁾ vào bình cầu ba cổ, lắp ống sinh hàn hồi lưu có ống dẫn khí HBr đi ra hấp thụ trên dung dịch kiềm, lắp nhiệt kế tới đáy bình và phễu nhỏ giọt⁽²⁾. Đun nóng bình trên bếp cách thủy ở 40°C, lắc mạnh bình, cho từng giọt brom từ phễu nhỏ giọt vào bình sao cho nhiệt độ hỗn hợp không cao quá 50°C. Sau khi cho hết brom, đun tiếp cho đến khi mất màu brom, thỉnh thoảng lắc bình. Tách lớp dầu ở dưới ra bằng phễu chiết, chuyển qua bộ phận lôi cuốn hơi nước để loại

naphtalen chưa tham gia phản ứng. Một lượng nhỏ bromnaphtalen tách ra với hơi nước được cho trở lại bình.

Làm lạnh bình, tách lớp dầu nặng, làm khô bằng CaCl_2 khan. chưng cất bằng bình Claisen trong chân không ở $132\text{-}135^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$ (cũng có thể chưng cất ở áp suất thường, nhưng bị phân tích một phần sản phẩm). Phần còn lại sau khi chưng cất là 1,4-dibromnaphtalen được tinh chế lại bằng rượu etylic.

Hiệu suất 1-bromnaphtalen là 10 gam (48% so với lý thuyết) còn 1,4-dibromnaphtalen là 0,5 gam⁽³⁾.

Ghi chú :

1) Nếu dùng dung dịch rượu etylic thay cho nước thì thu được cả alkyl bromua. Đây là phương pháp vừa điều chế alkyl bromua và bromnaphtalen.

2) Phễu nhỏ giọt có ống mao quản vuốt nhọn thay cho nút để tránh brom bắn ra ngoài khi lắc, và phải cắm sâu vào hỗn hợp.

3) 1-bromnaphtalen là chất lỏng vàng nhạt có mùi đặc trưng, không tan trong nước, tan trong rượu etylic, etc,

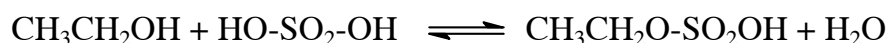
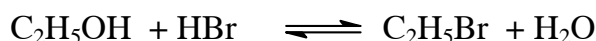
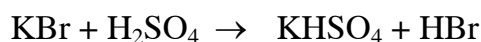
$$t_s^\circ = 261,2^\circ\text{C}, t_{nc}^\circ = 6,1^\circ\text{C}, d_4^{20} = 1,4883, n_D^{20} = 1,658$$

THÍ NGHIỆM 3

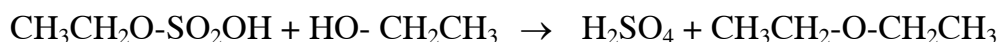
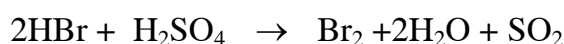
ĐIỀU CHẾ ETYL BROMUA



Phản ứng chính



Phản ứng phụ



Hóa chất

ancol etil 95%, 28 ml (0.5 mol)

Kali bromua 30g (0.25 mol)

Acid sulphuric (d = 1.84) 33 ml (0.6 mol)

Dụng cụ

Bình đáy tròn (100 ml và 300 ml)	2
Bình tam giác (200 ml)	1
Phễu chiết	1
Phễu nhỏ giọt	1
Ống ngưng tụ Liebig	1
Cột cát phân đoạn	1
Nhiệt kế	1
Ống nối cong	1

Cách tiến hành

Trong bình phản ứng 300 ml, cho vào 28 ml etanol và 20 ml nước lạnh (nước được cho vào để làm giảm sự tạo thành etil ete, giảm sự thoát HBr do bay hơi và làm loãng H_2SO_4 để ngăn cản sự tạo thành Br_2).

Vừa khuấy liên tục hỗn hợp phản ứng và làm lạnh bình phản ứng dưới vòi nước, cho cẩn thận vào bình phản ứng 33ml H_2SO_4 và 30g KBr tán nhỏ. Sau đó phản ứng được đun cách cát và sản phẩm bromua etil tạo thành được chưng cất qua bình hứng (nếu hỗn hợp phản ứng sôi mạnh ngưng đun một thời gian ngắn). Phản ứng kéo dài cho đến khi không còn giọt dầu etil bromua nào được tạo thành qua ống ngưng tụ.

Sau khi phản ứng kết thúc đổ chất lỏng trong bình hứng vào phễu chiết và tách lớp etyl bromua ở dưới cho vào bình tam giác 250ml đặt trong chậu nước đá. Tiếp tục cho vào bình tam giác qua phễu nhỏ giọt từng giọt acid sulphuric đồng thời lắc nhẹ cho đến khi chất lỏng tách ra làm 2 lớp. Acid sulphuric tách sản phẩm phụ dietyl ete khỏi bromua etil đồng thời làm khô bromua etyl.

Dùng phễu chiết, chiết lấy lớp bromua etyl ở phía trên rồi chưng cất cách thủy, trong bình 100ml (lắp ráp dụng cụ chưng cất giống như trên chỉ

thay bình 300ml bằng bình 100ml và thay bếp cát bằng bếp cách thủy) thu lấy bromua etyl ở 35-40°C. Hiệu suất 22g. Bromua etyl là một chất lỏng không màu có mùi ete, hòa tan tốt trong ancol và ete, ít tan trong nước, có những tính chất rất đặc trưng của một halogenua hidrocarbon bão hòa.

$$d_4^{20} = 1.4586, n_D^{20} = 1.4211$$

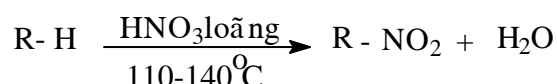
II. Phản ứng nitro hóa

Phản ứng nitro hóa là quá trình gắn nhóm nitro vào phân tử hữu cơ tạo thành liên kết C-N. Thường được thực hiện bằng phản ứng thế hidro bằng nhóm nitro, phản ứng cộng nhóm nitro vào liên kết bội hoặc bằng phản ứng thế các nhóm chức khác (halogen, sunfo...).

Tác nhân nitro hóa thường dùng là acid nitric với nồng độ từ 65 đến 100% (thường dùng acid 65% $d=1,4$ và acid khói 94% $d=1,5$); hỗn hợp acid nitric với acid sulfuric đặc gọi là hỗn hợp nitro hóa ; nitrat kim loại kiềm với acid sulfuric hoặc với acid acetic hay anhydric acetic, este của acid nitric.

1. Nitro hóa hidrocarbon loại parafin Hydrocarbon loại parafin không phản ứng với acid nitric ở nhiệt độ thường, ở nhiệt độ cao hơn 200°C xảy ra phản ứng oxy hóa tạo thành acid cacboxylic. Acid nitric loãng là nguồn cung cấp NO₂, một tác nhân nitro hóa thật sự.

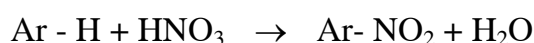
Phản ứng nitro hóa xảy ra theo sơ đồ sau :



Trong một số trường hợp người ta còn sử dụng nitrat bạc tác dụng với dẫn xuất halogen của dãy béo.

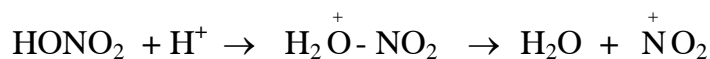
2- Nitro hóa hidrocarbon thơm

Nitro hóa hợp chất thơm là phản ứng thế electrophin điển hình S_E

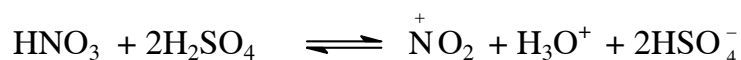


Phản ứng không thuận nghịch. Tác nhân thường dùng là hỗn hợp nitro hóa của acid nitric và sunfuric. Thành phần tỉ lệ phụ thuộc vào cấu tạo hợp chất bị nitro hóa. Thường dùng acid nitric đặc với acid sulfuric 95,6% hoặc

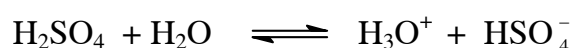
với oleum có nồng độ SO_3 cao hơn 10-20%. Tác nhân nitro hóa là cation nitroni NO_2^+ tạo thành từ acid nitric trong môi trường acid



với acid sunfuric đặc



Pha loãng hỗn hợp nitro hóa với nước, nồng độ của ion nitronium giảm do sự phân ly của acid sulfuric tạo thành hidrozonium và ion bisunfat

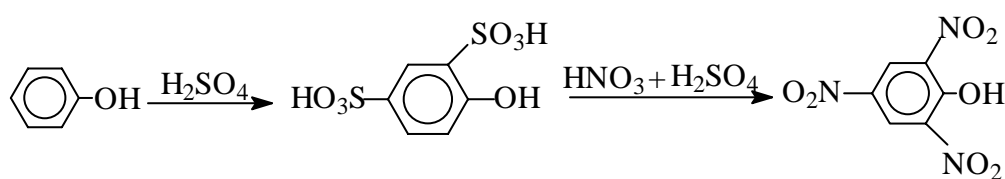


Phản ứng nitro hóa là phản ứng phát nhiệt, nên phải làm lạnh tốt phản ứng, chú ý tới tốc độ cho hỗn hợp nitro hóa vào phản ứng để thường giữ nhiệt độ ở 65-70°C.

Phản ứng thường xảy ra trên bề mặt hai tương nên phải khuấy mạnh.

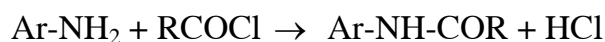
Với các đồng đẳng hay dẫn xuất của benzen, phản ứng nitro hóa xảy ra theo qui tắc thế, hướng nitro hóa và hiệu suất phản ứng phụ thuộc vào bản chất nhóm định hướng.

Muốn điều chế 2,4,6- trinitrophenol (acid picric), không thể dùng trực tiếp acid nitric đặc vì acid nitric oxi hóa phenol và cho hiệu suất thấp. Điều chế acid picric bằng hai giai đoạn : tác dụng phenol với acid sulfuric đặc tạo thành 2,4-phenoldisulfoacid bền với tác nhân oxi hóa, sau đó, tác dụng với hỗn hợp nitro hóa khi đun nóng, hai nhóm sulfo bị thế bằng nhóm nitro và đồng thời nhóm nitro thứ ba tham gia vào nhân

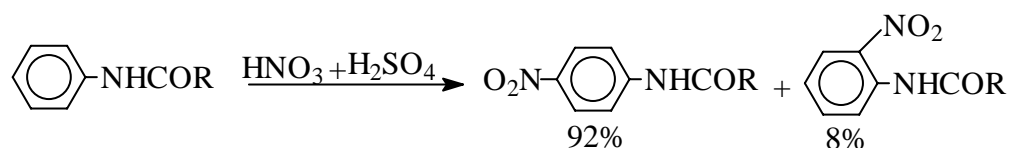


Cũng không dùng acid nitric hay hỗn hợp nitro hóa để điều chế dẫn xuất o- và p-nitroanilin, vì các amin thơm dễ bị oxy hóa và sản phẩm oxi hóa đó thường bị ngưng tụ thành nhựa.

Khi nitro hóa bằng hỗn hợp nitro hóa có dư acid sulfuric thu được m-nitroanilin vì amin tạo thành muối trong môi trường acid, nhóm amoni định hướng vào vị trí meta. Muốn điều chế o- và p-nitroanilin cần phải bảo vệ nhóm amin bằng phản ứng axyl hóa



Các amin đã axyl hóa dễ tác dụng với hỗn hợp nitro hóa ở nhiệt độ thấp 3-5°C

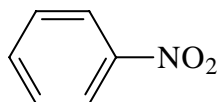


Thủy phân dẫn xuất nitroaxetanilit trong kiềm thu được nitroanilin.

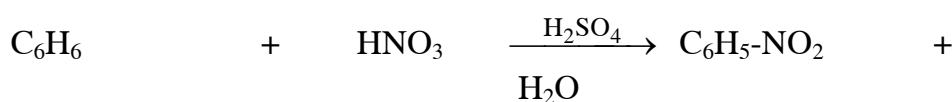
Nitrobenzen thu được bằng hỗn hợp nitro hóa ở 40-80°C, m-dinitrobenzen ở 75-80°C và acid đặc hơn, còn trinitrobenzen không thể thu trực tiếp từ benzen mà chỉ có thể thu được bằng nitro hóa tiếp m-dinitrobenzen bằng acid nitric khói và oleum ở 100°C - 110°C trong 5 ngày.

THÍ NGHIỆM 4

ĐIỀU CHẾ NITROBENZEN



Phản ứng chính



Hóa chất

Benzen 11,7 gam hay 13,5 ml (0,15 mol) ; axit nitric (d = 1,4) 21 gam hay 15 ml (0,21 mol) ; axit sunfuaric (d = 1,84) 35,9 gam hay 19,5 ml ; dung dịch natri cacbonat.

Cách tiến hành

Cho 19,5 ml axit sunfuaric vào bình cầu đáy tròn ⁽¹⁾ khoảng 200 ml, làm lạnh bình và lắc, sau đó cho thêm từ từ 15ml axit nitric đặc đồng thời lắc và

làm lạnh đến nhiệt độ phòng. Lắp ống sinh hàn hồi lưu, cho tiếp từng phần 1 - 2 ml của 13,5 ml benzen qua ống sinh hàn. Tốc độ cho benzen vào bình sao cho không có khí NO_2 bay ra và giữ nhiệt độ không quá 50°C ⁽²⁾, đồng thời lắc liên tục.

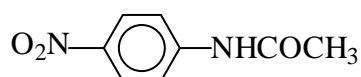
Sau khi cho hết benzen, tiếp tục đun nóng bình phản ứng trên bếp cách thủy trong 30-45 phút và tiếp tục lắc. Sau đó làm lạnh hỗn hợp phản ứng và đổ qua phễu chiết. Tách lấy lớp nitrobenzen ở trên. Rửa nitrobenzen bằng nước rồi bằng dung dịch natri cacbonat ⁽³⁾ cho tới khi ngừng tách ra khí CO_2 . Tách lấy nitrobenzen vào bình khô, làm khô bằng CaCl_2 ⁽⁴⁾. Chưng cất lấy nitrobenzen bằng bình Wurtz trên cách thủy để loại benzen rồi thu lấy nitrobenzen ở $207\text{-}211^\circ\text{C}$ bằng ngọn lửa đèn cồn ⁽⁵⁾. Hiệu suất 15 gam (80% so với lý thuyết).

Ghi chú

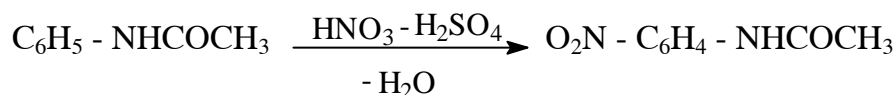
- 1) Tốt hơn là dùng bình cầu ba cổ, có lắp đũa khuấy, phễu nhỏ giọt.
- 2) Hỗn hợp là dị thể nên phải lắc hay khuấy mạnh để tạo nhũ tương bảo đảm sự tiếp xúc tốt giữa các tác nhân. Phải giữ 50°C vì ở nhiệt độ cao sẽ tăng sản phẩm dinitrobenzen.
- 3) Rửa nước để loại acid. Không nên lắc mạnh để đề phòng tạo nhũ tương bền, nếu tạo nhũ tương thì thêm vài giọt rượu etylic.
- 3) Nếu có lớp nước của calci clorua tan thì gạn lấy nitrobenzen và làm khô lại bằng CaCl_2 khan. Để xúc tiến quá trình làm khô, lắp ống sinh hàn không khí vào bình và đun nóng cách thủy trong 30 phút cho tới khi chất lỏng trong suốt.
- 4) Nitrobenzen là chất lỏng dầu, màu vàng nhạt, tan trong rượu etylic, benzen, etc, rất ít tan trong nước, $t_{nc} = 5,7^\circ\text{C}$, $t_s = 210,9^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,5526$.

THÍ NGHIỆM 5

ĐIỀU CHẾ p-NITROAXETANILIT



Phản ứng chính



Hóa chất

Axetanilit 13,5g (0,1 mol) ; acid nitric (d=1,4) 8ml ; acid sunfuric (d=1,84) 35ml.

Cách tiến hành

Cho 13,5g acetanilit nghiền nhỏ và 30 ml acid sulfuric vào cốc cỡ 500ml⁽¹⁾. Khuấy hỗn hợp cho tới khi thu được dung dịch trong suốt đồng thời làm lạnh cốc để cho nhiệt độ không cao hơn 25°C. Làm lạnh hỗn hợp bằng nước đá và muối đến 0-2°C⁽²⁾, thêm từ từ hỗn hợp nitro hóa của 8ml acid nitric đặc và 5ml acid sunfuric. Nhiệt độ trong suốt thời gian nitro hóa không quá 2-3°C.

Sau khi cho hết acid nitric, lấy cốc ra khỏi hỗn hợp sinh hàn và để yên trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng và thỉnh thoảng khuấy. Sau đó rót từng dòng hỗn hợp vào bình chứa nước có đá nghiền nhỏ (lượng nước và nước đá gấp 10 lần hỗn hợp). Sau 30 phút, lọc lấy kết tủa trên phễu Buchner, rửa bằng một lượng nhỏ nước lạnh trên giấy lọc để loại acid vô cơ.

Chuyển chất vào cốc chứa 40ml nước và thêm Na₂CO₃ cho đến phản ứng kiềm, đun đến sôi để thủy phân o-nitroacetanilit. Làm lạnh đến 50°C, kết tủa p-nitroacetanilit trên phễu Buchner, rửa kỹ bằng nước, ép chất trên phễu rồi làm khô trong không khí. Tinh chế lại bằng rượu etylic, xác định nhiệt độ nóng chảy. Hiệu suất 16g (88% so với lý thuyết)⁽³⁾.

Ghi chú

- 1) Có thể lắp đũa khuấy và cảm nhiệt kế vào đáy cốc
- 2) Để tránh thủy phân acetanilit và tránh tăng sản phẩm phụ octo.
- 3) p-nitroacetanilit là chất kết tinh, ít tan trong nước, tan tốt trong rượu etylic, $t_{nc} = 207^\circ\text{C}$

III. PHẢN ỨNG SUNFO HÓA

Phản ứng sunfo hóa là quá trình gắn nhóm sunfo -SO₂OH vào phân tử hữu cơ tạo thành liên kết C-S. Sản phẩm tạo thành R-SO₃H gọi là acid sunfonic hay sunfoacid.

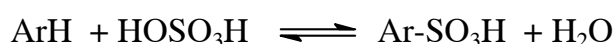
Các tác nhân thường dùng là acid sunfuric với nồng độ khác nhau, oleum, anhidrit sunfurơ và oxy, anhidrit sunfurơ và clo, acid closunfonic, v.v...

Các hidrocarbon loại parafin bền với acid sunfuric ở nhiệt độ thường. Những hidrocarbon có số cacbon từ 6-8 bị sunfo hóa trực tiếp bằng oleum ở nhiệt độ sôi, từ 8-18 cacbon bằng oleum trong etyl acetat. Song hidrocarbon loại parafin bị sunfo hóa dễ dàng bằng anhidrit sunfurơ với oxy hoặc với clo khi có ánh sáng.

Một đặc tính giúp phân biệt hidrocarbon nhân thơm và hidrocarbon loại parafin là sự sunfo hóa dễ dàng các hidrocarbon nhân thơm với H_2SO_4 .

Các hidrocarbon nhân thơm đa vòng (antracen, phenantren...) được sunfo hóa rất dễ dàng, naphtalen được sunfo hóa khó hơn còn benzen khó hơn nữa.

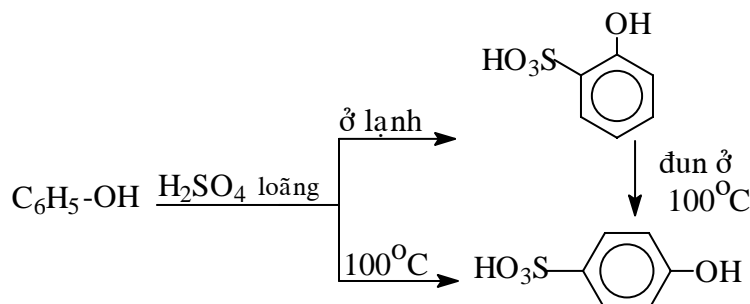
Phản ứng sunfo hóa với acid sunfuric có tính thuận nghịch :



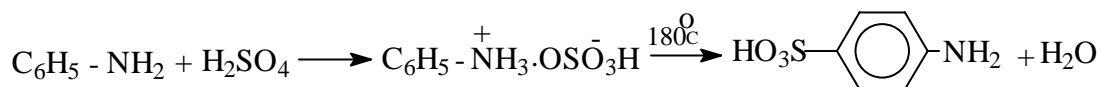
Để ngăn ngừa phản ứng thủy phân, phải dùng dư axit sunfuric từ 2-5 lần đủ để liên kết với nước tách ra và đảm bảo nồng độ tách nhân sunfo hóa không thấp hơn 100%. Nhưng cách đó thường làm khó khăn cho việc tách sunfoaxit, nên tốt nhất là loại nước khỏi hỗn hợp phản ứng bằng phương pháp chưng cất đẳng phí (trong trường hợp này, dùng dư benzen).

Sunfo hóa benzen, ở điều kiện thường, dùng oleum chứa 5-8% SO_3 hoặc ở $80-100^\circ\text{C}$ bằng axit sunfuric 95% lấy dư 2-3 lần.

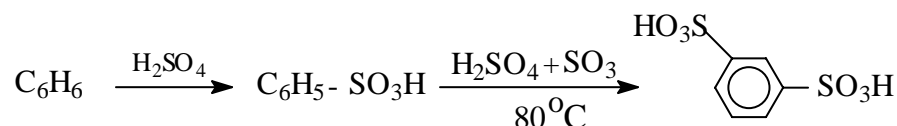
Sunfo hóa phenol bằng axit sunfuric loãng ở lạnh cho o-phenolsunfoaxit, ở 100°C cho p-phenolsunfoacid. Ở đây, nhiệt độ không chỉ xúc tiến phản ứng, gây ra những sản phẩm phụ như polisunfoacid, sunfon, phản ứng ngưng tụ và oxy hóa,...mà còn gây ra hiện tượng đồng phân hóa các sunfoacid. Chẳng hạn, nếu đun nóng o-phenolsunfoacid ở 100°C trên bếp cách thủy thì sẽ chuyển thành p-phenolsunfo acid.



Anilin tạo muối với acid sunfuric loãng (anilin sunfat) mà khi đun nóng ở 180°C tạo thành p-aminobenzenesunfoacid.

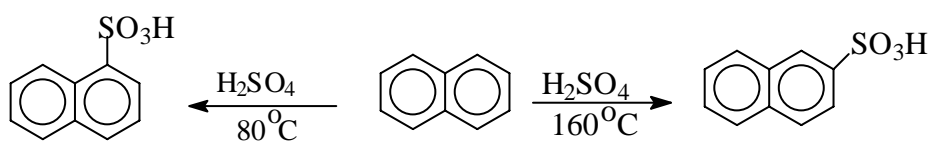


Điều chế benzenedisunfoacid từ monosunfoacid bằng oleum ở 80°C hoặc dư acid sunfuric ở 240°C



1,3,5-benzentrisunfoacid thu được từ muối natri của disunfoacid tác dụng với oleum ở nhiệt độ cao.

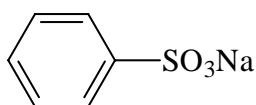
Hướng phản ứng sunfo hóa naphtalen cũng phụ thuộc nhiệt độ. Ở $80 - 90^{\circ}\text{C}$, sunfo hóa naphtalen bằng acid sunfuric 100% cho α - và β -naphtalen sunfoacid theo tỉ lệ tương ứng là 96:4, nhưng ở 160°C theo tỉ lệ là 15 : 85%. Nếu ban đầu thu được α -naphtalensunfoacid không tách ra mà tiếp tục đun nóng ở 160°C thì theo mức độ đun nóng, đồng phân α -sunfoacid sẽ chuyển thành β -sunfoacid, nghĩa là có sự đồng phân hóa. Phản ứng sunfo hóa naphtalen xảy ra theo hai hướng phản ứng sunfo hóa thuận nghịch song song vào vị trí α và β . Tốc độ phản ứng vào vị trí α cao hơn β gấp vài lần, nên ở nhiệt độ thấp thành phần chính là α -sunfoacid (khống chế động học). Ở nhiệt độ cao hơn, độ bền thủy phân của đồng phân α -sunfoacid lại nhỏ hơn đồng phân β -sunfoacid gấp 14 lần, nên lượng α -sunfoacid giảm, β -sunfoacid tăng hơn, nhanh đạt cân bằng trong hỗn hợp phản ứng (khống chế nhiệt động học).



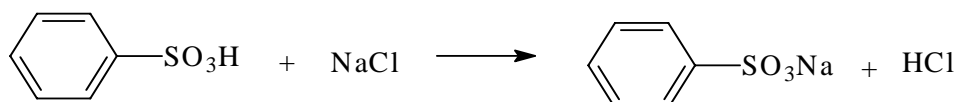
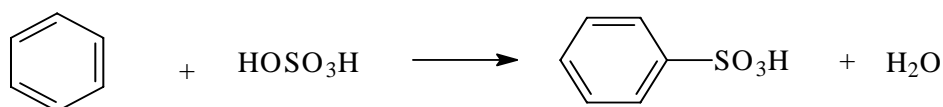
Trong đa số trường hợp, các sunfoacid không có nhiệt độ sôi và nóng chảy xác định và thường dễ bị phân tích khi đun nóng, do đó, người ta dùng những dẫn xuất của chúng có nhiệt độ sôi và nóng chảy ổn định để xác định các sunfoacid. Mặt khác, khi tách các sunfoacid tự do cũng khó loại trừ hết các chất bẩn vô cơ, vì vậy, các sunfoacid thường được tách ra dưới dạng muối và có thể tinh chế lại bằng phương pháp kết tinh lại. Người ta thường dùng dung dịch muối đậm đặc để tạo thành muối của acid sunfonic.

THÍ NGHIỆM 6

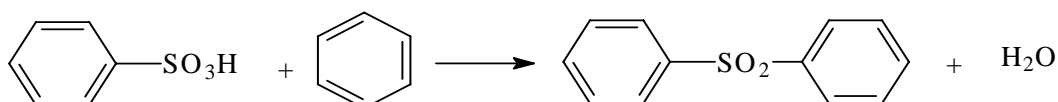
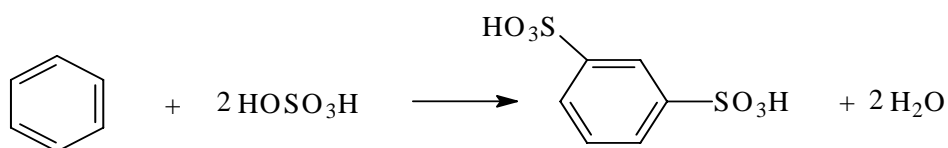
ĐIỀU CHẾ NÁTRI BENZENSUNFONAT



Phản ứng chính



Phản ứng phụ



Hóa chất

Benzen 5 ml ; axit sunfuric đặc có khối 10 ml ; rượu etylic ; dung dịch NaCl bão hòa.

Cách tiến hành

Cho 10 ml axit sunfuric đặc vào bình cầu 100 ml, làm lạnh bằng nước, cho thêm cẩn thận từng lượng nhỏ của 5 ml benzen. Mỗi lần cho thêm benzen, cần lắc sao cho benzen hòa tan hết rồi mới cho phần khác. Nếu phản ứng quá mạnh thì phải làm lạnh bằng nước đá. Sau khi cho hết benzen, lắc tiếp cho phản ứng kết thúc, làm lạnh hỗn hợp rồi đổ từng phần một vào cốc chứa dung dịch NaCl bão hòa (chuẩn bị trước dung dịch gồm 10 gam

NaCl trong 35-40ml nước trong cốc và làm lạnh bằng nước đá). Sau một thời gian làm lạnh, dùng đũa thủy tinh cọ nhẹ xát vào thành bình sẽ tách ra muối natri của benzensunfoaxit ở dạng kết tủa đặc. Lọc bằng phễu sứ, rửa bằng một lượng nhỏ dung dịch bão hòa NaCl, ép chất, làm khô trong không khí rồi trong tủ sấy ở 110°C.

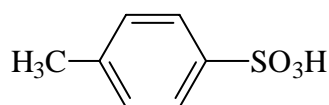
Hiệu suất 9 - 10 gam.

Ghi chú

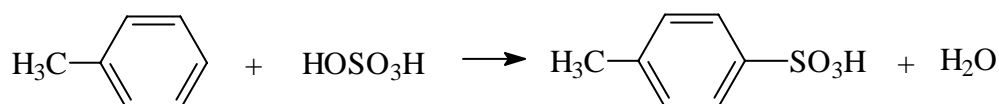
Muối natri benzensunfonat có lẫn một ít NaCl, cần tinh chế lại bằng rượu etylic theo phương pháp thông thường. Natri benzen sunfonat là chất kết tinh không màu. axit khan có $t_{nc} = 171-172^{\circ}\text{C}$.

THÍ NGHIỆM 7

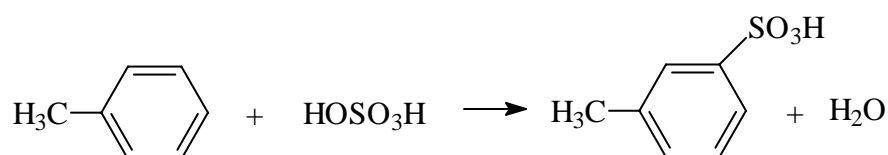
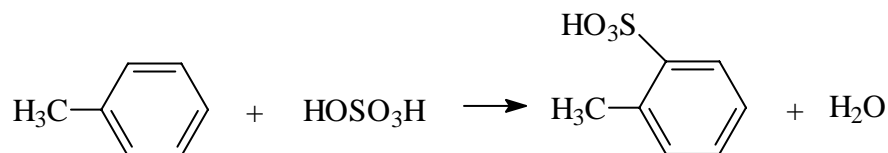
Điều chế p-toluensulfonic axit

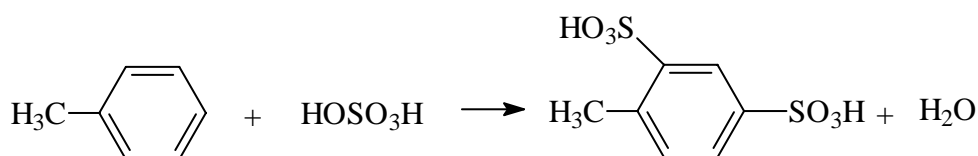


Phản ứng chính



Phản ứng phụ





Hóa chất

Toluen 30 ml; axit sunfuric ($d = 1,84$) 5 ml (0,09 mol).

Cách tiến hành

Cho vào bình cầu đáy tròn 30 ml toluen ⁽¹⁾ và 5 ml axit sunfuric đặc, lắp ống nối tách nước chứa đầy toluen (hay dùng hệ cất thủy phần) và ống sinh hàn hồi lưu. Đun sôi hỗn hợp trong 5 giờ trên bếp cách dầu ở 160°C , nước tách ra sẽ ngưng tụ qua ống sinh hàn chảy xuống ống nối tách nước, còn toluen nổi lên trên lại chảy trở lại bình phản ứng. Sau 5 giờ thu được khoảng 2,5 ml nước.

Sau khi phản ứng kết thúc, làm lạnh hỗn hợp phản ứng rồi thêm vào bình 2,5 ml nước. p-toluensunfoaxit sẽ kết tinh ở dạng hidrat. Lọc lấy kết tủa trên phễu thủy tinh xốp, ép kỹ bằng nút thủy tinh. Tinh chế lại bằng cách hòa tan hidrat p-toluensunfoaxit vào một lượng nước nóng (15ml), thêm than hoạt tính, đun sôi, lọc nóng. Làm lạnh nước lọc bằng nước đá và cho sục khí HCl vào hỗn hợp. Lọc lấy kết tủa, rửa bằng một lượng nhỏ axit HCl đặc, lạnh. Làm như vậy hai lần. Hidrat p-toluensunfoaxit được làm khô trong bình làm khô trên NaOH cho đến khi không thấy có phản ứng của axit HCl với AgNO_3 .

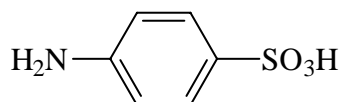
Hiệu suất p-toluensunfoaxit là 6 gam ⁽²⁾ (39% so với lý thuyết tính theo axit sunfuric).

Ghichú

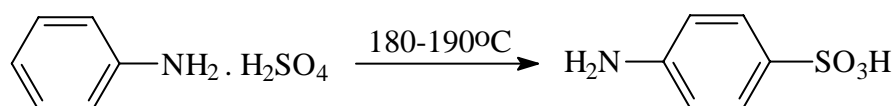
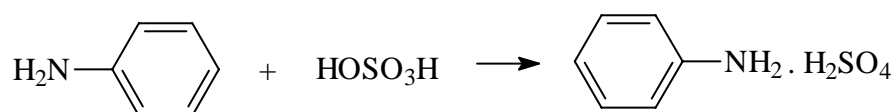
1) Để điều chế được p-toluensunfoaxit kết tinh, để đạt hiệu suất cao cần lấy dư toluen và nước phải được tách ra khỏi môi trường phản ứng.

2) p-toluensunfoaxit kết tinh với một phân tử nước $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ có tinh thể hình khối không màu, nóng chảy ở $104\text{-}105^\circ\text{C}$. Để xác định các tính chất của p-toluensunfoaxit, phải chuyển axit thành muối với kiềm hữu cơ, chẳng hạn với p-toludin. Cho dung dịch 0,5 g p-toludin vào dung dịch 1 gam p-toluensunfoaxit đun nóng cho tan hoàn toàn rồi lại làm lạnh bằng nước đá, lọc lấy kết tủa muối p-toluensunfoaxit và p-toludin có nhiệt độ nóng chảy là 190°C . Có thể tinh chế lại muối này bằng nước nóng.

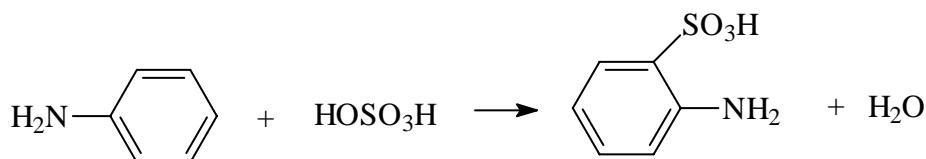
thí nghiệm 8

ĐIỀU CHẾ AXIT SUNFANILIC

Phản ứng chính



Phản ứng phụ



Hóa chất

Anilin mới chưng cất lại 9,3 gam hay 9 ml (0,1 mol); axit sunfuric (d = 1,84) 16,3 ml (0,3 mol); NaOH 4 gam ; axit HCl (dung dịch 2N) ; than hoạt tính.

Cách tiến hành

Cho 9,3 gam anilin vào bình cầu đáy tròn cỡ 100ml⁽¹⁾ lắc, cho thêm từ từ 16,5 ml axit sunfuric đặc. Đun nóng hỗn hợp trên bếp cách dầu ở nhiệt độ 180-190°C (nhiệt kế cắm trong bếp cách dầu) cho tới khi lấy mẫu thử với dung dịch kiềm mà không thấy tách ra anilin, thường sau 2-3giờ⁽²⁾. Làm lạnh hỗn hợp phản ứng, đổ vào cốc chứa một ít nước lạnh và khuấy. Lọc lấy tinh thể tách ra, rửa bằng một ít nước. Kết tinh lại axit sunfanilic⁽³⁾ bằng nước nóng, nếu dung dịch có màu thì đun với than hoạt tính để làm mất màu dung dịch. Lọc lấy axit, rửa bằng nước. Axit thu được có tinh thể hình vẩy sáng với thành phần p-H₂NC₆H₄SO₃H.2H₂O. Khi làm khô, nước kết tinh mất đi. Hiệu suất 10-12 gam (60-70% so với lý thuyết).

Ghi chú

- 1) Có thể cho tác nhân vào bát sứ để tạo thành muối sunfat của anilin rồi đun nóng ở 170-180°C sẽ tạo thành axit sunfanilic khô và tinh chế lại như trên.
- 2) Anilinsunfat tan trong kiềm. Phản ứng chưa kết thúc nếu thấy anilin tách ra từ anilinsunfat chưa phản ứng ít tan trong kiềm làm đục dung dịch. Thử bằng cách cho mẫu vào ống nghiệm chứa nước lạnh rồi thêm dần kiềm.
- 3) Axit sunfanilic là chất kết tinh không màu, khó tan trong rượu etylic, eter, nước, ở 100°C mất nước kết tinh và ở 280°C thì phân tích, không nóng chảy.

IV. PHẢN ỨNG ANKYL HÓA

Phản ứng ankylation là quá trình gắn nhóm ankylation vào phân tử hữu cơ, thường bằng phản ứng thế hydro của hydro cacbon và các nhóm chức như OH, NH₂.

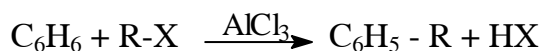
1. Ankylation hóa hidrocarbon

Phản ứng ankylation hóa hidrocarbon loại parafin áp dụng trong công nghiệp là phản ứng ankylation hóa hidrocarbon etylenic bằng phản ứng cộng. Phản ứng xảy ra trong những điều kiện khác nhau nên theo cơ chế khác nhau, dùng để điều chế các hợp phần của nhiên liệu có chỉ số octan cao.

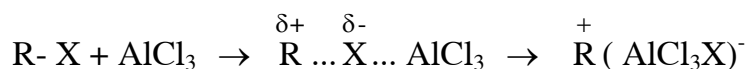


Trong tổng hợp hữu cơ, phản ứng quan trọng là ankylation hóa hidrocarbon thơm theo cơ chế electrophin S_E.

Phản ứng ankylation hóa bằng dẫn xuất halogen khi có xúc tác nhôm clorua gọi là phản ứng Friedel - Crafts



Vai trò của AlCl₃ là làm phân cực hóa liên kết C-X tạo nên ion cacboni tấn công vào nhân benzen theo cơ chế S_E :



Sự phân cực hóa phụ thuộc vào cấu trúc gốc ankylation (bậc một, hai, ba), ở dẫn xuất bậc ba có thể phân li hoàn toàn thành ion cacboni.

Tác nhân ankylation hóa là anken và ancol khi có mặt acid vô cơ tạo thành cation cacboni tấn công vào nhân thơm cũng theo cơ chế S_E.

Phản ứng Friedel - Crafts dùng trong phòng thí nghiệm có phần hạn chế vì phản ứng thường tạo thành một hỗn hợp sản phẩm do những nguyên nhân sau đây :

- Hợp chất tạo thành đã ankyl hóa có tính nucleophin cao hơn chất ban đầu, tham gia phản ứng với tác nhân ankyl hóa dễ hơn chất ban đầu, do đó thường thu được hỗn hợp sản phẩm thế : mono, di,...poli-ankyl. Muốn thu được sản phẩm mono thì phải dùng dư nhiều hidrocarbon ban đầu.

- Phản ứng ankyl hóa có sự đồng phân hóa mạch cacbon của tác nhân ankyl hóa, cụ thể là sự đồng phân hóa của cacbocation tạo thành do có khuynh hướng chuyển từ cation bậc một thành bậc hai và ba bền vững hơn.

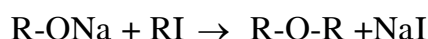
Sự đồng phân hóa này có thể tránh được bằng cách thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn 0°C.

- Phản ứng ankyl hóa là phản ứng thuận nghịch, nên khó tuân theo quy tắc hướng một cách chặt chẽ, ở nhiệt độ không cao luôn luôn thu được hỗn hợp tất cả các đồng phân, ở nhiệt độ cao, ưu tiên tạo thành sản phẩm bền về nhiệt động học hơn. Mặt khác, tính thuận nghịch cũng gây ra phản ứng chuyển vị nhóm ankyl.

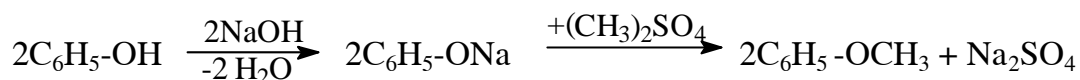
2. Ankyl hóa ancol và phenol

Phản ứng này dùng để điều chế các loại ete khác nhau : đối xứng, không đối xứng, ete thơm béo,... trong đó, hidro của nhóm hydroxyl của ancol bị thế bởi một nhóm ankyl.

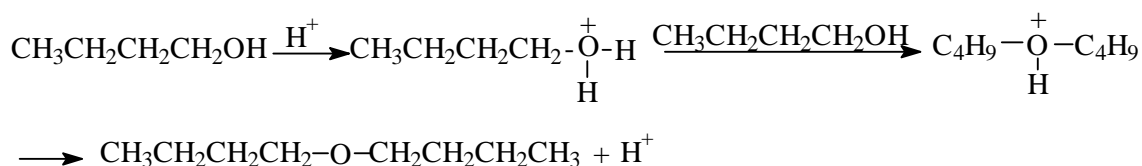
Tác nhân ankyl hóa ancol thường dùng là dẫn xuất halogen R-X (X = I, Br, Cl). Các dẫn xuất halogen tác dụng với các ancolat hay phenolat để tạo thành ete theo cơ chế nucleophin S_N



Phản ứng điều chế ete thơm xảy ra khó khăn hơn, đòi hỏi điều kiện cao nên thường dùng tác nhân diankyl sunfat. Cho hòa tan phenol vào dung dịch kiềm nước rồi thêm một lượng dư diankylsunfat, đồng thời khuấy hay lắc. Trong đa số trường hợp, sản phẩm tách ra ở dạng dầu hay kết tủa. Nếu phản ứng xảy ra ở lạnh hay ở nhiệt độ thấp thì chỉ một nhóm ankyl của diankyl sunfat tham gia vào phản ứng



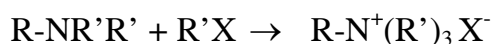
Sự tạo thành ete bằng cách loại nước giữa hai phân tử ancol xảy ra khi có xúc tác acid xảy ra theo cơ chế thế nucleophilin S_N . Chẳng hạn điều chế ete dibutylic với xúc tác acid sunfuric



Vì phản ứng S_N2 luôn luôn có phản ứng E_2 kèm theo nên phản ứng có sản phẩm phụ là anken $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ và các sản phẩm than hóa, trùng hợp và khử acid sunfuric đến SO_2 .

3. Anky hóa amin

Phản ứng anky hóa amin là phản ứng thế hydro của nhóm amin NH_2 của amin béo hay thơm bằng gốc anky. Phản ứng xảy ra khi cho tác dụng anky halogenua (RX) với amin. Sản phẩm thu được là một hỗn hợp mono, di-anky hay muối amoni bậc bốn phụ thuộc vào tỉ lệ các tác nhân. Nếu dư amin sẽ thu được sản phẩm thế monoanky, nếu dư anky halogenua sẽ cho muối amoni bậc bốn :



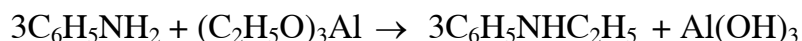
Thường dùng các metyl iodua, bromua và clorua để metyl hóa các amin bậc một, hai và ba. Với các anky thấp, thường tiến hành phản ứng trong nồi hấp, các anky cao tiến hành ở áp suất thường. Thường dùng NaOH hoặc các cacbonat để kết hợp với acid tách ra trong phản ứng. Các phenyl halogenua (brombenzen, clobenzen) cũng dùng để aryl hóa amin nhưng phản ứng xảy ra khó khăn hơn, thường chỉ đạt hiệu suất 10-12% so với lý thuyết.

Các este của acid sunfuric, trước hết là dimetyl và dietylsulfat cũng như vài este của acid sunfonic dùng để metyl và etyl hóa các amin. Phản ứng xảy ra dễ dàng, không cần đun nóng, trong dung môi thường dùng là nước, ancol, clorofom, nitrobenzen, ete vì phản ứng này phát nhiệt. Hiệu suất thường đạt 85%.

Ancol cũng dùng làm tác nhân anky hóa khi có mặt acid vô cơ hoặc có xúc tác. Khi đun nóng anilin với metanol có mặt acid HCl ở $200-210^\circ\text{C}$ sẽ thu được metyl hay dimetylanilin phụ thuộc lượng metanol dùng.

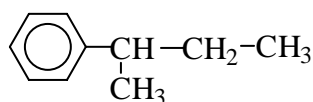
Phương pháp ankylation xúc tác là cho hơi anilin và ancol đi qua chất xúc tác như Al_2O_3 hoặc ThO_2 , SiO_2 ở $300 - 320^\circ\text{C}$ sẽ thu được dimetylanilin với hiệu suất 95%.

Sự ankylation các amin thơm và béo xảy ra với hiệu suất cao (thường cho hơn 92%) khi đun chúng với nhôm ancolat trong bình kín ở $275-350^\circ\text{C}$

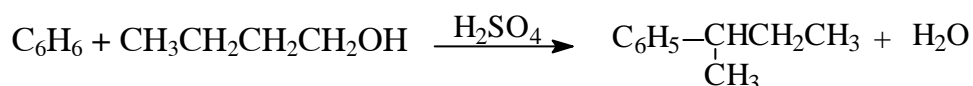


THÍ NGHIỆM 9

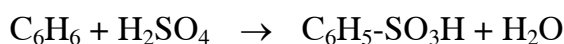
ĐIỀU CHẾ SEC-BUTYLBENZEN



Phản ứng chính



Phản ứng phụ



Hóa chất

Benzen 15g hay 17 ml (0,37 mol) ; ancol butylic 6g hay 7ml (0,15mol) ; acid sunfuric 85% 38ml.

Cách tiến hành

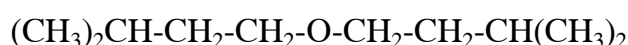
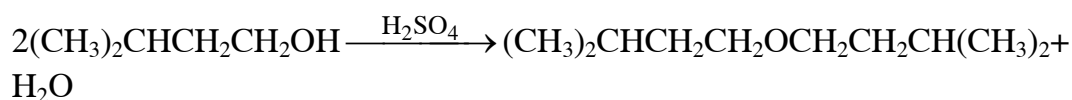
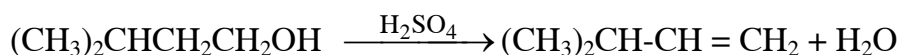
Cho 38ml acid sunfuric 85%⁽¹⁾ vào bình cầu ba cổ đáy tròn 250ml có lắp ống sinh hàn hồi lưu, phễu nhỏ giọt và đũa khuấy rồi đặt trên bếp cách thủy, đun nóng ở $70-80^\circ\text{C}$ ⁽²⁾.

Sau đó cho từ từ hỗn hợp 17ml benzen và 7ml ancol butylic vào bình qua phễu nhỏ giọt trong một giờ, đồng thời khuấy mạnh ⁽³⁾. Sau khi cho hết hỗn hợp, tiếp tục khuấy trong 4 giờ ở nhiệt độ trên. Sau khi phản ứng kết thúc, đổ hỗn hợp phản ứng vào phễu chiết, tách lấy lớp hydrocarbon ở trên rồi rửa hai lần bằng nước, làm khô bằng CaCl_2 và chưng cất phân đoạn thu lấy sec-butylbenzen ở nhiệt độ $170-172^\circ\text{C}$ ⁽⁴⁾.

Hiệu suất 6g (40-45% so với lý thuyết) ⁽⁵⁾.

Ghi chú

- 1- Cần phải giữ đúng nồng độ của acid vô cơ vì ảnh hưởng tới hiệu suất.
- 2- Cần phải giữ nhiệt độ 70-80°C trong suốt quá trình phản ứng vì ở 55°C phản ứng xảy ra chậm, ở 95°C bắt đầu có sản phẩm sunfo hóa.
- 3- Phải khuấy mạnh hay lắc mạnh để acid và benzen trộn lẫn vào nhau, không tách thành hai lớp.
- 4- sec-butylbenzen là chất lỏng không màu ; $t_s=173^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=0,8906$
- 5- Dùng xúc tác AlCl_3 với tỉ lệ 1:5 so với benzen cho hiệu suất cao hơn.

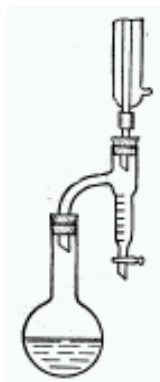
THÍ NGHIỆM 10**ĐIỀU CHẾ ETE ISOAMIN****Phản ứng chính****Phản ứng phụ****Hóa chất**

isoamylic ancol 50 gam(62 ml); axit sunfuric ($d=1,84$) 2ml K_2CO_3

Cách thực hiện

Cho 62 ml ancol isoamylic đã tinh chế và 2ml axit sunfuric đặc vào bình cầu 250ml. Đun sôi nhẹ hỗn hợp này trong nhiều giờ cho đến khi thu được 4

ml nước trong bình tách nước (hình 23). Phần chứa trong bình được làm nguội đến 100°C và đem chưng cất lôi cuốn hơi nước. Tiến hành chưng cất cho đến khi không còn những giọt dầu ngưng tụ qua phần cất. Phần cất được chuyển vào phễu chiết để tách eter ra khỏi nước, cho lớp eter vào bình khô và làm khan bằng một ít K_2CO_3 nung.



Hình 23- Dụng cụ tách nước

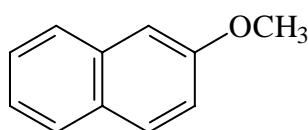
Cho eter đã làm khan vào bình Wurtz 100ml, bình này nối với ống ngưng tụ không khí. Đun nóng bình từ từ. Một ít amylen đã được thoát ra ở 21°C , isoamylic ancol chưa phản ứng bắt đầu đi ra ở 128°C , và eter isoamyl ở $165\text{-}172^{\circ}\text{C}$.

Eter isoamylic thu được có chứa tạp chất. Để được sản phẩm tinh khiết, đun sôi nó với 1 gam NaNH_2 , lấy ra và lắc với axit sunfuric loãng trong phễu chiết, làm khan bằng CaCl_2 và chưng cất qua Natri kim loại. Hiệu suất eter isoamylic khoảng 25 gam.

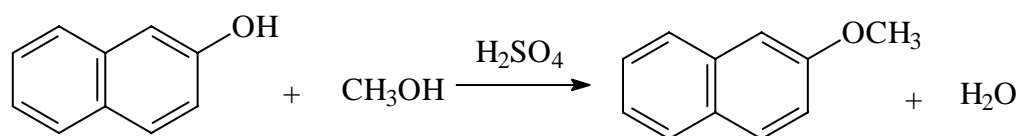
Eter isoamyl là chất lỏng, sôi ở 172°C , $d_{15} = 0.7807$.

THÍ NGHIỆM 11

điều chế eter β -NapHtyl metyl (Nerolin, Bromelia)



Phản ứng chính



Hóa chất

β -Naphthol 25 gam, rượu metylic 38 ml, axit sunfuric ($d = 1,84$) 5,5 ml, dung dịch NaOH 5% 90ml.

Cách thực hiện

Cho vào bình cầu 100ml 25 gam β -Naphthol và 38 ml rượu metylic. Lắc kỹ bình cho đến khi phân lớp β -Naphthol hòa tan, sau đó đổ thêm vào 5,5ml axit sunfuric đặc (hỗn hợp phát nhiệt mạnh). Đun cách thủy trong 3-4 giờ. Sau khi đun rót dung dịch ấm vào bình tam giác 250ml có chứa 90ml dung dịch NaOH 5% đã đun nóng lên 50°C . Trong trường hợp này Nerolin lắng xuống dưới dạng dầu đen và được khuấy mạnh để trộn lẫn với dung dịch kiềm cho đến khi hóa rắn hoàn toàn (để ngăn nerolin hóa rắn ngay lập tức, cần phải đun nóng dung dịch kiềm trong khi rót hỗn hợp phản ứng vào và phải đun cách thủy bình tam giác).

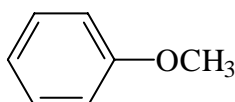
Chất kết tủa có màu vàng nâu, được lọc trên phễu Buchner và xử lý lần nữa với một lượng dung dịch NaOH bằng với lần đầu. Nerolin được lấy ra đem rửa với nước cho đến khi thử giấy quì không có phản ứng kiềm và làm khô ở nhiệt độ không quá 50°C .

Sản phẩm khan được chưng cất với hơi quá nhiệt đến 150°C . Khi cần, có thể tinh chế sản phẩm bằng cách kết tinh lại trong rượu, hoặc chưng cất dưới áp suất thấp ($t_s = 140^{\circ}\text{C}$ ở 12mmHg)

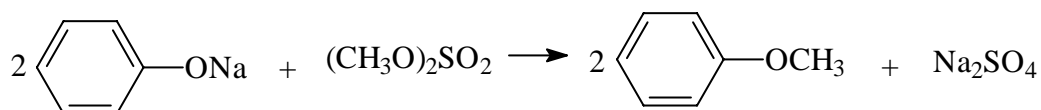
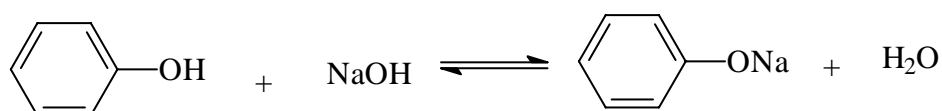
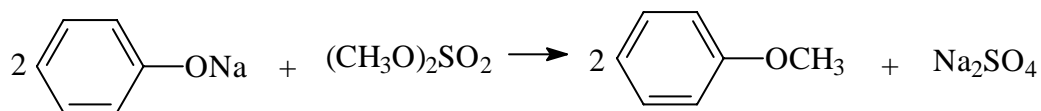
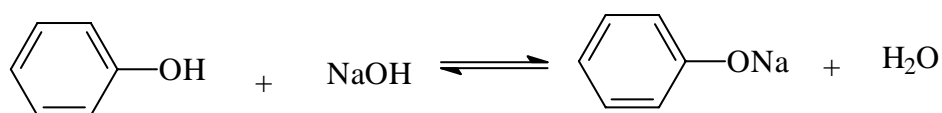
Hiệu suất β -Naphthyl methyl eter khoảng 2 gam. $t_{nc} = 37,5^{\circ}\text{C}$, $t_s = 282^{\circ}\text{C}$.

Thí nghiệm 12

điều chế anisol



Phản ứng chính



Hóa chất

Phenol 8,5 gam (0,03 mol); dimetylsunfat 6 gam hay 4,4 ml; benzen 10ml; NaOH 4,5 gam; CaCl₂ 1,5 gam.

Cách tiến hành

Hòa tan 8,5 gam phenol vào dung dịch gồm 4,5 gam NaOH và 30 ml nước trong bình cầu đáy tròn cỡ 100ml. Làm lạnh bình đến 15 °C rồi thêm 2ml dimetylsunfat⁽¹⁾. Đậy bình có nhiệt kế và lắc trong 20 phút. Thỉnh thoảng làm lạnh bình để giữ nhiệt độ trong bình không vượt quá 40°C.

Sau 20 phút, cho thêm 2 ml dimetylsunfat và làm như trên trong 30 phút rồi cho hết phần dimetylsunfat còn lại. Lắp ống sinh hàn hồi lưu rồi đun hỗn hợp trong vòng 1 giờ trên bếp cách thủy để tiếp tục hoàn thành phản ứng và thủy phân dimetylsunfat chưa phản ứng. Tách lấy anisol bằng phễu chiết, chiết lấy anisol còn lại trong nước bằng benzen. Kết hợp hai phần lại, làm khô bằng CaCl₂. cất loại benzen trên bếp cách thủy ở 80-85°C rồi cất lấy anisol ở nhiệt độ 154-156°C⁽²⁾.

Hiệu suất 6 gam (60 % so với lý thuyết).

Ghi chú

1) Dimetyl sunfat rất độc, làm trong tủ hút và đeo găng tay

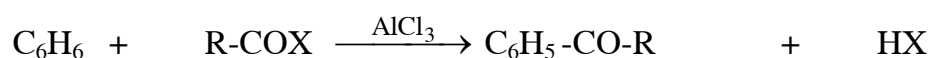
2) anisol là chất lỏng không màu có mùi thơm, nhiệt độ sôi 155°C. d = 0.994.

V. PHẢN ỨNG AXYL HÓA

Phản ứng axyl hóa là quá trình gắn nhóm $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---R} \end{array}$ axyl vào phân tử hợp chất hữu cơ, thường bằng phản ứng thế hydro của hidrocarbon thơm và hidro của một vài nhóm chức.

1. Axyl hóa hidrocarbon thơm

Phản ứng axyl hóa hidrocarbon thơm là phản ứng thế hydro của nhân benzen bằng nhóm axyl khi có xúc tác, theo cơ chế thế electrophin S_E . Phản ứng này thuộc loại phản ứng Friedel-Crafts.

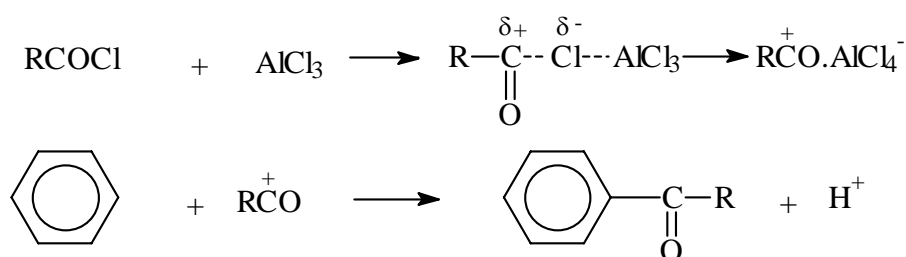


Phản ứng dùng để điều chế các xeton thơm có cấu trúc khác nhau mà không có phản ứng chuyển vị và chỉ thu được sản phẩm đồng nhất monoaxyl vì nhóm cacbonyl làm bị động hóa nhân thơm.

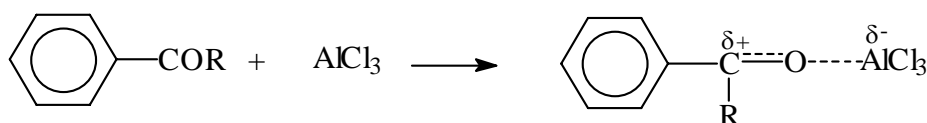
Tác nhân axyl hóa thường dùng là các halogen anhidrit R-COX (X là clo, brom...) các anhidrit axit RCOOCOR của axit béo và thơm, đôi khi dùng phốt gen và axit cacboxylic.

Xúc tác là nhômclorua, đôi khi dùng ZnCl_2 , H_2SO_4 . Với các tác nhân axyl hóa mạnh.

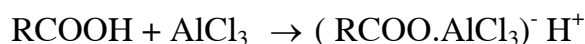
Phản ứng axyl hóa bằng cloranhidrit với xúc tác nhôm clorua cho kết quả tốt nhất. Vai trò xúc tác là phân cực hóa liên kết C-X tạo thành cation axyli tấn công vào nhân benzen



Xeton tạo thành phức với nhôm clorua



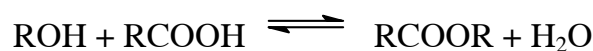
Vì thế khi axyl hóa bằng cloranhidrit cần dùng hơn 1mol xúc tác cho một mol cloranhidrit (khác với phản ứng ankylation). Khi dùng anhidrit acid thì phải dùng hơn 2mol AlCl_3 cho 1mol xeton tạo thành vì nhôm clorua không chỉ tạo phức với xeton mà cả với acid cacboxylic giải phóng ra trong phản ứng



Phản ứng axyl hóa thường được tiến hành trong dung dịch có dư tác nhân axyl hóa. Dung môi thường dùng là hidrocarbon thơm, nitrobenzen, eter dầu hỏa khan. Phản ứng axyl hóa phát nhiệt do đó cần phải khống chế nhiệt độ khi cho cloranhidrit hay anhidrit vào phản ứng.

2. Axyl hóa ancol và phenol

Phản ứng axyl hóa ancol và phenol quan trọng nhất là phản ứng este hóa



Phản ứng thuận nghịch, tốc độ este hóa và thủy phân este bằng nhau khi thiết lập được cân bằng động học, ở đó, chỉ có khoảng 2/3 acid và ancol phản ứng tạo thành este và nước. Để tăng hiệu suất của este, thay đổi trạng thái cân bằng, cần tăng nồng độ của ancol (hay acid) hoặc bằng cách loại một trong hai sản phẩm ra khỏi hỗn hợp phản ứng (thường loại chất nào có điểm sôi thấp hơn) hoặc bằng cách chưng cất đẳng phí.

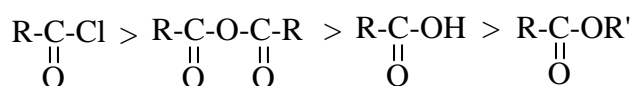
Ở nhiệt độ thường, ở tỉ lệ đương lượng ancol và acid, phản ứng đạt cân bằng trong 16 năm, tăng nhiệt độ lên 110°C , cân bằng đạt sau 10 ngày, ở 155°C sau vài giờ. Thường phản ứng được xúc tiến bằng ion hidro do sự phân li của acid vô cơ, thường dùng acid sunfuric. Tốc độ phản ứng tăng khi tăng nồng độ của chất xúc tác, thường chỉ cần 0,01% acid sunfuric là đủ để tạo thành este. Xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng nhưng không làm chuyển dịch cân bằng. Ngoài lượng nhỏ acid làm xúc tác, còn đưa thêm một lượng lớn acid vào phản ứng để hấp thụ nước nên lượng acid thường lấy bằng 5-10% so với lượng ancol. Nếu dùng quá dư sẽ làm giảm hiệu suất phản ứng do tương tác acid với ancol.

Phản ứng este hóa chịu ảnh hưởng lớn đến hiệu ứng không gian. Khi tăng thể tích của gốc hydrocarbon trong acid cũng như trong ancol, tốc độ phản ứng este hóa giảm. Este của ancol bậc một cho hiệu suất cao nhất, của ancol bậc hai chỉ 40%, ancol bậc ba chỉ 3%.

Số gốc và thể tích của gốc hydrocarbon ở vị trí α trong acid béo và ở vị trí octo trong acid thơm càng lớn thì tốc độ và hiệu suất este hóa càng giảm.

Phản ứng este hóa có thể thực hiện trong tương khí trên xúc tác rắn. Cho hơi ancol và acid 280 - 300°C đi qua ống có xúc tác ThO_2 hay TiO_2 thu được este với hiệu suất cao như trong trường hợp phản ứng đồng thể.

Cloranhidrit và anhidrit acid là tác nhân axyl hóa mạnh hơn acid

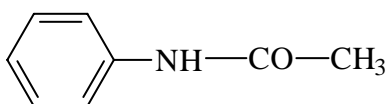


Phản ứng của cloranhidrit với ancol và phenol xảy ra mạnh hơn, thường phải làm lạnh hay dùng dung môi (benzen, toluen), có thể dùng trong những trường hợp khi phản ứng este hóa xảy ra khó khăn hay không xảy ra được do phản ứng thấp của hợp chất cacbonyl hoặc tính không bền của acid hoặc ancol trong điều kiện este hóa. Anhidrit phản ứng kém hơn, phải có xúc tác H^+ hay ZnCl_2 ...

Este của acid thơm thu được khi tác dụng cloranhidrit của acid thơm với ancolat hoặc phenolat ở nhiệt độ phòng.

Thí nghiệm 13

ĐIỀU CHẾ ACETANILIT



Phản ứng chính



Hóa chất

anilin 4,5 ml ; anhidrit axetic 6 ml.

Cách tiến hành

Cho 4,5 ml anilin và 20 ml nước cất vào bình cầu đáy tròn hay bình nón cỡ 100 ml. Lắc mạnh và thêm 6 ml anhidrit axetic⁽¹⁾, nối ống sinh hàn không khí hồi lưu, đun cách thủy trong vòng 10 đến 15 phút ở 80°C để hoàn thành phản ứng. Hỗn hợp trở thành trong suốt không màu⁽²⁾.

Khi phản ứng kết thúc, làm lạnh bình trong không khí rồi trong nước đá, tinh thể axetanilit sẽ tách ra, lọc trên phễu Buchner, rửa bằng nước lạnh, làm khô trong không khí.

Tinh chế lại bằng nước⁽³⁾. Hiệu suất 5,5 gam (82% so với lý thuyết).

Ghi chú

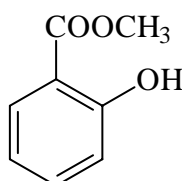
1) Có thể thực hiện trong môi trường acid clohidric và sau phản ứng trung hòa bằng dung dịch natri axetat. Có thể dùng axetyl clorua hay acid axetic với một ít bột kẽm.

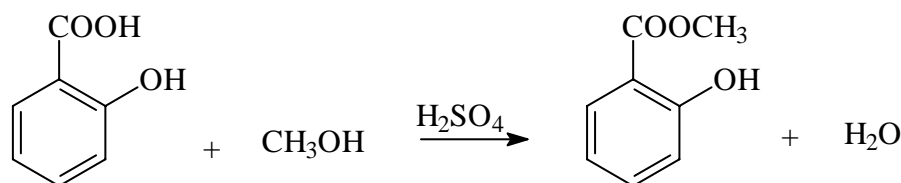
2) Trong khi phản ứng hay khi tinh chế hỗn hợp có màu thì cho thêm than hoạt tính để khử màu.

3) Axetanilit là chất kết tinh trắng, tan tốt trong eter, rượu etylic, cloroform, ít tan trong nước. $t_{nc} = 114^{\circ}\text{C}$, $t_s = 305^{\circ}\text{C}$.

Thí nghiệm 14

ĐIỀU CHẾ METYL SALIXILAT ESTER



Phản ứng chính**Hóa chất**

Axit salixilic 6 gam, rượu metylic 20 ml, axit sunfuric ($d = 1,84$) 3 ml, Na₂CO₃, Na₂SO₄ 1 gam.

Cách thực hiện

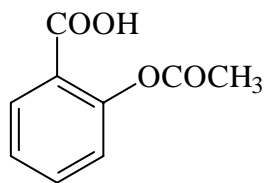
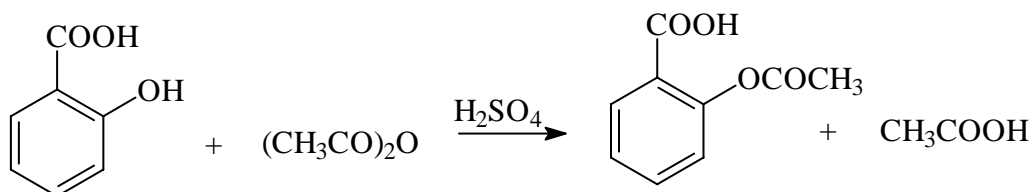
Hòa tan 6 gam axit salixilic với 20 ml CH₃OH trong bình 250ml. Đổ dung dịch trên vào bình cầu đáy tròn 250 ml. Cân thận thêm vào đó 3 ml axit sunfuric đặc. Đun hồi lưu trong vòng 1-2 giờ. Lắp lại dụng cụ cất và đun cách thủy cho đến khi cất hết metanol (t_s của metanol là 64°C) làm nguội dưới vòi nước.

Đổ hỗn hợp còn lại trong bình cầu vào một phễu chiết đã chứa sẵn 25 ml nước. Lắc mạnh rồi để yên. Lấy lớp ester ở dưới vào cốc 100ml và bỏ lớp nước ở trên. Rửa ester với 5 ml nước, rồi với dung dịch bão hòa Na₂CO₃ cho đến khi hết axit tự do. Rửa lớp ester một lần nữa với 50ml nước.

Lấy lớp ester vào cốc 100ml, rồi thêm Na₂SO₄ khan. Đun cách thủy, hỗn hợp chuyển từ đục sang trong. Gạn lấy lớp ester metyl salixilat, đo thể tích ester tổng hợp được và cho vào chai thu hồi.

Thí nghiệm 15

điều chế axit axetyl salixilic (aspirin)

**Phản ứng chính****Hóa chất**

Axit salixilic 12,5 gam ; anhidrit axetic 10,2 gam hay 10ml ; axit sunfuric (d = 1,84) 0,5 ml ; toluen.

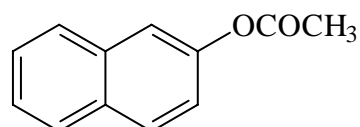
Cách tiến hành

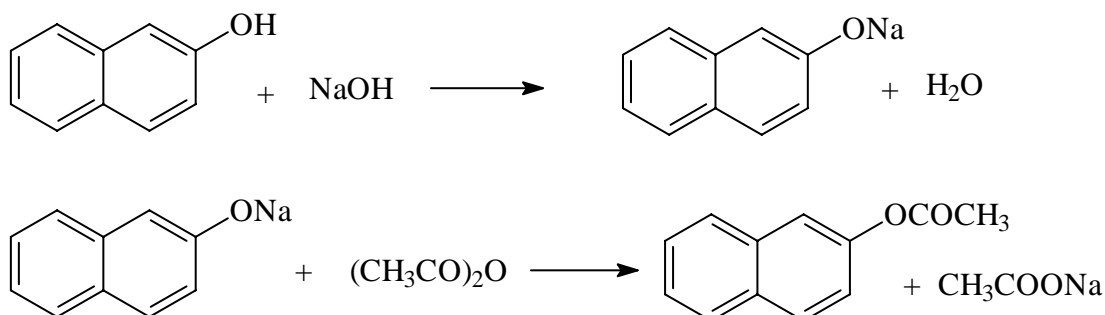
Cho vào bình cầu đáy tròn 12,5 gam axit salixilic, 10 ml anhidrit axetic (thận trọng vì anhidrit dễ cháy và ăn da) và 0,5 ml axit sunfuric đặc. Đun cách thủy hỗn hợp ở 60°C trong 1 giờ. Sau đó nâng nhiệt độ lên 90-95°C và giữ hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ này trong 20 phút. Vừa khuấy vừa làm lạnh hỗn hợp. Sau khi hỗn hợp để nguội lại, đổ chất lỏng vào 20 ml nước và khuấy. Lọc hút aspirin tạo thành trên phễu Buchner và rửa với một ít toluen lạnh, Hiệu suất aspirin khoảng 16 gam.

Để tinh chế aspirin, có thể kết tinh lại trong axit axetic(1 :1), hoặc benzen, cloroform hay ancol etylic.

Thí nghiệm 16

điều chế axetat β -naphtyl ester

**Phản ứng chính**

**Hóa chất**

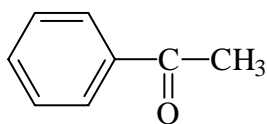
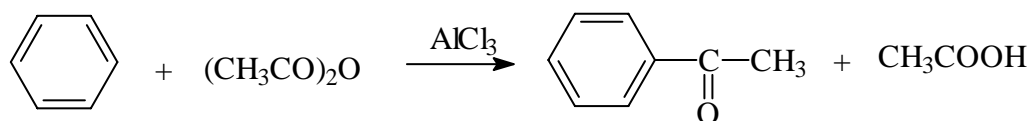
β -naphthol 10 gam, anhidrit axetic 11,4 gam hay 10,5 ml ; NaOH 5gam; nước đá.

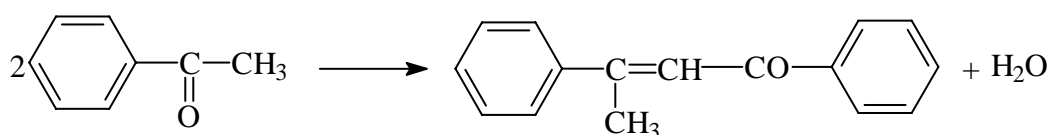
Cách tiến hành

Hòa tan 10 gam β -naphthol tinh khiết vào 50 ml dung dịch NaOH 10% trong bình cầu đáy tròn 500ml.

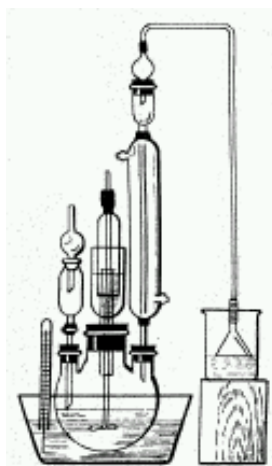
Thêm 125 gam đá vụn và 10,5 ml anhidrit axetic vào dung dịch. Lắc bình cầu trong vòng 15-20 phút. Lọc axetat β -naphtyl kết tủa trên phễu Buchner, rửa với nước và sấy khô trong không khí. Hiệu suất axetat β -naphtyl khoảng 13 gam. Để tinh chế axetat β -naphtyl, kết tinh lại trong rượu etylic loãng.

Axetat β -naphtyl là chất rắn không màu, $t_{nc} = 71^\circ\text{C}$, hòa tan tốt trong eter và cloroform.

Thí nghiệm 17**ĐIỀU CHẾ AXETOPHENON****Phản ứng chính****Phản ứng phụ**



Hóa chất



Hình 24- Dụng cụ điều chế acetophenon

Benzen khan 22gam hay 25 ml ; anhidrit axetic 6,1 gam hay 5,5 ml; nhôm clorua khan 20 gam; eter etylic ; axit HCl ; dung dịch NaOH 10% ; CaCl₂ khan.

Cách tiến hành

Phản ứng thực hiện trong bình cầu 3 cổ (hay bình cầu một cổ có ống nối ba nhánh), lắp đĩa khuấy, phễu nhỏ giọt và ống sinh hàn hồi lưu như hình 24.

Cho vào bình cầu 25ml benzen khan đã làm khô Na và 20 gam nhôm clorua. Sau đó khuấy mạnh, cho 5,5 ml anhidrit axetic⁽¹⁾ vào bình qua phễu nhỏ giọt trong nửa giờ hỗn hợp phát nhiệt và khí hydroclorua bay ra được hấp thụ vào nước, tiếp tục khuấy, đun nóng trên bếp cách thủy sôi trong nửa giờ⁽²⁾. Đổ dung dịch đã làm lạnh vào phễu chiết chứa 25 gam nước đá và thêm axit clohidric đặc để hòa tan nhôm hidroxit tạo thành khi thủy phân⁽³⁾. Cho thêm một lượng nhỏ eter (10ml) để chiết lấy acetophenon, lắc, tách lớp eter và chiết lại lần nữa bằng eter. Kết hợp hai phần lại, lắc với dung dịch NaOH rồi với nước, tách lớp eter, và làm khô bằng CaCl₂ khan. Chưng cất lấy dung môi eter. Acetophenon được chưng cất dưới áp suất thường, ở nhiệt độ 199-203°C hay cất trong chân không.

Hiệu suất 5 gam (83% so với lý thuyết).

Ghi chú

- 1) Có thể dùng axetylclorua thay cho anhidrit acetic
- 2) Đun nóng lâu có ảnh hưởng tới hiệu suất acetophenon vì tạo thành sản phẩm nhựa hóa dipylon $C_6H_5(CH_3)CH=CHCOCH_3$
- 3) Muối kiềm nhôm tách ra khi thủy phân nhôm clorua với acetophenon
- 4) Acetophenon là chất lỏng không màu có khi hơi vàng, ít tan trong nước, tan trong rượu etylic, eter, $t_s=202,3^\circ C$, $t_{nc}=22^\circ C$, $d=1,0281$

VI. phản ứng amin hóa

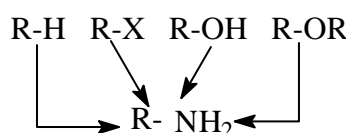
Phản ứng amin hóa là quá trình gắn nhóm amin ($-NH_2$) hay imin ($NH-$) vào phân tử hợp chất hữu cơ bằng phản ứng thế hay cộng, hay là những quá trình chuyển hóa những nhóm chứa nitơ đã có sẵn trong phân tử thành nhóm amin hay imin.

Phản ứng tổng hợp các amin rất đa dạng, ở đây, chúng ta xét đến những phản ứng amin hóa đặc trưng nhất và thường dùng trong phòng thí nghiệm là những amin có liên kết C-N.

Các tác nhân thường dùng để amin hóa là amoniac, amin, natri amidua, kali phtalimit.

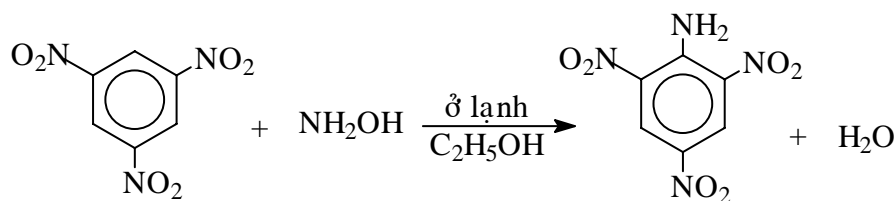
1. Phản ứng amin hóa bằng phản ứng thế trực tiếp

Có thể điều chế amin bằng phản ứng thế nucleophin của hidro, halogen, hydroxyl, ankoxy trong hợp chất hữu cơ bằng nhóm amin

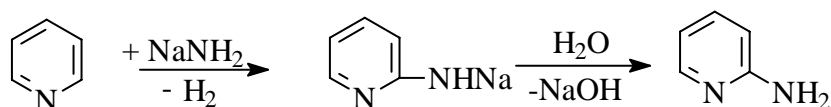


Phản ứng thế trực tiếp hidro thực hiện được ở các hợp chất thơm với các tác nhân hydroxylamin, natriamidua. Các tác nhân này đóng vai trò của một tác nhân nucleophin nên phản ứng trực tiếp với benzen rất khó khăn, phản ứng xảy ra khi trong nhân benzen đã có những nhóm thế hút điện tử mạnh như NO_2 , $-SO_3H$ làm dễ dàng cho sự tấn công nucleophin.

Chẳng hạn, trinitrobenzen phản ứng với hydroxylamin không cần xúc tác và ở lạnh



Phản ứng của piridin với amidua kim loại kiềm trong dung môi toluen, xylen hay dung môi trơ khác ở 110°C tạo thành 2-aminopiridin

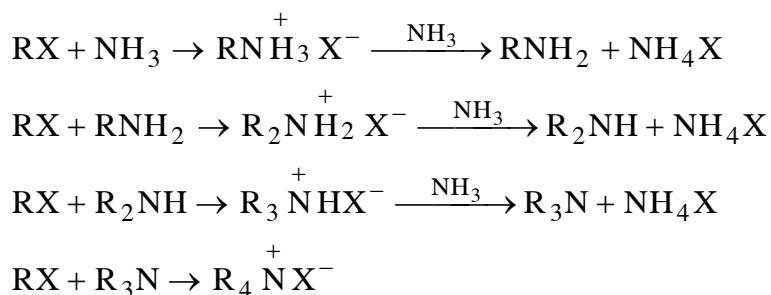


2. Amin hóa bằng phản ứng thế trực tiếp halogen

Phương pháp chung điều chế amin là phản ứng Hofmann phản ứng ankyt hay aryl hóa amoniac.

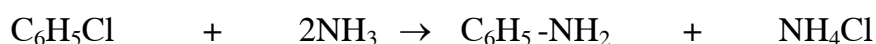
Các amin loại béo thu được khi cho dẫn xuất ankyt halogenua, thường là ankyt iodua tác dụng với amoniac, là phản ứng thế nucleophin vào cacbon no. Phản ứng dùng dung dịch amoniac trong nước hay trong rượu etylic, có thể dùng amoniac lỏng.

Ankyt halogenua tác dụng với amoniac thu được hỗn hợp amin bậc khác nhau : bậc một, hai, ba và muối amoni bậc bốn.

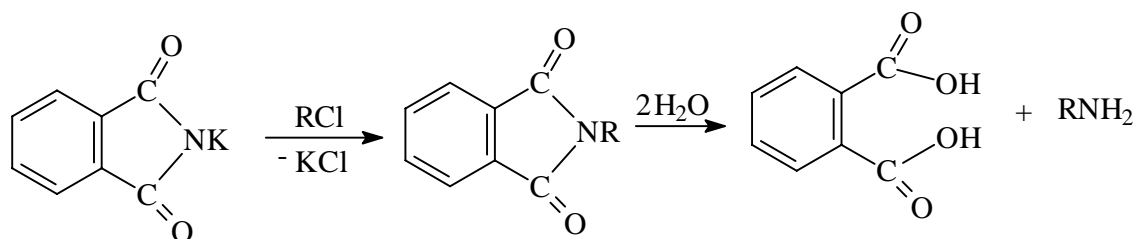


Khi tiến hành phản ứng có dư amoniac thu được amin bậc một. Khi có dư dẫn xuất halogen thu được amin bậc ba và muối amoni bậc bốn là chất phụ, khi chưng cất muối này phân tích thành amin bậc ba.

Halogen của aryl halogenua chỉ bị thế bởi nhóm amino khi có xúc tác, thường dùng muối đồng với dư dung dịch amoniac đặc ở 200-300°C và áp suất cao 60-100 atm.

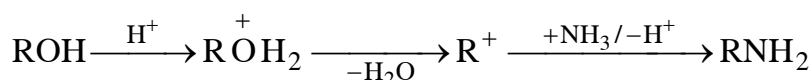


Phương pháp quan trọng trong phòng thí nghiệm điều chế amin bậc một là phản ứng Gabriel từ RX và kaliphtalimit.



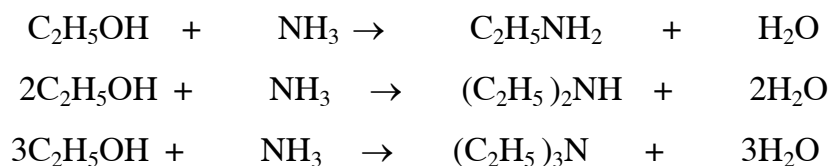
3. Amin hóa bằng phản ứng thế nhóm hydroxyl

Hydroxyl của ancol khó phản ứng trực tiếp với amoniac, song có thể thế dễ dàng khi proton hóa nhóm hydroxyl.



Phản ứng tiến hành trong nồi hấp khi đun nóng hỗn hợp chất ban đầu với một lượng nhỏ axit sunfuric hay axit clohydric.

Cũng có thể cho hỗn hợp hơi ancol và amoniac đi qua xúc tác loại nước như Al_2O_3 hay ThO_2 ở nhiệt độ 300°C , thu được hỗn hợp amin.



Có thể tách hỗn hợp amin bằng chưng cất, nhưng nói chung rất khó khăn, thường tách biệt bằng dung môi. Cho hỗn hợp tác dụng với rượu etylic tuyệt đối để loại NH_4Cl không tan, nước lọc còn hỗn hợp clohydrat của amin, cho bay hơi đến khô, rồi cho tác dụng với CHCl_3 clohydrat của amin bậc hai và ba tan còn bậc một không tan. Tách amin bậc hai và ba bằng axit nitơ.

Người ta cũng dùng arylsunfoclorua. Cho hỗn hợp amin tác dụng với dung dịch KOH để loại NH_4Cl rồi tác dụng với p-toluensunfoclorua hay α hoặc β -naphtalensunfoclorua, trong đó amin bậc ba không phản ứng, còn amin bậc hai và một tạo muối. Chiết hỗn hợp phản ứng bằng eter, muối amin bậc hai còn lại trong dung dịch. Xử lý dung dịch eter bằng axit HCl , tách amin bậc ba ở dạng muối clohydrat trong dung dịch, cô rồi xử lý bằng kiềm. Muối của amin bậc một còn lại trong dung dịch kiềm được tách ra bằng axit hóa rồi thủy phân muối sẽ thu được amin bậc một.

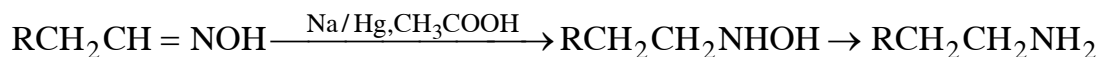
4. Chuyển hóa các nhóm chứa nitơ thành nhóm amin.

Phản ứng phổ biến nhất là phản ứng khử những hợp chất chứa nitơ liên kết với cacbon như khử amit, nitrin, imin, izonitrit, oxim, hidrazo, nitro và nitrozo thành amin.

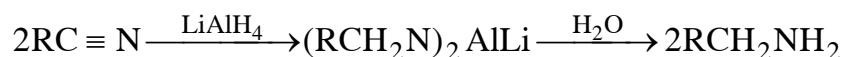
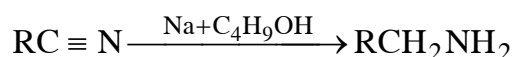
Các amit của acid bị khử bằng liti nhômhidrua



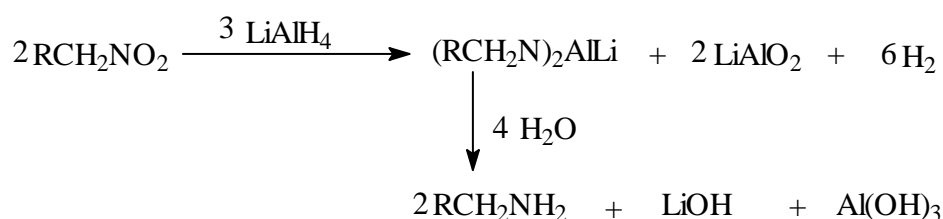
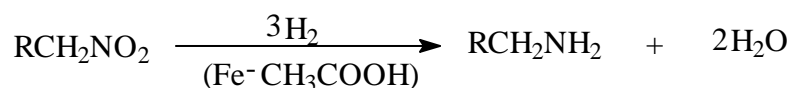
Khử oxim bằng hỗn hống natri hay nhôm trong môi trường acid acetic



Nitrin bị khử thành amin bằng hidro mới sinh khi tác dụng kẽm hay thiếc với acid clohidric hay acid sunfuric, natri với ancol khan tuyệt đối (butylic hay amylic), cũng dùng liti nhôm hydrua



Nhóm nitro bị khử thành amin bằng bột sắt với axit axetic khi đun nóng hoặc bằng dung dịch đặc sôi của natrihydrosunfat hoặc bằng liti nhômhydrua.

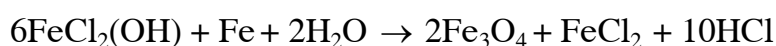
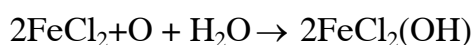
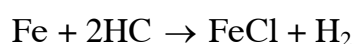


Hợp chất nitro thơm cũng được khử bằng amonisunfua, sắt với axit clohydric hay sunfuaric, thiếc với axit clohydric, hydrosunfua và natrisunfua, hydrosunfit và bằng hidro xúc tác.

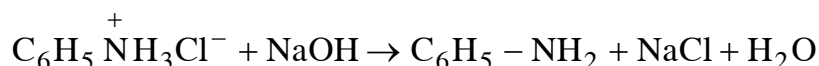
Trong phòng thí nghiệm thường dùng sắt trong axit clohidric.



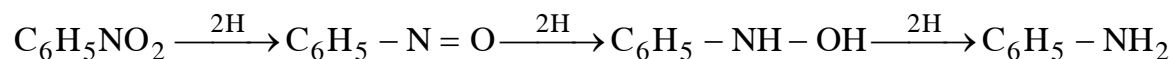
Thường lấy một lượng axit nhỏ hơn tính toán vì trong quá trình sắt(II)clorua tạo thành cũng là chất khử, chuyển thành sắt (III) tách ra HCl theo phương trình.



Anilin tạo thành ở dạng muối, bị phân tích bằng kiềm hay cacbonat rồi tách ra bằng chưng cất lôi cuốn hơi nước.



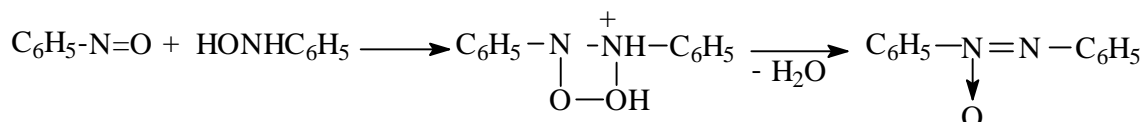
Trong phản ứng này có tạo thành hai sản phẩm trung gian : Nitrozobenzen và phenylhydroxylamin.



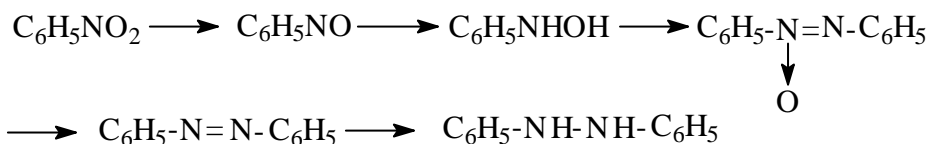
Trong môi trường axit trực tiếp thu được anilin, không tách ra được các hợp chất trung gian.

Trong môi trường trung tính (khi dùng bột kẽm với amoniclorua) có thể tách được phenylhydroxylamin.

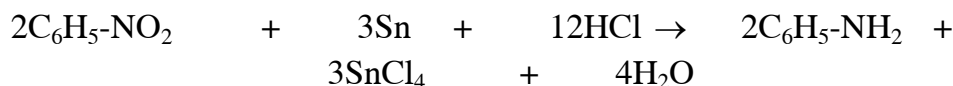
Trong môi trường kiềm, nitrozobenzen và phenylhydroxylamin tương tác với nhau tạo thành azoxybenzen



Nếu dùng chất khử yếu, natri metylat, phản ứng dừng lại ở giai đoạn này và tách ra được azoxybenzen, nếu dùng chất khử mạnh, bột kẽm trong kiềm tạo thành hidrazobenzen qua giai đoạn tạo thành azoxybenzen và azobenzen

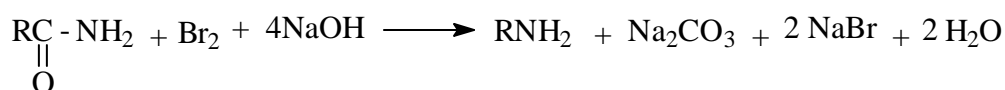


Phản ứng khử bằng thiếc ít dùng trong công nghiệp, thường dùng trong phòng thí nghiệm vì có tác dụng khử mạnh. Phương trình khử



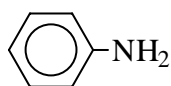
Amin hóa bằng phản ứng chuyển vị các hợp chất chứa nitơ cũng dùng để điều chế amin bậc một.

Các amit của acid phản ứng với brom hay clo trong môi trường kiềm tạo thành amin bậc một có số cacbon nhỏ hơn amit ban đầu là một cacbon

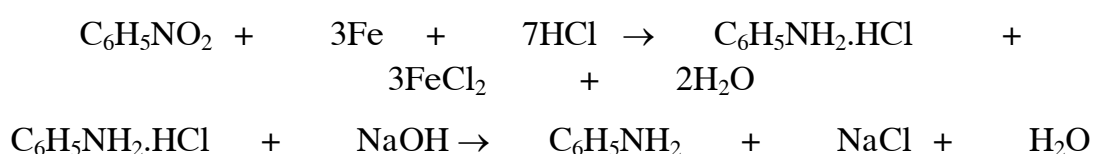


THÍ NGHIỆM 18

ĐIỀU CHẾ ANILIN



Phản ứng chính



Hóa chất

Nitrobenzen 12,4g hay 10,1ml ; acid clohydric (d=1,19) 90ml ; sắt (vỏ bào) 20g;NaOH; etylic ; CaCl₂ ;KOH.

Cách tiến hành

Cho 0,1ml nitrobenzen và 20g vỏ bào sắt vào bình cầu có lắp ống sinh hàn hồi lưu. Cho từng phần 1-2ml của 90ml acid clohydric vào bình phản ứng ⁽¹⁾ đồng thời lắc bình. Nếu phản ứng xảy ra mạnh thì làm lạnh bình bằng nước ; nếu quá chậm có thể đun nhẹ bình. Sau khi cho hết nửa lượng acid, có thể cho nhanh hơn mỗi lần 10-20ml. Sau đó đun nóng bình trên bếp cách thủy trong 30 phút và lắc. Phản ứng được coi như kết thúc khi hết mùi nitrobenzen và sắt chuyển thành oxit màu đỏ gạch. Sau đó cho thêm 20ml nước và từng phần nhỏ dung dịch 30g NaOH trong 40ml nước cho đến khi phản ứng kiềm theo giấy quì.

Chưng cất lôi cuốn hơi nước lấy anilin cho đến khi nước cất ra trở thành hoàn toàn trong suốt ⁽²⁾. Dùng phễu chiết tách lấy anilin.

Chiết lớp nước bằng eter (mỗi lần 20ml), làm khô tất cả bằng KOH rắn. Chưng cất trên cách thủy thu lấy eter rồi chưng cất bằng ống sinh hàn không khí thu lấy anilin ở nhiệt độ 182-185°C.

Hiệu suất 7g (71% so với lý thuyết) ⁽³⁾

Ghi chú

1) Dùng lượng dư lớn acid HCl để giảm thời gian phản ứng. Có thể dùng 10ml acid với 37ml nước với lượng chất đầu như trên nhưng cho sất, nước và acid đun sôi trong 10 phút rồi cho dần nitrobenzen. Có thể cho 24g Sn và nitrobenzen vào bình rồi cho dần acid clohidric vào sau

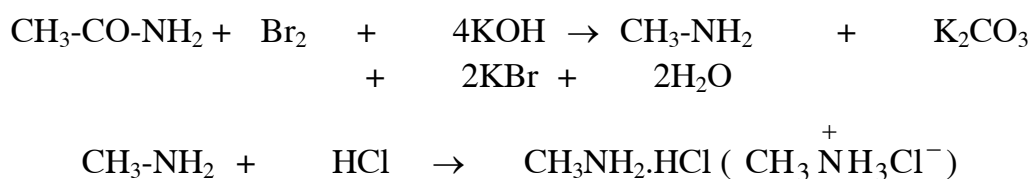
2) Khi chưng cất có thể thêm vào bình hứng NaCl để hạn chế tính tan của anilin.

3) Anilin là chất lỏng không màu hay vàng nhạt, sẫm lại khi tác dụng với ánh sáng và không khí, tan trong rượu etylic, eter, ít tan trong nước. $t_s=181,1^\circ\text{C}$, $d=1,0217$

Thí nghiệm 19

ĐIỀU CHẾ METYLAMIN

Phản ứng chính



Hóa chất

axetamit 15 gam, Brom 15 ml, KOH, axit clohidric, rượu etylic tuyệt đối.

Cách tiến hành

Cho 15 gam axetamit và 13ml Brom vào bình cầu, lắc hỗn hợp và làm lạnh trong nước lạnh, cho thêm từng phần dung dịch của 25gam KOH trong 175ml nước cho đến khi màu đỏ sẫm chuyển thành màu vàng sáng của bromaxetamit.

Lắp ống sinh hàn hồi lưu và phễu nhỏ giọt chứa dung dịch gồm 40gam KOH trong 75ml nước. Cho từ từ dung dịch kiềm đó xuống bình, xong đun nóng hỗn hợp trên bếp cách thủy ở $70\text{-}75^\circ\text{C}$ cho đến khi mất màu thường 15-30 phút⁽¹⁾.

Tách lấy metylamin tạo thành bằng cách chưng cất lôi cuốn hơi nước vào bình hứng chứa 30 ml axit clohidric đặc trong 20 ml nước để tạo thành muối metylamin clohidrat. Chưng cất cho đến khi nước ngưng trong bình hứng không còn phản ứng kiềm. Chuyển chất thu được vào bát sứ, cô trên bếp cách thủy cho đến khô, sau đó cho vào bình làm khô trong 10-12 giờ (trong bình làm khô chân không) hay làm khô trong tủ sấy ở 100°C cho khô hoàn toàn.

Cho sản phẩm vào rượu etylic tuyệt đối, đun sôi, lọc loại amoniaclorua, cô nước lọc còn lại đến thể tích nhỏ, làm lạnh nhanh sẽ tách ra kết tủa metylamin clohidrat, lọc trên phễu Buchner, rửa bằng ít rượu etylic và làm khô trong bình làm khô.

Hiệu suất metylamin clohidrat 7-10 gam.

Muốn thu được metylamin tự do, cho 3gam metylamin clohidrat vào bình Wurtz, lắp phễu nhỏ giọt, ống nối và ống sinh hàn xuôi. Cho thêm từ phễu nhỏ giọt 35ml dung dịch KOH 50%, và đun nóng bình. Metylamin tách ra ở dạng khí có mùi hắc.



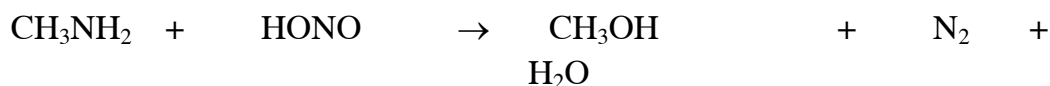
Ghi chú

1) Không được quá nhiệt độ trên, metylamin clohidrat bột kết tinh không màu tan trong nước, rượu etylic, không tan trong eter, axeton, $t_{nc} = 227-228^\circ\text{C}$. Metylamin là chất khí mùi tanh, dễ cháy dễ tan trong etylic ancol, độc.

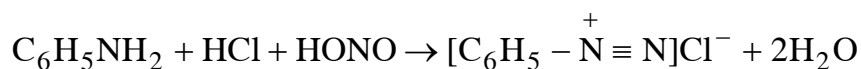
VII. PHẢN ỨNG DIAZO HÓA VÀ GHÉP CẶP

Phản ứng diazo hóa là phản ứng tạo thành hợp chất muối diazoni khi tác dụng acid nitro với amin bậc một trong môi trường acid.

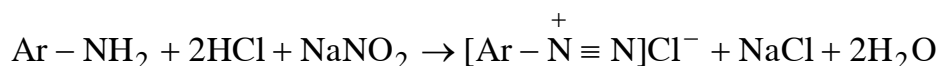
Muối diazoni cũng như cũng như các hợp chất diazoni khác của amin thấp không vòng rất không bền, phân tích thành ancol và nitơ, thường được điều chế bằng các phương pháp khác.



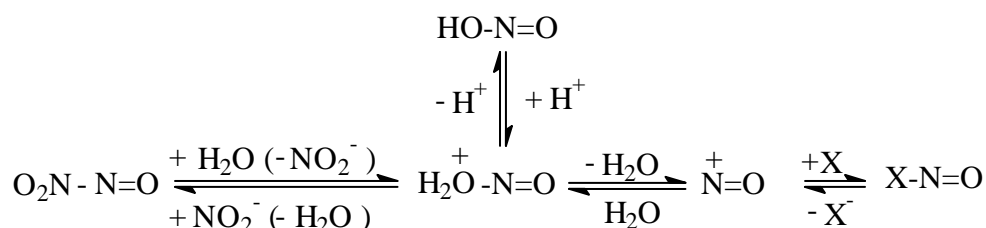
nên phản ứng này đặc trưng cho các amin thơm bậc một



Trên thực tế acid nitro không bền nên thường dùng acid nitro mới sinh khi tác dụng natri nitrit với acid vô cơ mạnh (thường acid clohidric hay sunfuric)



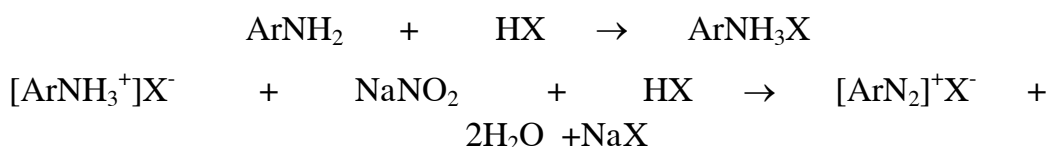
Phản ứng diazo hóa thuộc loại phản ứng thế hydro của nhóm amin bằng tác nhân electrophin. Tác nhân diazo hóa từ acid nitro trong môi trường acid có thể là



phụ thuộc vào nồng độ của acid vô cơ.

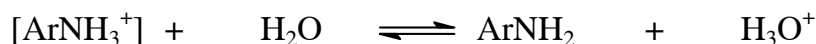
Muốn diazo hóa 1 mol amin, về lý thuyết, cần 1mol natri nitrit. Lượng acid nitro dư được xác định ở cuối phản ứng bằng giấy hồ tinh bột. Acid nitro tạo thành từ natri nitrit trong môi trường acid phản ứng với KI tách ra iod, làm xanh giấy hồ tinh bột. Phản ứng diazo hóa cần dư rất ít acid nitro ở cuối phản ứng.

Phải dùng 2 mol acid vô cơ cho 1 mol amin, 1mol acid cần để tạo thành muối azoni, còn mol thứ hai dùng để tạo thành acid nitro



Trong thực tế lượng acid được dùng lớn hơn nhiều so với tỷ lệ hợp thức đòi hỏi.

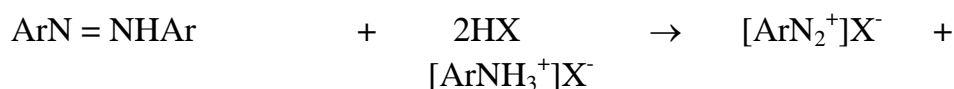
Trong quá trình diazo hóa, dung dịch cần phải có phản ứng acid, và amin thơm tự do tham gia vào phản ứng trong môi trường acid tạo thành do sự thủy phân muối



Trong môi trường acid yếu (pH lớn) cân bằng ion amoni \rightleftharpoons amin chuyển mạch về phía tạo ra amin tự do, rất khó tan trong nước (trừ các amin có chứa nhóm sunfo và cacboxyl) và có phản ứng phụ

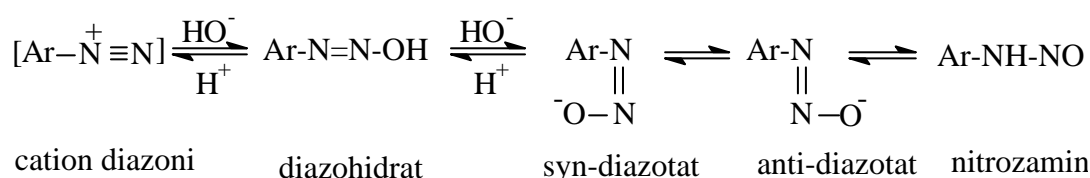


Dưới tác dụng của acid dư, hợp chất diazoamoni phân hủy thành muối diazoni và muối amoni



Acid ảnh hưởng đến phản ứng diazo hóa theo hai hướng ngược nhau : một mặt, acid làm giảm nồng độ amin tự do, làm giảm khả năng phản ứng, mặt khác làm tăng nồng độ tác nhân diazo hóa, làm tăng khả năng phản ứng. Thường sự xúc tiến diazo hóa gây ra do sự tăng nồng độ tác nhân diazo hóa chiếm ưu thế hơn, nên trong phản ứng diazo hóa bao giờ cũng dùng acid.

Trong dung dịch nước tồn tại cân bằng giữa các dạng khác nhau của hợp chất diazo, phụ thuộc vào nồng độ của ion hidro trong dung dịch

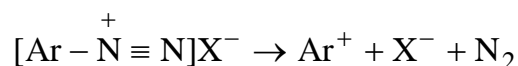
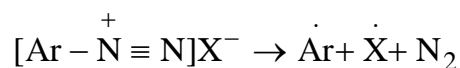


Trong môi trường acid, cân bằng chuyển về phía tạo thành cation diazoni, khi tăng pH của môi trường, cân bằng chuyển về phía ion diazotat.

Phản ứng diazo hóa được tiến hành ở nhiệt độ thấp, thường ở 0-2°C, bằng cách làm lạnh dung dịch trong nước đá, có khi thêm nước đá vào bình phản ứng. Các dung dịch diazo không được để lâu và không để ngoài ánh sáng mặt trời.

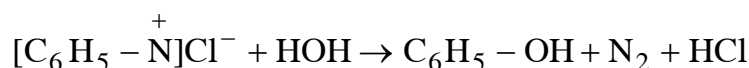
1. Phản ứng của muối diazoni

Nhóm diazo có thể bị thế bởi các nhóm thế khác có tính nucleophin như hydroxyl, nitrin, clo, brom, iod... Muối diazoni không bền thường bị phân tích đồng li hay dị li

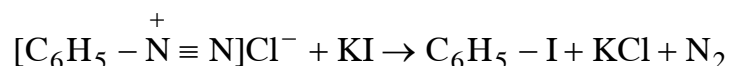


Sự phân tích dị li xảy ra trong dung môi phân cực, còn đồng li trong môi trường kém phân cực hơn và anion của muối là anion của acid yếu.

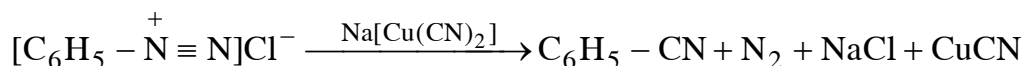
Khi đun nóng dung dịch acid của muối diazoni sẽ tạo thành phenol và tách nitơ



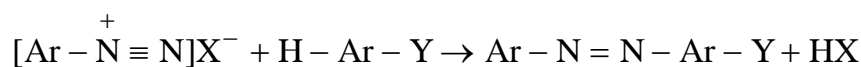
Nhóm diazoni cũng được thế bởi iod khi đun nóng muối diazoni với KI cho hiệu suất tốt



Nitrin của acid thơm cũng thu được khi tác dụng xyanua đồng (thường dùng phức tan $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ với dung dịch muối diazoni



Muối diazoni có khả năng phản ứng với phenol và amin thơm để tạo thành hợp chất azo gọi là phản ứng tiếp vĩ azo. Phản ứng chung là

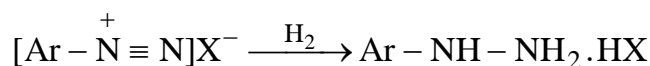


Phản ứng tiếp vĩ là phản ứng thế S_E nhưng cation diazoni là tác nhân electrophin yếu nên chỉ tương tác được với những hợp chất thơm có khả năng phản ứng cao như những hợp chất có chứa nhóm thế loại I (+I và +C), đó là amin và dẫn xuất thế ankyl, phenol, và eter.

Phản ứng tiếp vĩ phụ thuộc nhiều vào giá trị pH của môi trường phản ứng. Dung dịch muối diazoni điều chế ra có môi trường acid mạnh, trong môi trường đó, nói chung phản ứng tiếp vĩ không xảy ra. Môi trường kiềm mạnh cũng không thích hợp cho phản ứng này. Vì tạo thành diazotat không có khả năng tham gia phản ứng. Thực tế, phản ứng tiếp vĩ chỉ xảy ra trong môi trường acid yếu hay trung tính đối với amin (pH=3,5-7) và trong môi trường kiềm yếu đối với phenol (pH=5-8).

Phenol và amin tiếp vĩ trước hết vào vị trí para. Nếu vị trí này bị chiếm bởi nhóm COOH hay SO_3H thì các nhóm đó bị thay thế, nếu là nhóm CHO thì tiếp vĩ xảy ra ở vị trí ortho. α -Naphthol tiếp vĩ ưu tiên ở vị trí 4 còn β -naphthol ở vị trí 1.

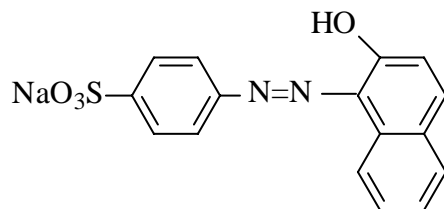
Phản ứng không tách ra nitơ, quan trọng là phản ứng khử hợp chất diazo tạo thành hidrazin.



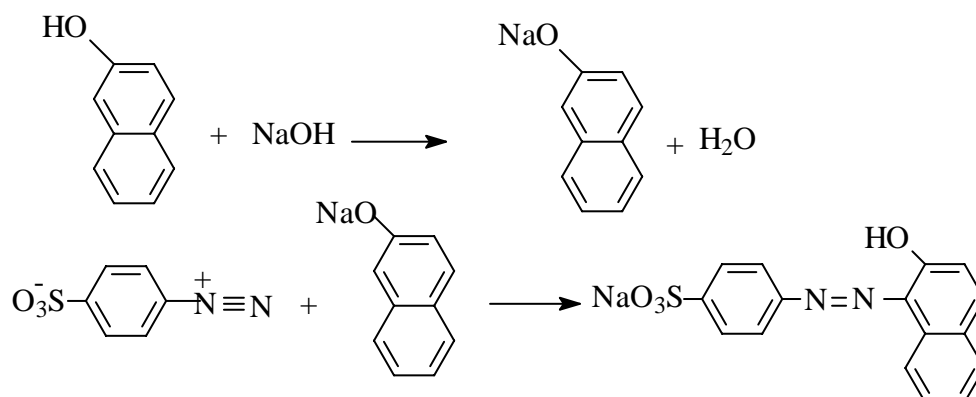
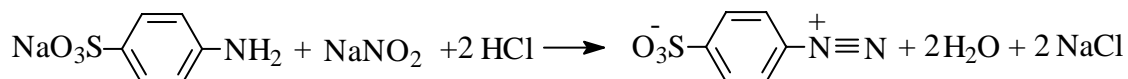
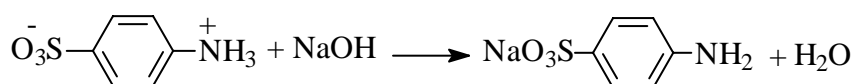
Thường thực hiện phản ứng này bằng cách trộn muối diazoni với dung dịch của thiếc clorua ở nhiệt độ thấp hay tác dụng acid sunfuro với muối diazoni.

THÍ NGHIỆM 20

ĐIỀU CHẾ β -NAPHTHOL DA CAM



Phản ứng chính



Hóa chất

Acid sunfanilit 5g ; β -naphthol 4g ; NaNO_2 2g ; dung dịch NaOH 2N ; HCl 4N; NaCl .

Cách tiến hành

Hòa tan 5g β -naphthol trong 50ml dung dịch NaOH 2N trong cốc.

Hòa tan 5g acid sunfanilit trong 12,5ml dung dịch NaOH 2N trong cốc khác, cho thêm dung dịch của 2g NaNO_2 trong 25ml nước, làm lạnh dung dịch bằng nước đá, khuấy dung dịch thu được, cho thêm 25ml dung dịch acid HCl 4N.

Sau đó cho dung dịch thứ hai này vào dung dịch trên và khuấy. Tiếp tục khuấy trong 30 phút. Chất màu da cam dạng lá tách ra. Để giảm tính tan

của chất màu, cho thêm dung dịch NaCl bão hòa. Lọc lấy chất màu trên phễu Buchner, rửa bằng một ít nước lạnh, ép chất màu trên phễu rồi làm khô trong không khí.

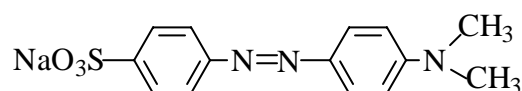
Hiệu suất 8 gam (70-75% so với lý thuyết)⁽¹⁾.

Ghi chú :

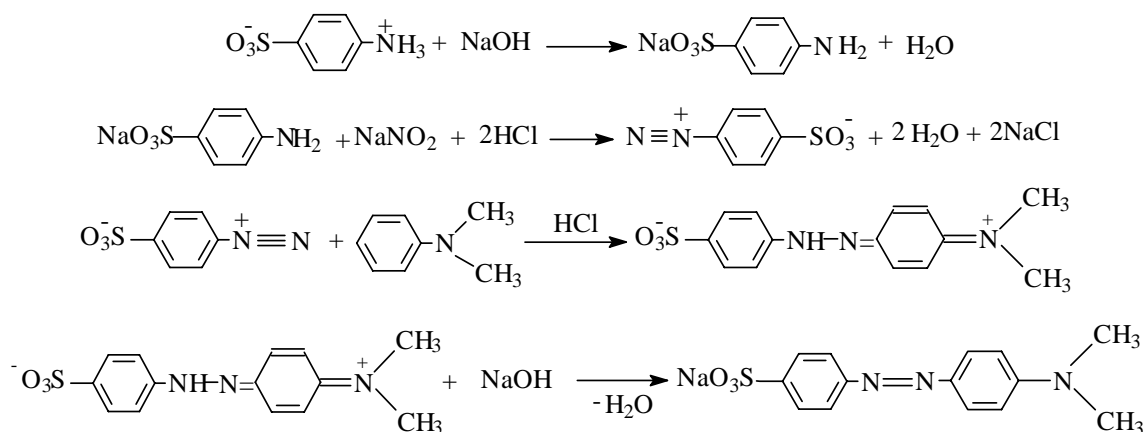
1) β -Naptol da cam hay còn gọi là da cam (II), da cam axit là chất kết tinh màu vàng da cam sáng, tan tốt trong nước, là phẩm nhuộm len, lụa, da, gỗ, giấy trong công nghiệp.

THÍ NGHIỆM 21

ĐIỀU CHẾ HELIANTHIN



Phản ứng chính

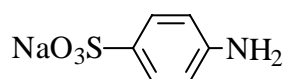


Hóa chất

Axit sunfanilic 5gam; Natrinitrit 2 gam; dung dịch natrihydroxit 2N (12,5 ml); axit clohidric 2N (12,5 ml); axit clohidric 1N (25 ml) ; Dimetylanilin 3gam(3ml).

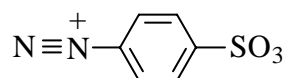
Cách tiến hành

Hòa tan 5 gam tinh thể axit sunfanilic vào 12,5 ml dung dịch NaOH 2N trong một cốc 250 ml đồng thời đun nhẹ. Axit sunfanilic tan kém trong nước nên phải chuyển nó dưới dạng muối natri.



Khi axit đã hòa tan hết, dung dịch phải có môi trường kiềm (thử bằng giấy quì). Làm lạnh dung dịch trong nước, rồi cho 2 gam Natrinitrit trong 120ml nước vào, khuấy đều hỗn hợp cho đến khi natrinitrit tan hoàn toàn. Sau đó làm lạnh dung dịch bằng nước đá.

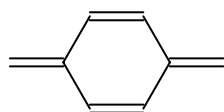
Rót dung dịch trên vào cốc 500ml có chứa 12,5ml dung dịch axit clohidric 2N, đồng thời khuấy mạnh, một phút sau những kết tủa bột trắng của muối diazonium xuất hiện.



Sản phẩm nhận được không cần tách ra mà được sử dụng như chất trung gian, muối này bền hơn các muối diazonium khác và có thể giữ chúng trong nhiều giờ.

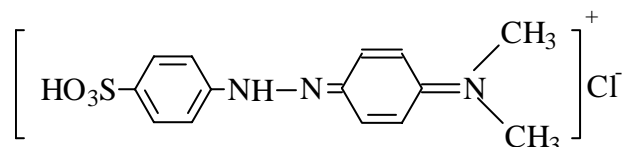
Hòa tan 3 ml dimetylanilin chưng cất lại, vào 25 ml dung dịch axit clohidric 1N trong một chiếc cốc nhỏ. Phải hòa tan hoàn toàn dimetylanilin (không có lớp dầu trên mặt dung dịch).

Cho dung dịch trên vào muối diazonium chứa trong cốc 500ml và khuấy mạnh. Trong 5-10 phút một lớp phẩm màu kháng axit màu đỏ được tạo thành. Để chuyển sang dạng muối natri, cho dung dịch NaOH 2N vào hỗn hợp cho đến khi có phản ứng kiềm mạnh. Khuấy và đun sôi hỗn hợp. Trong trường hợp này phần lớn phẩm màu chuyển vào dung dịch.

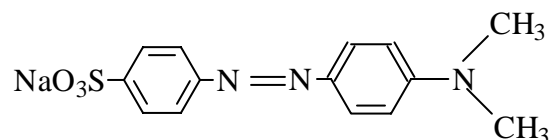


Trong môi trường kiềm Helianthin có màu vàng. Trong môi trường trung tính nó có màu cam, trong môi trường axit nó có màu đỏ, nó có thể chuyển màu ở pH = 3-4,5 do sự thay đổi một nhóm mang màu từ cấu trúc quinoid sang nhóm cấu trúc azo -N=N-.

Đỏ helianthin có cấu trúc quinoid:



Khi cho kiềm vào, vàng helianthin được tạo thành với cấu trúc azo



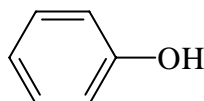
Làm lạnh hỗn hợp trong nước đá, lọc kết tủa muối natri của phẩm màu cam trên phễu Buchner.

Sản phẩm có thể kết tinh lại ngay trong một lượng nhỏ nước.

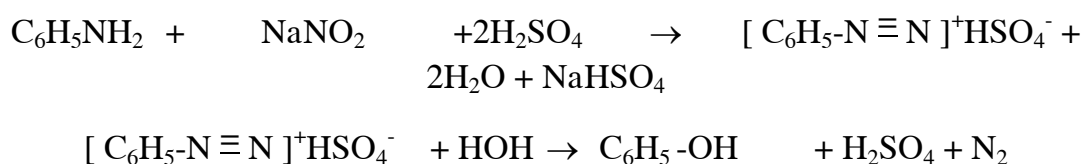
Helianthin có dạng vảy hay bột, thường dùng làm chất chỉ thị màu axit, kiềm.

THÍ NGHIỆM 22

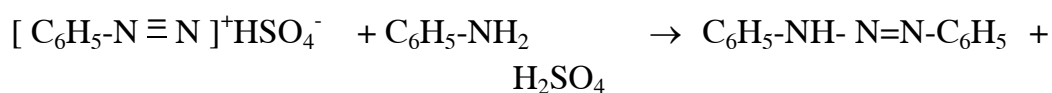
ĐIỀU CHẾ PHENOL

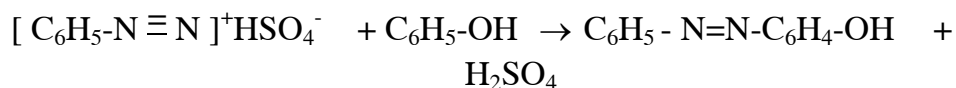


Phản ứng chính



Phản ứng phụ





Hóa chất

Anilin 9,2 ml ; Natrinitrit 7 gam ; acid Sunfuric H₂SO₄ đặc 10ml ; NaCl ; eter, Natrisunfat hay CaCl₂ ; nước đá.

Cách tiến hành

Cho 50 ml nước vào cốc cỡ 300 ml, thêm dần dần 10 ml H₂SO₄⁽¹⁾, rồi vừa khuấy vừa cho từ từ 9,2 ml anilin vào dung dịch đang nóng đó sao cho anilin tan hoàn toàn. Nếu dung dịch không trong suốt thì đun nóng cho tan hoàn toàn. Làm lạnh dung dịch thu được đến nhiệt độ thường, thêm dần khoảng 75 gam đá nghiền nhỏ để đưa nhiệt độ xuống 0°C⁽²⁾.

Cho dung dịch 7 gam natri nitrit trong 50 ml nước chứa trong phễu nhỏ giọt lắc trên cốc vào hỗn hợp làm lạnh. Trong thời gian phản ứng giữ cho nhiệt độ không vượt quá 5°C. Khi cần thiết, cho thêm nước đá. Khi đã cho phần lớn dung dịch natri nitrit, khuấy 5 phút, lấy mẫu thử bằng hồ tinh bột để kiểm tra nồng độ nitơ tự do. Khi thấy phản ứng có màu xanh với giấy hồ tinh bột thì kết thúc phản ứng⁽³⁾.

Chuyển dung dịch muối Diazoni thu được trong suốt đó vào bình cầu cỡ 500ml và để ở nhiệt độ thường trong 15 - 20 phút. Muối phenyldiazoni dần dần bị phân tích, tách ra N₂ tạo thành phenol. Nếu phản ứng chậm thì có thể đun nóng trên cách thủy ở 40 - 50°C, thỉnh thoảng lắc và tiến hành cho đến khi không thấy bọt khí N₂ tách ra.

Tách lấy phenol bằng chưng cất lôi cuốn hơi nước cho đến khi thử nước cất ra không còn có phản ứng của phenol (bằng nước Brom). Cho thêm 7,5 gam NaCl, chiết lấy phenol bằng eter (hai lần với eter) làm khô bằng natrisunfat khan hay CaCl₂, chưng cất lấy eter trên cách thủy rồi chưng cất lấy phenol ở nhiệt độ 170-183°C, thu được phenol kết tinh khi làm lạnh.

Hiệu suất 6 gam (65% lý thuyết)⁽⁴⁾.

Ghi chú

1) Trong môi trường axit sunfuric, tốc độ phản ứng diazo hóa thấp hơn trong môi trường axit HCl, song trong axit HCl có tạo thành sản phẩm phụ là dẫn xuất clo.

2) Trong khi làm lạnh, cần khuấy mạnh để anilin sunfat tách ra ở dạng tinh thể nhỏ dễ diazo hóa.

3) Mỗi lần thử, phải lấy mẫu sau khi cho axit nitơ được 5 phút. Cũng có thể cho phản ứng kết thúc khi tất cả các muối anilinsunfat hoàn toàn chuyển vào dung dịch.

4) Phenol là chất kết tinh, dễ tan trong rượu, eter, $t_s = 182,3^\circ\text{C}$; $n_D = 1,5402$, tạo hidrat với nước $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, là chất dễ gây bỏng da độc với hệ thần kinh.

VIII. Phản ứng oxy hóa và khử

1. Phản ứng oxy hóa

Quá trình oxy hóa ở mạch cacbon của phân tử tức là gắn nguyên tử oxy vào nguyên tử cacbon.

Tác nhân oxy hóa thường dùng là oxy không khí hay các tác nhân oxy hóa khác. Nhiều cơ chế oxy hóa chưa được thiết lập rõ ràng, nhưng có thể cho rằng, trong quá trình oxy hóa, chất hữu cơ biểu hiện tính chất nucleophin, sự dễ dàng oxy hóa tăng theo độ nucleophin của nó, nghĩa là vào khả năng cho electron, còn tác nhân oxy hóa là tác nhân electrophin.

Quá trình oxy hóa không chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất oxy hóa và chất bị oxy hóa mà còn vào điều kiện phản ứng (nhiệt độ, dung môi, nồng độ v.v..)

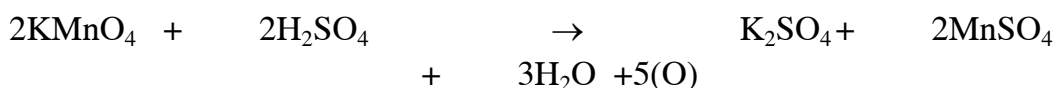
Quá trình oxy hóa có kèm theo sự tách hidro nguyên tử có tên chung là phản ứng dehidro hóa.

TÁC NHÂN OXY HÓA : thường dùng các tác nhân vô cơ hay hữu cơ, như sau :

Kalipemanganat KMnO_4 : trong môi trường trung tính hay kiềm



Trong môi trường acid



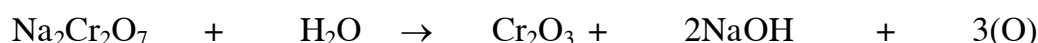
Anhidrit cromic



Natri hay kali bicromat : là chất oxy hóa phổ biến nhất



Trong môi trường trung tính



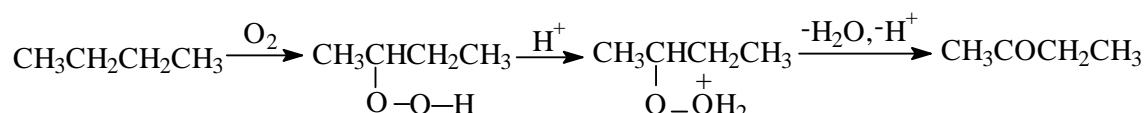
Trong môi trường acid, thường axit sunfuric



Axit nitric : phân tích oxi theo hai hướng

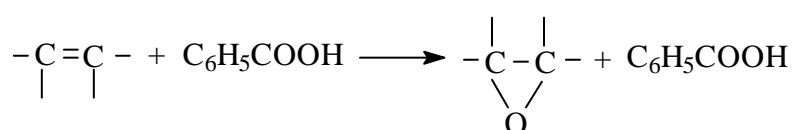


OXI HÓA HIDROCARBON MẠCH KHÔNG VÒNG : Hidrocarbon parafin bền với các tác nhân ion nhưng dễ tham gia vào các phản ứng gốc tự do. Sự oxy hóa parafin thường thực hiện bằng oxy phân tử khi có chất xúc tác. Phản ứng ưu tiên vào carbon bậc ba tạo nên các sản phẩm chứa oxy qua hợp chất trung gian là hidropeoxit

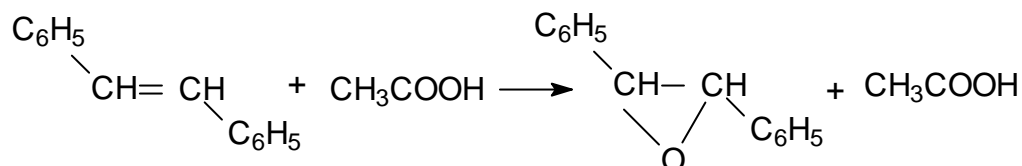


Sự oxy hóa các parafin rắn được thực hiện bằng cách cho không khí đi vào hydrocarbon nóng chảy (80-100°C) có mặt xúc tác như muối Mn, khi đó phân tử bị phân cắt và tạo thành một hỗn hợp các acid cacboxylic.

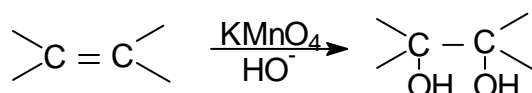
Liên kết đôi của anken bị oxy hóa dễ dàng. Khi tác dụng với oxy có xúc tác bạc hay các peacid, anken bị oxy hóa thành α -oxit



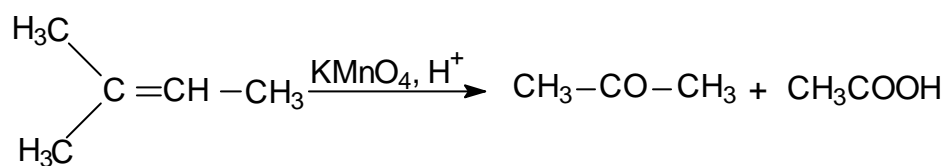
Đặc điểm của phản ứng này là bảo toàn được cấu hình của anken



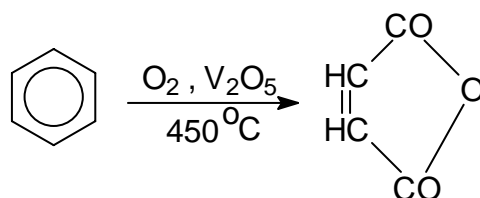
Khi tác dụng dung dịch KMnO_4 loãng trong môi trường kiềm, anken bị oxy hóa thành 1,2-diol, thường gọi là phản ứng hydroxyl hóa



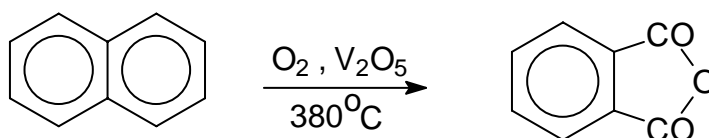
Khi oxy hoá bằng những tác nhân mạnh như KMnO_4 trong môi trường acid, hay CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong môi trường acid sẽ phân cắt mạch cacbon ở chỗ nối đôi tạo thành các acid và những hợp chất chứa oxy.



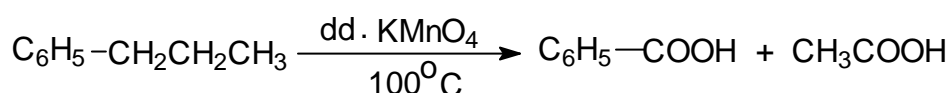
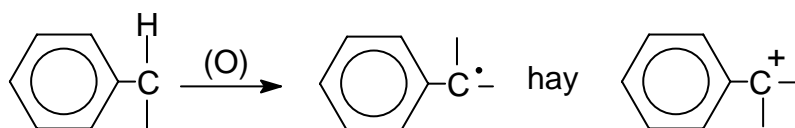
OXY HÓA HYDRO CACBON THƠM : Benzen và naphtalen tác dụng với oxy không khí có xúc tác V_2O_5 bị oxy hóa (phá vỡ vòng) thành anhidrit maleic và phthalic tương ứng



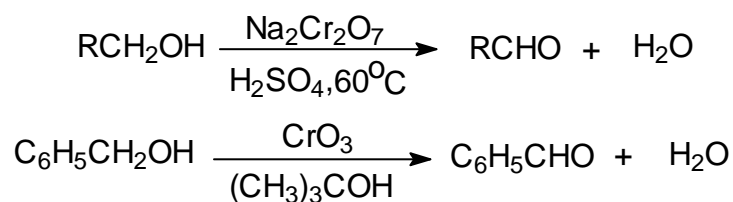
Khi chất oxy hóa mạnh tác dụng với đồng đẳng của benzen thì nguyên tử cacbon ở mạch nhánh dính với nhân thơm bị oxy hóa, nghĩa là sự oxy hóa xảy ra ở vị trí benzylic.



Sự dễ dàng oxy hóa ở nguyên tử cacbon này được giải thích bằng sự hình thành gốc hay cacbocation benzylic bền

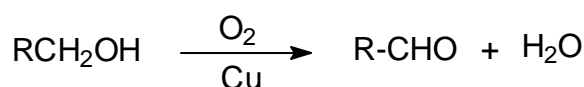


OXI HÓA ANCOL : Ancol bậc một bị oxy hóa thành andehyt khi dùng natri bicromat trong acid sunfuric hay acid cromic trong rượu etylic hay piridin

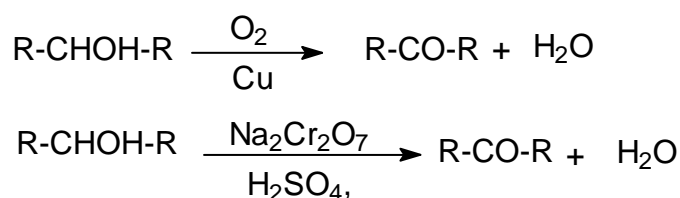


Andehyt tạo thành được cất ngay ra khỏi môi trường oxy hóa để ngăn ngừa sự oxy hóa tiếp.

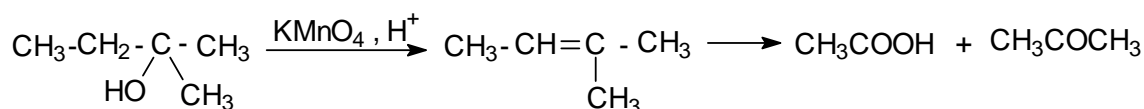
Có thể cho hỗn hợp hơi ancol và oxy không khí đi qua xúc tác Cu hay Zn ở nhiệt độ 400-600°C



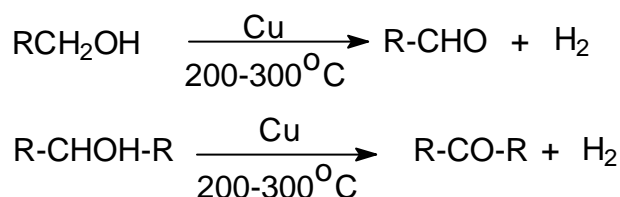
Ancol bậc hai trong những điều kiện tương tự bị oxy hóa thành xeton



Ancol bậc ba bền vững với chất oxy hóa, tuy nhiên trong những điều kiện cao, sự oxy hóa xảy ra có sự phân cắt mạch C-C tạo thành acid và ceton có mạch cacbon ngắn hơn so với ancol ban đầu

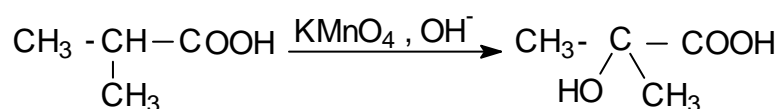


Hiện nay phương pháp có tính chất công nghiệp là dehidro hóa ancol bằng xúc tác, thường dùng Cu, Ag, đồng cromat, Pt, Ni, Pd



Phản ứng thường ở nhiệt độ cao. Người ta có thể dùng chất nhận hidro như quinon, nitrobenzen, v.v...

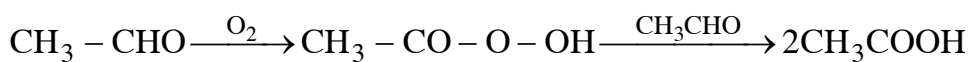
Sự oxy hóa các acid béo thành hydroxyacid chỉ đạt được trong trường hợp acid cacboxylic có chứa nguyên tử cacbon bậc cao



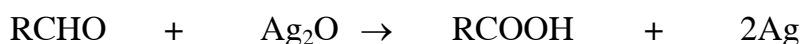
Phenol rất dễ bị oxy hóa ngay cả với oxy không khí nên khi giữ phenol lâu sẽ có màu hồng. Phenol càng không tinh khiết, càng dễ bị oxy hóa nhanh hơn. Sự oxy hóa phenol bằng oxy không khí xảy ra theo cơ chế gốc, tạo thành gốc phenoxy chuyển thành gốc phenyl ở trạng thái cân bằng. Các gốc này không bền để tham gia vào những chuyển hóa khác nhau, trong đó có sự tạo ra những dime và polime không màu.



OXI HÓA ANDEHYT VÀ CETON :Andehyt có thể bị oxy hóa ngay cả với oxy không khí (tự oxy hóa) thành acid cacboxylic. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc.

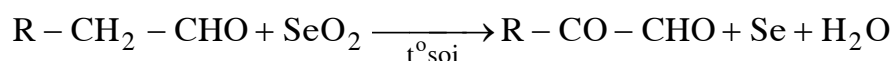
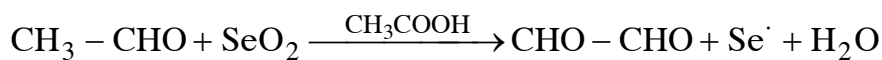


Các tác nhân oxy hóa yếu như Ag_2O cũng oxy hóa được andehyt

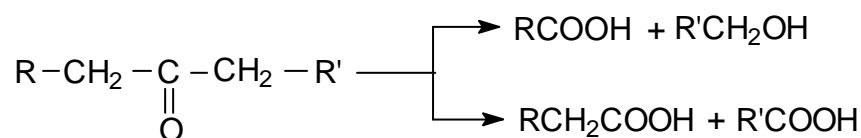


Thường dùng dung dịch muối AgNO_3 trong nước amoniac.

Khi dùng SeO_2 trong acid, nhóm methyl hay metylen ở nhóm andehyt trong phân tử andehyt bị oxy hóa cho glioxal



Oxy hóa ceton thành acid đòi hỏi điều kiện khắc nghiệt hơn và xảy ra phân cắt mạch cacbon



2. Phản ứng khử

Phản ứng giữa các chất hữu cơ với hydro được gọi chung là phản ứng khử. Đa số các phản ứng này xảy ra với sự tham gia của xúc tác và hydro hoạt động. Có thể chia làm hai loại :

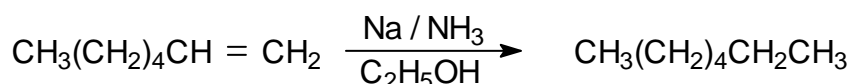
- Sự hidro hóa là quá trình cộng hydro vào các liên kết bội như $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ và các liên kết bội trong nhân thơm v.v...

Sự cộng hợp hidro vào các liên kết bội được thực hiện khi có xúc tác kim loại ở áp suất cao.

Anken tác dụng với hydro có xúc tác đen Platin tạo thành ankan

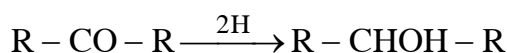
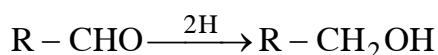


Khử các liên kết đôi bằng tác nhân hóa học như natri trong amoniac lỏng khi có rượu etylic hay canxi amoniacat



-*Sự khử* là sự kết hợp hidro vào những nhóm chứa oxy mà không làm mất oxi (sự khử không tách nước) hoặc làm mất oxi (sự khử có tách nước). Tác nhân khử có thể dùng là hidro trên xúc tác hay các tác nhân khử hóa học.

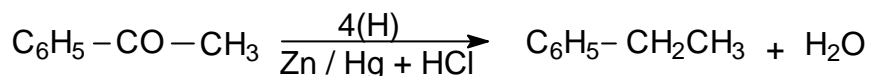
Các andehyt và ceton bị khử thành ancol bậc một và hai bằng hidro, xúc tác đồng ở 180 - 220°C



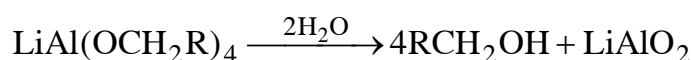
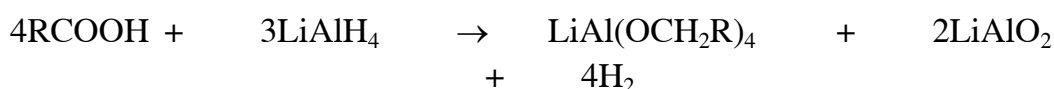
Để tránh tạo thành hydrocacbon no, thường dùng phương pháp đầu độc xúc tác bằng quinolin, chì cacbonat v.v...

Hiện nay thường dùng liti nhôm hidrua, natri bo hidrua để khử andehyt và ceton, cũng như acid, este (este no và chưa no) thành ancol mà vẫn giữ nguyên được nối đôi.

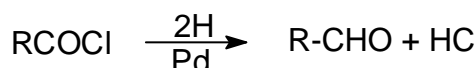
Các hỗn hợp kẽm khử andehyt và ceton đến hydrocacbon khi có HCl (phản ứng Clemensen)



Trong điều kiện phản ứng trên ancol không bị khử. Acid bị khử bằng LiAlH₄ thành ancol

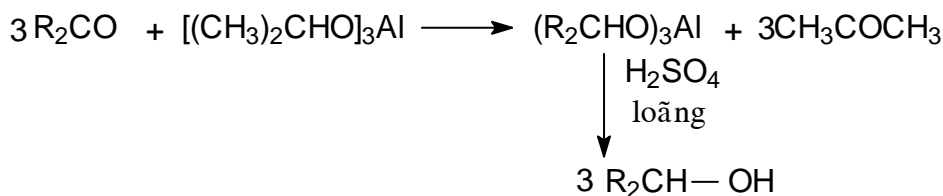


Phản ứng khử trực tiếp acid thành andehit không thực hiện được nhưng có thể khử cloranhidrit bằng hidro khi có xúc tác Pd

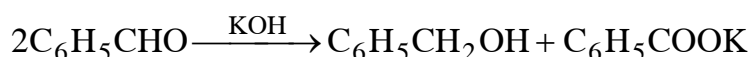


3. Phản ứng oxy hóa khử

Phương pháp khử andehyt hoặc ceton thành ancol khi có nhôm ancolat được dùng rộng rãi, trong quá trình này, ancolat bị oxy hóa thành hợp chất cacbonyl tương ứng

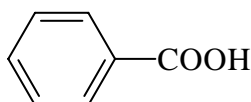


Dạng phản ứng chuyển ion hidrua quan trọng khác là phản ứng oxi-hóa khử của các andehyt và ceton không có H_α khi có tác dụng của KOH đặc hay canxi hydroxyt (phản ứng Cannizzaro)

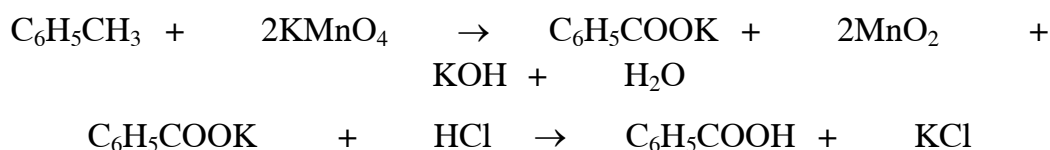


Thí nghiệm 23

điều chế axit benzoic



Phản ứng chính



Hóa chất

Toluen 2g hay 2.3ml ; $KMnO_4$ 7g ; acid clohydric

Cách tiến hành

Cho 2g toluen, 100ml và 7g kali pemanganat vào bình cầu cỡ 250ml, lắp ống sinh hàn nước hồi lưu. Cho thêm vài viên đá bọt. Đun nóng bình trên bếp cách thủy sao cho hỗn hợp sôi điều hòa và lắc bình. Đun trong 4 giờ cho dung dịch nhạt màu hay mất màu. Nếu hỗn hợp còn có màu thì cho thêm

vài giọt rượu etylic hay acid oxalic để oxy hóa pemanganat còn dư. Làm lạnh dung dịch, lọc loại bỏ mangan oxit, rửa hai lần bằng nước nóng (mỗi lần khoảng 10-15ml). Cho bay hơi nước lọc trên cách thủy⁽¹⁾ hay cách cát đến thể tích 20-25ml, acid hóa bằng acid clohidric cho đến phản ứng acid theo giấy congo. Acid benzoic sẽ tách ra. Lọc lấy acid benzoic, rửa bằng một lượng nhỏ nước lạnh và làm khô trong không khí⁽²⁾.

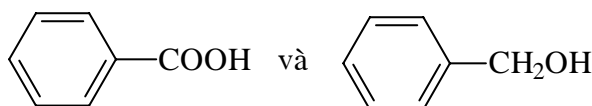
Hiệu suất 2g (75% so với lý thuyết).

Ghi chú

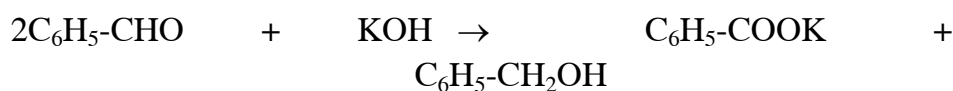
- 1) Nếu sau khi cô, để nguội, thấy có vẩn đục của MnO_2 thì phải lọc lại.
- 2) Có thể tinh chế bằng phương pháp thăng hoa.

THÍ NGHIỆM 24

ĐIỀU CHẾ ACID BENZOIC VÀ ANCOL BENZYLIC



Phản ứng chính



Hóa chất

Benzalđehit 10,6g hay 10ml ; KOH ; eter ; $NaHSO_3$

Cách tiến hành

Cho 10ml Benzalđehit vừa mới chưng cất lại và dung dịch đã làm lạnh của 9g KOH trong 6ml nước vào bình cầu cỡ 50ml. Làm lạnh bình và lắc mạnh để tạo nhũ tương bền. Đậy nút bình và để yên qua một đêm.

Sau đó cho thêm một lượng nhỏ nước đủ để hòa tan hỗn hợp. Chiết dung dịch bằng eter ba lần, mỗi lần 10ml eter. Kết hợp 3 lần chiết eter lại

để tinh chế lấy ancol benzylic và giữ dung dịch nước lại để tinh chế để tinh chế lấy acid benzoic.

Lắc dung dịch eter, với 5ml dung dịch NaHSO₃ 40% ⁽¹⁾ rồi bằng dung dịch Na₂CO₃, làm khô bằng natri sunfat khan, chưng cất lấy eter trên nồi cách thủy rồi chưng cất lấy ancol benzylic ở 204-207°C.

Hiệu suất 4g⁽²⁾ (40% so với lý thuyết theo tổng lượng benzaldehyt)

Acid hóa dung dịch nước bằng acid clohidric đặc, lọc lấy acid benzoic tách ra, tinh chế lại bằng nước nóng

Hiệu suất 5g (50% so với lý thuyết tính theo tổng lượng benzaldehyt)

Ghi chú

1) Để loại benzaldehyt chưa phản ứng ra khỏi hỗn hợp chất bisunfit

2) Ancol benzylic là chất lỏng, tan tốt trong rượu etylic, eter, aceton, t_s=206°C ; d=1,045.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ngô Thị Thuận. *Giáo trình thực hành hóa hữu cơ*. Hà nội 1991
2. Thái Doãn Tĩnh. *Thực hành hóa học hữu cơ*. Tập 1 NXB Giáo dục 1992.
3. Trần Kim Qui. *Giáo trình thực tập kỹ thuật tổng hợp hữu cơ*. Đại học tổng hợp Thành Phố Hồ Chí Minh. Tập 1, 2.1987.
4. Nguyễn Văn Tòng. *Thực hành hóa học hữu cơ*. Tập 2 NXB Giáo dục 1996.
5. Phan Tống Sơn-Lê Đăng Doanh (dịch). *Thực hành Hóa học hữu cơ*. NXB Khoa học và Kỹ thuật. Tập 1,2. Hà nội 1976.
6. M.N.KHRAMKINA. *Laboratory manual of organic synthesis*. Translated from the Russian. Mir Publishers Moscow. 1980.

Phần III. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH XÁC ĐỊNH NHÓM CHỨC CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

Chương I. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH NGUYÊN TỐ TRONG HỢP CHẤT HỮU CƠ

I. XÁC ĐỊNH CACBON BẰNG PHƯƠNG PHÁP CACBON HÓA

Hóa chất

Saccarozơ hoặc tinh bột, benzen.

Dụng cụ

Cốc sứ.

Cách tiến hành

a) Cho khoảng 0.1g saccarozơ hoặc tinh bột vào cốc sứ. Đun nóng cẩn thận cốc sứ trên ngọn lửa đèn cồn cho đến khi đường chuyển thành than.

b) Rót vào cốc sứ khoảng 0.5ml benzen. Dùng que diêm đang cháy để đốt benzen trong cốc. Quan sát ngọn lửa và viết phương trình phản ứng cháy.

(*Chú ý*: làm thí nghiệm 1.1b trong tủ hút).

II. XÁC ĐỊNH CACBON VÀ HIDRO BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXI HÓA

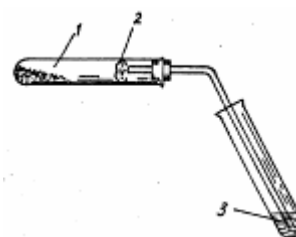
Hóa chất

Saccarozơ (hoặc acid benzoic), bột CuO, dung dịch bão hòa Ca(OH)₂, hoặc Ba(OH)₂, CuSO₄ khan (bột).

Cách tiến hành

Trộn đều khoảng 0.2 - 0.3g saccarozơ với 1 - 2g CuO trên mặt kính hoặc giấy. Cho hỗn hợp vào ống nghiệm khô. Cho tiếp thêm khoảng 1g CuO để phủ kín hỗn hợp. Phần trên của ống nghiệm được độn một nhúm bông, rắc lên nhúm bông đó một ít CuSO₄ khan. Lắp dụng cụ như hình 1.

Đun nóng ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng, lúc đầu đun nhẹ toàn bộ ống nghiệm, sau đó đun mạnh phần có hỗn hợp phản ứng.



Hình 1

1- Hỗn hợp và CuO khan

2- Bông và CuSO₄ khan

3- Dung dịch Ca(OH)₂.

III. XÁC ĐỊNH NITƠ

Hóa chất

Urê (khan), axetamit, Na, dung dịch FeSO_4 1%, dung dịch FeCl_3 1%, dung dịch HCl đặc, dung dịch HCl 10%, hỗn hợp vôi - xút (rắn), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96°.

Cách tiến hành

a) Trường hợp riêng: Hợp chất có N liên kết trực tiếp với C và H

Trộn đều khoảng 0.1g urê và 1g vôi - xút rồi cho vào ống nghiệm khô. Đun nóng ống nghiệm. Nhận xét kết quả thí nghiệm bằng ba cách sau:

-Ngửi mùi khí thoát ra ở miệng ống nghiệm.

-Đặt mẫu giấy quỳ đỏ đã tẩm ướt lên miệng ống nghiệm.

-Đưa đầu đũa thủy tinh có tẩm dung dịch HCl đặc vào miệng ống nghiệm.

b) Trường hợp chung:

Lấy khoảng 0.5g urê (hoặc hợp chất hữu cơ khác có N như anilin, axetamit...) và chia thành hai phần bằng nhau. Phần thứ nhất được cho vào đáy ống nghiệm khô. Cho tiếp vào đó một mẫu Na (đã được cạo sạch lớp ngoài và ép khô giữa hai mảnh giấy lọc). Phần urê còn lại cho tiếp vào ống nghiệm để phủ kín mẫu Na.

Đun nóng (**cẩn thận!**) ống nghiệm trên đèn cồn cho đến khi đáy ống nghiệm nóng đỏ. Để nguội nhỏ từ từ vào ống nghiệm khoảng 1ml ancol etylic để phân hủy Na còn dư. Cho thêm 2ml nước cất, khuấy đều, lọc hỗn hợp để thu lấy dung dịch trong. Nhỏ 2 ÷ 3 giọt dung dịch FeSO_4 1% và 1 ÷ 2 giọt dung dịch FeCl_3 1% vào dung dịch vừa thu được. Quan sát màu sắc kết tủa:

Acid hóa hỗn hợp bằng vài giọt dung dịch HCl 10% cho đến khi xuất hiện kết tủa màu xanh da trời.

IV. XÁC ĐỊNH LƯU HUỖNH

Hóa chất

Acid sunfanilic hoặc thioure, Na, dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch HCl 10%.

Cách tiến hành

Tiến hành phân hủy hợp chất chứa lưu huỳnh bằng cách nung nóng với Na như phần 2 của thí nghiệm 1.3. Lọc nhiều lần để lấy dung dịch trong. Chia dung dịch vừa lọc thành hai phần để làm các thí nghiệm tiếp theo.

a) Lấy một ống nghiệm khác đã có 0.5ml dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2%, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch NaOH 10% cho đến khi hòa tan hết chì hidroxit (vừa sinh ra). Rót dung dịch muối chì vừa thu được vào dung dịch lọc ở trên (phần thứ nhất).

Quan sát hiện tượng xảy ra.

b) Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl 10% vào phần dung dịch lọc còn lại. Nhận xét mùi đặc trưng của khí thoát ra.

V. XÁC ĐỊNH HALOGEN

Hóa chất

Clorofom (hoặc đicloetan, clobenzen, brombenzen, iodofom...), dung dịch AgNO_3 1%, dung dịch NH_3 , ancol etylic.

Dụng cụ

Dây đồng, phễu thủy tinh.

Phương pháp 1

Lấy một sợi dây đồng nhỏ uốn thành những vòng lò xo nhỏ và buộc vào đầu đĩa thủy tinh. Đốt dây đồng trên ngọn lửa đèn cồn tới khi không còn ngọn lửa màu xanh của tạp chất. Nhúng dây đồng vào hợp chất hữu cơ có chứa halogen, đem đốt trên ngọn lửa đèn cồn. Nhận xét màu đặc trưng của ngọn lửa.

Phương pháp 2

Lấy một mảnh giấy nhỏ, tẩm ancol etylic và nhỏ thêm mấy giọt hợp chất hữu cơ có chứa halogen (chất lỏng hoặc dung dịch trong etanol). Đồng thời chuẩn bị một phễu thủy tinh, nhỏ vào thành phía trong của phễu mấy giọt dung dịch AgNO_3 1%, úp phễu lên phía trên mảnh giấy rồi đốt cháy giấy. Nhận xét hiện tượng xảy ra ở thành phễu. Sau đó nhỏ lên thành phía trong của phễu mấy giọt NH_3 .

Tiếp tục theo dõi hiện tượng xảy ra.

Chương II. HIDRO CACBON NO

I. ĐIỀU CHẾ VÀ TÍNH CHẤT CỦA METAN

Hóa chất

Natri axetat khan, vôi xút khan (hỗn hợp NaOH rắn và CaO), nước brom bão hòa, dung dịch KMnO_4 rất loãng, dung dịch Na_2CO_3 5%.

Cách tiến hành

a) Điều chế và đốt cháy metan

Cho vào ống nghiệm khô có nút và ống dẫn khí cong (Hình 1) khoảng $4 \div 5$ g hỗn hợp natri axetat khan và vôi xút (theo tỉ lệ 1 phần muối, 2 phần vôi xút về khối lượng) đã được nghiền nhỏ và trộn đều trong cối sứ. Kẹp ống nghiệm trên giá sắt và đun nóng bằng ngọn lửa đèn cồn. Lúc đầu đun nóng nhẹ toàn bộ ống nghiệm, sau đó đun nóng mạnh phần có hỗn hợp phản ứng. Đầu tiên không khí trong ống nghiệm thoát ra, tiếp theo là khí metan.

Đốt khí metan ở đầu ống dẫn khí⁽¹⁾. Nhận xét màu ngọn lửa. Đưa nắp chén sứ chạm vào ngọn lửa của metan đang cháy. Quan sát màu sắc của nắp chén sứ trước và sau khi thí nghiệm.

Lượng khí metan còn lại để làm các thí nghiệm tiếp theo.

b) Tương tác của metan với nước brom và dung dịch kali pemanganat:

Trong khi chuẩn bị thí nghiệm điều chế metan cũng chuẩn bị sẵn hai ống nghiệm sau: ống thứ nhất chứa 2ml nước brom, ống thứ hai chứa 2ml dung dịch KMnO_4 loãng và 1ml dung dịch Na_2CO_3 5%.

Sau thí nghiệm đốt cháy dẫn khí metan còn lại vào ống chứa nước brom trong khoảng 1 phút. Nhận xét xem nước brom có bị mất màu hay không?

Đưa ống dẫn khí metan vào ống nghiệm chứa dung dịch KMnO_4 . Quan sát màu của dung dịch.

II. PHẢN ỨNG BROM HÓA HIDROCACBON NO

Hóa chất

n-Hexan hoặc hỗn hợp hidrocarbon no⁽²⁾ (thí dụ ete dầu hỏa có nhiệt độ sôi khoảng $60 \div 70^\circ \text{C}$), dung dịch Br_2 5% trong CCl_4 , dung dịch NH_3 25%.

¹ Trước khi đốt cần xoay ống nghiệm phản ứng để đầu ống dẫn khí hướng lên phía trên.

² Dùng hỗn hợp Hidrocarbon no lỏng, không lẫn Hidrocarbon không no. Kiểm tra sự có mặt của Hidrocarbon không no bằng cách lắc hỗn hợp với nước brom hoặc dung dịch kalipemanganat.

Cách tiến hành

Rót vào ống nghiệm khô khoảng 1ml hidrocarbon no. Nhỏ thêm vài giọt dung dịch Br_2 5% trong CCl_4 . Lắc nhẹ hỗn hợp phản ứng. Quan sát màu của dung dịch Br_2 .

Đun hỗn hợp trong nồi nước nóng. Theo dõi kết quả thí nghiệm bằng các cách sau:

- Quan sát sự biến đổi màu của dung dịch Br_2 .
- Đưa mẫu giấy quỳ xanh tẩm ướt vào miệng ống nghiệm.
- Đưa đầu đũa thủy tinh tẩm dung dịch NH_3 vào miệng ống nghiệm.

III. TÁC DỤNG CỦA KALI PEMANGANAT VỚI HIDROCACBON NO

Hóa chất

Hidrocarbon no lỏng (xem thí nghiệm 2.2), dung dịch Na_2CO_3 5%, dung dịch KMnO_4 1%.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm khô khoảng 0.5ml hidrocarbon no, 0.5ml dung dịch Na_2CO_3 5%, sau đó nhỏ thêm vài giọt dung dịch KMnO_4 1% và lắc đều. Quan sát màu sắc của dung dịch KMnO_4 .

IV. TÁC DỤNG CỦA ACID SUNFURIC VỚI HIDROCACBON NO

Hóa chất

Hidrocarbon lỏng (xem thí nghiệm 2.2), acid sunfuric đặc.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm khô khoảng 0.5ml hidrocarbon lỏng, 0.5ml H_2SO_4 đặc. Lắc nhẹ hỗn hợp trong 2 ÷ 3 phút. Theo dõi màu sắc và nhiệt của hỗn hợp.

V. TÁC DỤNG CỦA ACID NITRIC VỚI HIDROCACBON NO

Hóa chất

Hidrocarbon lỏng (xem thí nghiệm 2.2), HNO₃ đặc.

Cách tiến hành

Cho khoảng 0.5ml hidrocarbon lỏng vào ống nghiệm khô, cho thêm 0.5ml HNO₃ đặc. Lắc nhẹ hỗn hợp trong 2 ÷ 3 phút. Để yên và quan sát hỗn hợp phản ứng.

Chương III. HIDROCACBON KHÔNG NO

I. ĐIỀU CHẾ ETILEN

Hoá chất

Ancol etilic 96⁰, acid sunfuric đặc, vôi xút, cát sạch hoặc sứ xốp (hạt nhỏ).

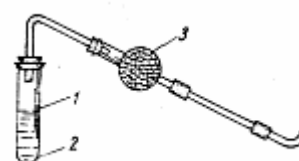
Cách tiến hành

Cho 2ml ancol etilic vào ống nghiệm khô, cẩn thận nhỏ thêm từng giọt 4ml H₂SO₄ đặc đồng thời lắc đều. Cho vào hỗn hợp vài hạt cát hoặc vài viên sứ xốp. Kẹp ống nghiệm vào giá và lắp ống dẫn khí có nối với ống đựng vôi xút^(*) (Hình 2).

Đun nóng cẩn thận hỗn hợp phản ứng và không cho hỗn hợp trào sang ống chứa vôi xút. Nhận xét màu của hỗn hợp phản ứng.

Đốt khí etilen ở đầu ống dẫn khí. Nhận xét màu ngọn lửa. Đưa nắp chén sứ chạm vào ngọn lửa etilen đang cháy. Quan sát màu của nắp chén sứ trước và sau khi thí nghiệm.

Lượng khí etilen còn lại để làm các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 2

1- Hỗn hợp C₂H₅OH và H₂SO₄

2- Sứ xốp

3- Vôi xút (nhồi giữa hai lớp bông)

II. PHẢN ỨNG CỘNG BROM VÀO ETILEN

Hoá chất

Dung dịch nước brom bão hòa.

Cách tiến hành

Cho 1ml dung dịch nước brom vào ống nghiệm. Dẫn khí etilen vào nước brom. Quan sát sự biến đổi màu của dung dịch.

* Để khí dễ đi qua phải dùng vôi xút ở dạng hạt và không được nhồi quá chặt.

III. PHẢN ỨNG OXI HÓA ETILEN BẰNG DUNG DỊCH KALI PEMANGANAT

Hóa chất

Dung dịch KMnO_4 2%, dung dịch Na_2CO_3 10%.

Cách tiến hành

Cho 2ml dung dịch KMnO_4 2% và 0.5ml dung dịch Na_2CO_3 10% vào ống nghiệm. Dẫn khí etilen vào hỗn hợp. Quan sát sự biến đổi màu của dung dịch.

IV. ĐIỀU CHẾ AXETILEN

Hóa chất

Canxi cacbua.

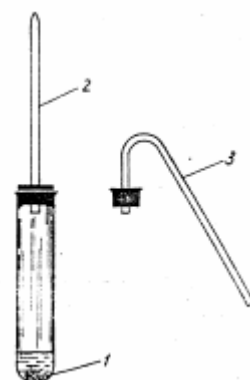
Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm vài viên canxi cacbua. Rót nhanh khoảng 1ml nước vào ống nghiệm và đậy nhanh bằng nút có ống dẫn khí với dầu vuốt nhọn (Hình 3). Đốt khí axetilen ở đầu ống dẫn khí. Nhận xét màu ngọn lửa.

Đưa nắp chén sứ chạm vào ngọn lửa. Quan sát màu của nắp chén sứ trước và sau thí nghiệm. So sánh với thí nghiệm đốt cháy metan và etilen.

Hình 3

- 1- Canxi cacbua
- 2- Ống dẫn khí có dầu vuốt nhọn
- 3- Ống dẫn khí cong



V. PHẢN ỨNG CỘNG BROM VÀO AXETILEN

Hóa chất

Dung dịch nước brom bão hòa.

Cách tiến hành

Cho 1ml dung dịch nước brom bão hòa vào ống nghiệm (chuẩn bị sẵn ngay khi lắp dụng cụ điều chế axetilen (Hình 3). Dẫn khí axetilen vào dung dịch bằng ống dẫn khí cong (Hình 3.3). Nhận xét quá trình biến đổi màu của nước brom.

VI. PHẢN ỨNG OXI HÓA AXETILEN BẰNG KALIPEMANGANAT

Hóa chất

Dung dịch KMnO_4 1%, dung dịch Na_2CO_3 10%.

Cách tiến hành

Cho 1ml dung dịch KMnO_4 1% và 1ml dung dịch Na_2CO_3 10% vào ống nghiệm. Dẫn khí C_2H_2 vào hỗn hợp. Quan sát màu của dung dịch.

VII. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH BẠC AXETILUA

Hóa chất

Dung dịch AgNO_3 1%, dung dịch NH_3 5%.

Cách tiến hành

Cho 2ml dung dịch AgNO_3 1% vào ống nghiệm. Nhỏ thêm từng giọt dung dịch NH_3 5% cho đến khi hòa tan hoàn toàn kết tủa Ag_2O (vừa được sinh ra). Dẫn khí axetilen vào hỗn hợp. Quan sát sự xuất hiện kết tủa bạc axetilua và màu sắc kết tủa.

Lọc lấy kết tủa bạc axetilua, rửa kết tủa bằng lượng nước nhỏ, ép kết tủa trong tờ giấy lọc. Nung nóng cẩn thận kết tủa trên tấm lưới amiăng bằng đèn cồn hoặc bếp điện (**cẩn thận ! Cần bảo vệ mắt**). Theo dõi quá trình phân hủy và những tiếng nổ nhỏ của bạc axetilua.

Giấy lọc và những vết bạc axetilua còn lại được cho vào cốc nước. Cho thêm một lượng nhỏ acid clohidric đặc hoặc acid nitric đặc (khoảng 1/4 thể tích nước trong cốc).

VIII. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH ĐỒNG (I) AXETILUA

Hóa chất

Đồng (I) clorua, dung dịch NH_3 đặc.

Cách tiến hành

Điều chế dung dịch phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Lắc 1g muối CuCl với 1.5 ÷ 2ml dung dịch NH_3 đặc pha loãng hỗn hợp bởi 10ml nước. Để lắng kết tủa, gạn lấy dung dịch không màu để làm thí nghiệm.

◇ Nếu dung dịch nhuộm màu xanh (do có lẫn Cu^{2+}) thì đun nhẹ dung dịch, đồng thời nhỏ vào từng giọt dung dịch hidroxylamin clohidrat 1% (hoặc hidroxylamin sunfat 1%) cho tới khi dung dịch trở thành không màu.

Hidroxylamin là chất khử:



Cho 2ml dung dịch phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ vào ống nghiệm và dẫn dòng khí axetilen vào dung dịch. Quan sát quá trình xuất hiện kết tủa đồng axetilua và màu sắc của kết tủa.

Sau thí nghiệm đồng axetilua được phân giải bằng cách nhỏ vào kết tủa vài giọt HCl đặc hoặc HNO_3 đặc.

Chương IV. HIDROCACBON THƠM

I. PHẢN ỨNG OXI HÓA BENZEN VÀ TOLUEN

Hóa chất

Benzen (tinh khiết), toluen, dung dịch KMnO_4 5%, dung dịch H_2SO_4 2N.

Cách tiến hành

Cho vào hai ống nghiệm, mỗi ống 1ml dung dịch KMnO_4 5% và 1ml dung dịch H_2SO_4 2N. Cho tiếp vào ống thứ nhất 0.5ml benzen, ống thứ hai 0.5ml toluen. Cả hai ống nghiệm được đậy nút có ống thủy tinh thẳng đứng. Lắc nhẹ và đun nóng cả hai ống nghiệm trên nồi nước. Quan sát hiện tượng (màu, kết tủa) xảy ra trong cả hai ống nghiệm.

II. PHẢN ỨNG BROM HÓA BENZEN VÀ TOLUEN

Hóa chất

Benzen (tinh khiết), dung dịch brom trong cacbon tetraclorea (tỉ lệ 1:5 theo thể tích), bột sắt.

Cách tiến hành

a) Lấy hai ống nghiệm khô, cho 1ml benzen vào ống thứ nhất và 1ml toluen vào ống thứ hai. Cho tiếp vào mỗi ống 1ml brom rồi lắc đều.

Chia dung dịch trong mỗi ống thành hai phần bằng nhau. Phần thứ nhất được đặt lên giá. Phần thứ hai đun nóng đến sôi nhẹ (nên đậy ống nghiệm bằng nút có lắp ống thủy tinh thẳng đứng) trên nồi nước rồi đặt vào giá. Quan sát và so sánh màu dung dịch của phần thứ nhất và phần thứ hai của từng hidrocarbon.

b) Cho một nhúm bột sắt (bằng hạt đậu xanh), 1ml benzen và 1ml dung dịch brom vào ống nghiệm khô. Lắc nhẹ và đun nóng hỗn hợp đến sôi nhẹ trên nồi nước. Khi hỗn hợp đang sôi đưa mảnh giấy quỳ xanh tẩm ướt vào miệng ống nghiệm. Quan sát sự biến đổi màu của dung dịch và màu của mảnh giấy quỳ.

III. PHẢN ỨNG NITRO HÓA BENZEN

Hóa chất

Benzen, acid sunfuric ($d= 1.84\text{g/ml}$), acid nitric ($d= 1.4\text{g/ml}$).

Dụng cụ

Cốc thủy tinh 50ml.

Cách tiến hành

Rót từ từ 2ml acid sunfuric vào ống nghiệm (hoặc bình cầu nhỏ) đã chứa sẵn 1.5ml acid nitric và làm lạnh trong chậu nước. Nhỏ từ từ 1ml benzen vào hỗn hợp acid đồng thời lắc mạnh ống nghiệm trong chậu nước. Sau khi đã lắc liên tục hỗn hợp trong vòng 6 ÷ 10 phút rót từ từ hỗn hợp vào cốc chứa 20 ÷ 30ml nước lạnh. Dùng đũa thủy tinh khuấy đều hỗn hợp, sau đó để yên. Quan sát quá trình phân lớp của hỗn hợp. Nhận xét màu và mùi thơm đặc trưng (mùi hạnh nhân) của lớp chất hữu cơ (ở dưới) có chứa nitrobenzen.

IV. PHẢN ỨNG SUNFO HÓA BENZEN VÀ TOLUEN

Hóa chất

Benzen, toluen, acid sunfuric đặc ($d=1.84\text{g/ml}$).

Dụng cụ

Ống nghiệm có nút lắp với ống thủy tinh thẳng, cốc thủy tinh 50ml.

Cách tiến hành

Cho 0.5ml benzen vào ống nghiệm thứ nhất, 0.5ml toluen vào ống nghiệm thứ hai. Cho tiếp vào mỗi ống 2ml acid sunfuric. Cả hai ống nghiệm được đậy bằng nút có ống thủy tinh thẳng đứng và đun nóng trên nồi nước sôi, đồng thời lắc đều. Theo dõi quá trình hòa tan dần các chất trong hỗn hợp. Tiếp tục đun nóng đến khi được hỗn hợp đồng nhất. Để nguội. Từng

hỗn hợp được rót vào một cốc riêng chứa sẵn 20ml nước. Nhận xét khả năng hòa tan của hỗn hợp phản ứng trong nước.

V. PHẢN ỨNG NITRO HÓA NAPHTALEN

Hóa chất

Naphtalen (bột), acid nitric đặc ($d=1.4\text{g/ml}$).

Dụng cụ

Cốc thủy tinh nhỏ.

Cách tiến hành

Cho 0.5g naphtalen (dạng bột) vào ống nghiệm đã chứa sẵn 2ml acid nitric đặc. Lắc hỗn hợp ở nhiệt độ phòng. Nhận xét sự biến đổi màu của hỗn hợp! Đun nóng hỗn hợp trên nồi nước sôi và lắc nhẹ cho đến khi hòa tan hết naphtalen. Rót hỗn hợp vào cốc chứa 10ml nước lạnh. Quan sát màu sắc của các tinh thể α -nitronaphtalen. Lọc lấy sản phẩm. Rửa kết tủa bằng nước.

VI. PHẢN ỨNG SUNFO HÓA NAPHTALEN

Hóa chất

Naphtalen (bột), acid sunfuric đặc.

Cách tiến hành

a) Acid β -naphtalensufonic

Cho 1g naphtalen vào ống nghiệm và đun trên ngọn lửa đèn cồn cho naphtalen nóng chảy. Sau khi để nguội, cho thêm 1ml acid sunfuric đặc vào ống nghiệm. Đun nóng cẩn thận hỗn hợp trên đèn cồn và lắc đều. Đến khi tạo ra chất lỏng đồng nhất. Làm lạnh chất lỏng, cho thêm 2 ÷ 3ml nước và đun nóng nhẹ. Khi để nguội acid β -naphtalensufonic từ từ kết tủa xuống (không có kết tủa khi cho nhiều nước).

b) Acid α -naphtalensufonic

Cho 1g nataphlen và 1ml acid sunfuric đặc vào ống nghiệm. Đun nóng hỗn hợp trên nồi nước sôi trong khoảng 10 ÷ 15 phút cho đến khi naphtalen tan hết. Làm nguội và cẩn thận rót 2 ÷ 3ml nước vào hỗn hợp. Nhận xét khả năng tan của acid α -naphtalensufonic trong nước.

Chương V. DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIDROCARBON

I. ĐIỀU CHẾ ETYL BROMUA

Hóa chất

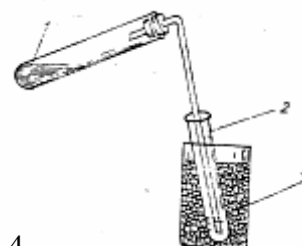
Ancol etylic, acid sunfuric đặc, kali bromua (dạng bột).

Cách tiến hành

Cho 1.5ml ancol etylic và 1ml nước vào ống nghiệm (1). Đặt ống nghiệm vào chậu nước lạnh, nhỏ từ từ từng giọt 1.5ml H_2SO_4 vào dung dịch ancol đồng thời lắc đều. Làm lạnh hỗn hợp đến nhiệt độ phòng, cho tiếp 1.5g KBr vào hỗn hợp. Lắp dụng cụ như hình 4. Ống nghiệm hứng (ống 2)

chứa 1ml nước và vài viên nước đá.

Đun nóng hỗn hợp phản ứng, lúc đầu đun nhẹ, sau đó đun nóng đến sôi. Quan sát những giọt chất lỏng từ từ lắng xuống đáy ống nghiệm hứng. Ngừng đun khi thấy lượng chất lỏng trong bình hứng không tăng. Dùng pipette lấy một giọt chất ở đáy ống nghiệm hứng. Nhỏ giọt chất lỏng đó lên sợi dây đồng (uốn thành những vòng lò xo nhỏ và đã được đốt nóng trên ngọn lửa đèn cồn) và đưa sợi dây đồng vào ngọn lửa đèn cồn. Nhận xét màu ngọn lửa.



Hình 4

1- Hỗn hợp ancol etylic, acid sunfuric và kali bromua.

2- Ống nghiệm hứng.

3- Cốc chứa nước đá.

II. ĐIỀU CHẾ ETYL CLORUA

Hóa chất

Ancol etylic, acid sunfuric đặc, natri clorua (dạng bột).

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 2ml ancol etylic, 1ml H_2SO_4 đặc và 0.1g natri clorua. Đậy ống nghiệm bằng nút có lắp ống thủy tinh thẳng và đầu vuốt nhọn (Hình 5). Lắc nhẹ, đun hỗn hợp phản ứng trên ngọn lửa đèn cồn (**cẩn thận! hỗn hợp dễ bị trào**).

Đốt khí etyl clorua $t_s = 12.4^{\circ}C$ thoát ra ở đầu ống dẫn khí. Quan sát màu ngọn lửa.



Hình 5

1- ống thủy tinh vuốt nhọn

2- hỗn hợp ancol etylic, acid sunfuric đặc và natri clorua

III. ĐIỀU CHẾ IODOFOM TỪ RƯỢU ETYLIC VÀ AXETON

Hóa chất

Rượu etylic, axeton, dung dịch KI bão hòa I_2 và 1.5ml dung dịch NaOH 2N.

Cách tiến hành

a) Điều chế iodoform từ rượu etylic

Cho vào ống nghiệm 0.5ml rượu etylic, 1.5ml dung dịch KI bão hòa iod và 1.5ml dung dịch NaOH 2N. Lắc đều ống nghiệm và đun nhẹ (**không được đun sôi !**) cho đến khi dung dịch xuất hiện kết tủa vẫn đục. Làm lạnh ống nghiệm bằng nước lạnh. Quan sát mầm chất kết tủa.

b) Điều chế iodoform từ axeton

Cho vào ống nghiệm 2ml dung dịch KI bão hòa iod và 2ml dung dịch NaOH 2N. Rót 0.5ml axeton vào hỗn hợp trên và lắc nhẹ. Quan sát màu của chất kết tủa.

IV. ĐIỀU CHẾ BROMOFOM TỪ AXETON

Hóa chất

Axeton, brom, dung dịch NaOH 10%.

Cách tiến hành

Cho 1.5ml axeton, 3ml dung dịch NaOH 10% và 10 giọt Br₂ (**cẩn thận !** **Làm trong tủ hút**) vào ống nghiệm. Lắc nhẹ hỗn hợp. Quan sát dung dịch phản ứng (màu sắc, trạng thái...).

Gạn bỏ lớp nước ở trên, lấy sợi dây đồng nhúng vào phần còn lại ở đáy ống nghiệm rồi đưa vào ngọn lửa đèn cồn (làm tương tự như thí nghiệm 5 Chương I). Nhận xét màu ngọn lửa.

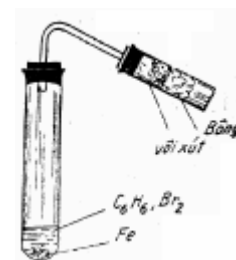
V. ĐIỀU CHẾ BROMBENZEN

Hóa chất

Benzen, brom, sắt (bột), vôi xút, dung dịch NaOH 2N.

Cách tiến hành

Thí nghiệm được tiến hành trong tủ hút, dụng cụ theo hình 6. Cho vào ống nghiệm khô một ít bột sắt, 1ml benzen và 0.5ml brom. Miệng ống nghiệm được đậy ngay bằng nút có ống dẫn khí cong. Đầu cuối của ống dẫn khí nối với ống hấp thụ như hình vẽ. Lắc đều ống nghiệm. Quan sát hiện tượng xảy ra trong ống nghiệm (màu của dung dịch, bọt khí...).



Hình 6

Sau khi không còn bọt khí tách ra, đặt ống nghiệm vào nồi nước nóng

(60 ÷ 70⁰C) khoảng 2phút. Đưa ống nghiệm ra khỏi nước nóng, làm lạnh. Lắc hỗn hợp sản phẩm với dung dịch NaOH cho đến khi dung dịch không còn màu của brom. Lớp nước ở trên được hút bằng pipette. Lớp chất lỏng còn lại chứa brombenzen. Có thể sơ bộ nhận ra brombenzen nhờ phản ứng xác định định tính (tương tự thí nghiệm 5 Chương I).

VI. PHẢN ỨNG CỦA DẪN XUẤT HALOGEN VỚI DUNG DỊCH KIỀM

Hóa chất

Dẫn xuất halogen mạch hở (C_2H_5Br , C_2H_5Cl), dung dịch NaOH 10% (trong nước, không lẫn ion halogen), dung dịch HNO_3 20%, dung dịch $AgNO_3$ 1%.

Cách tiến hành

Cho 0.5ml dẫn xuất halogen và 2 ÷ 3ml nước cất vào ống nghiệm rồi lắc đều. Để hỗn hợp tách thành hai lớp, gạn bỏ lớp nước ở trên sang ống nghiệm khác đã chứa sẵn vài giọt $AgNO_3$. Nếu thấy có kết tủa bạc halogenua, tiếp tục tiến hành như trên đến khi thử nước rửa không còn thấy ion halogen.

Sau đó cho 2ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm chứa dẫn xuất halogen. Lắc nhẹ và đun hỗn hợp phản ứng đến sôi. Để nguội, gạn lớp nước ở trên sang ống nghiệm khác, acid hóa lớp nước này bằng HNO_3 20% và nhỏ thêm vài giọt dung dịch $AgNO_3$. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

VII. PHẢN ỨNG CLOROFOM VỚI DUNG DỊCH KIỀM

Hóa chất

Clorofom, dung dịch NaOH 10% (trong nước, không lẫn ion halogen), dung dịch HNO_3 20%, dung dịch $AgNO_3$ 1%, dung dịch amoniac 10%, dung dịch $KMnO_4$ 1%.

Cách tiến hành

Cho 1ml $CHCl_3$ đã rửa sạch ion halogen (xem thí nghiệm 5.6) và 3ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm. Lắc đều và cẩn thận đun sôi hỗn hợp. Làm lạnh hỗn hợp phản ứng, gạn lấy phần dung dịch trong ở phía trên rồi chia thành ba phần:

-Phần thứ nhất được acid hóa bằng HNO_3 , sau đó nhỏ thêm vài giọt dung dịch $AgNO_3$ 1%. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

-Cho 1ml dung dịch bạc amoniacat vào phần thứ hai và đun nóng nhẹ. Quan sát hiện tượng kết tủa bám vào thành ống nghiệm.

◆ Dung dịch bạc amoniaccat được điều chế như sau: nhỏ từng giọt dung dịch NH_3 10% vào ống nghiệm đã chứa sẵn 1 ÷ 2ml dung dịch AgNO_3 1% cho đến khi hòa tan hết kết tủa Ag_2O .

-Nhỏ một vài giọt dung dịch KMnO_4 1% vào phần thứ ba. Nhận xét hiện tượng biến đổi màu của hỗn hợp phản ứng.

VIII. PHẢN ỨNG CỦA NGUYÊN TỬ HALOGEN VỚI NHÂN THƠM

Hóa chất

Clobenzen hoặc brom benzen, dung dịch NaOH 10% (trong nước, không có lẫn ion halogen), dung dịch HNO_3 10%, dung dịch AgNO_3 1%.

Cách tiến hành

Cho 0.5ml clobenzen đã loại hết ion halogen (xem thí nghiệm 5.6) và 1 ÷ 2ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm. Lắc đều và đun hỗn hợp đến sôi. Làm lạnh hỗn hợp, gạn lấy phần dung dịch ở phía trên. Acid hóa phần đó bằng dung dịch HNO_3 10%, nhỏ thêm 1 ÷ 2 giọt dung dịch AgNO_3 1%. Quan sát xem có hiện tượng kết tủa hay không?

IX. PHẢN ỨNG CỦA NGUYÊN TỬ HALOGEN VỚI MẠCH BÊN CỦA NHÂN THƠM

Hóa chất

Benzyl clorua, dung dịch NaOH 10% (trong nước, không lẫn ion halogen), dung dịch HNO_3 20%, dung dịch AgNO_3 1%.

Cách tiến hành

a) Cho 0.5ml benzen clorua đã loại hết ion halogen (xem thí nghiệm 5.6) và 1 ÷ 2ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm. Lắc đều và đun cẩn thận đến sôi. Làm lạnh hỗn hợp, rồi gạn lấy phần dung dịch trong ở phía trên. Acid hóa phần dung dịch vừa gạn được bằng HNO_3 20% và nhỏ thêm vào đó 1 ÷ 2 giọt dung dịch AgNO_3 1%. Quan sát hiện tượng xảy ra.

b) Cho 0.5ml benzyl clorua đã loại hết ion halogen và 1 ÷ 2 giọt nước cất vào ống nghiệm. Lắc đều và đun cẩn thận hỗn hợp đến sôi. Làm lạnh hỗn hợp, gạn lấy phần dung dịch trong ở trên. Nhỏ vào phần dung dịch trong đó 1 ÷ 2 giọt dung dịch AgNO_3 1%. Quan sát hiện tượng xảy ra.

Chương VI. ANCOL - PHENOL - ETE

I. ĐIỀU CHẾ ANCOL ETYLIC TUYỆT ĐỐI

Hóa chất

Ancol etylic 96⁰, CuSO₄.

Cách tiến hành

Cho 1g CuSO₄ vào chén sứ. Đun nóng chén sứ cho đến khi được CuSO₄ khan (có màu trắng). Để nguội.

Cho CuSO₄ khan và 2 ÷ 3ml ancol etylic 96⁰ vào ống nghiệm khô. Lắc đều hỗn hợp và đun nóng nhẹ ống nghiệm.

Nhận xét sự thay đổi màu của CuSO₄. Gạn ancol etylic tuyệt đối sang ống nghiệm khô để làm thí nghiệm 6.2.

II. PHẢN ỨNG CỦA ANCOL ETYLIC VỚI NATRI

Hóa chất

Ancol etylic tuyệt đối, natri kim loại, phenolphtalein (dung dịch 1% trong ancol etylic).

Cách tiến hành

Cho một mẫu Na (bằng hạt đậu xanh nhỏ) đã được cạo sạch (lớp oxit...) vào ống nghiệm khô đã chứa sẵn 2ml ancol etylic khan. Bịt miệng ống nghiệm bằng ngón tay cái. Khi phản ứng đã kết thúc, đưa miệng ống nghiệm lại gần ngọn lửa đèn cồn và bỏ ngón tay bịt miệng ống nghiệm ra.

Kết tủa trắng còn lại trong ống nghiệm được hòa tan bằng 0.5 ÷ 1ml nước cất. Nhỏ vào ống nghiệm một vài giọt phenolphtalein. Nhận xét các hiện tượng xảy ra trong quá trình thí nghiệm.

III. OXI HÓA ANCOL ETYLIC BẰNG ĐỒNG (II) OXIT

Hóa chất

Ancol etylic, dây đồng (uốn thành vòng xoắn), dung dịch acid fucsinsulfur (thuốc thử Sip).

Cách tiến hành

Cho 0.5 ÷ 1ml ancol etylic vào ống nghiệm khô. Nung nóng sợi dây đồng (phần vòng xoắn) trên ngọn lửa đèn cồn cho đến khi tạo ra lớp đồng (II) oxit màu đen. Nhúng ngay sợi dây đồng đang còn nóng vào ống nghiệm chứa ancol etylic. Quan sát sự biến đổi màu của sợi dây đồng. Lặp lại thí nghiệm trên vài lần. Nhỏ vào ống nghiệm 5 ÷ 6 giọt dung dịch acid sulfuric. Quan sát sự thay đổi màu của dung dịch (xem thí nghiệm về phản ứng màu của andehit, Chương VII).

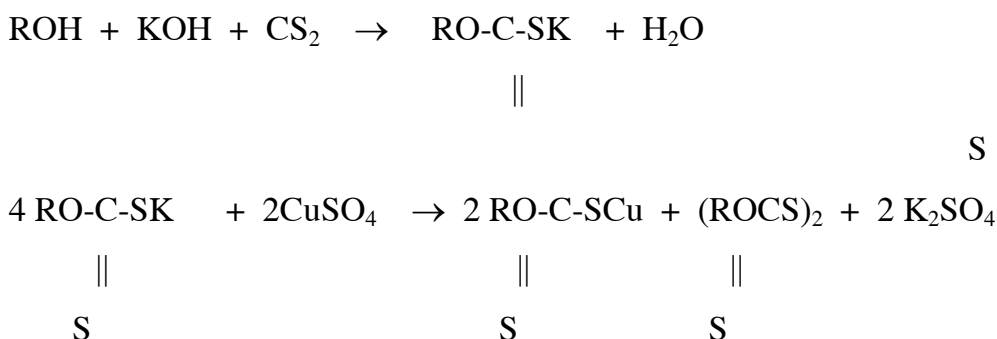
IV. PHÉP THỬ XANTOGENAT

Hóa chất

Ancol etylic, cacbon disulfur, kali hidroxit, dung dịch CuSO_4 .

Cách tiến hành

Phép thử xantogenat là phản ứng nhạy nhất của ancol.



Trộn 1ml ancol etylic với 1ml cacbon disulfur, thêm vào đó 1 viên kali hidroxit đun nóng nhẹ rồi đổ vào dung dịch CuSO_4 . Nếu phản ứng chạy tốt thì sẽ xuất hiện màu nâu của đồng xantogenat. Nếu không có xantogenat thì màu của kết tủa sẽ là xanh.

V. OXI HÓA ANCOL ETYLIC BẰNG DUNG DỊCH KALI PEMANGANAT

Hóa chất

Ancol etylic, dung dịch KMnO_4 0.1N, dung dịch H_2SO_4 2N, dung dịch acid fucsinsunfurơ (thuốc thử Sip).

Cách tiến hành

Cho 1ml ancol etylic, 1ml dung dịch KMnO_4 0.1N và dung dịch H_2SO_4 2N vào ống nghiệm. Đun nóng nhẹ ống nghiệm trên ngọn lửa đèn cồn (đun rất nhẹ để tránh rượu, đặc biệt sản phẩm sinh ra dễ bay hơi) và quan sát sự thay đổi màu của dung dịch. Nếu dung dịch vẫn còn màu tím hồng thì thêm vào đó vài tinh thể natri sunfit hoặc natri hidrosunfit.

Sau khi hỗn hợp phản ứng đã mất màu hoàn toàn, nhỏ vào đó 5 ÷ 6 giọt dung dịch acid fucsinsunfurơ. Quan sát màu của hỗn hợp.

VI. PHẢN ỨNG CỦA ANCOL VỚI THUỐC THỬ LUCA

Hóa chất

Ancol n-propylic, ancol isopropylic, ancol tert-butylic, thuốc thử Luca (ZnCl_2 trong HCl đặc)*.

Cách tiến hành

Cho vào 3 ống nghiệm khô, mỗi ống 0.5ml một trong các ancol sau: ancol n-propylic, ancol isopropylic, ancol tert-butylic. Cho tiếp vào mỗi ống 1.5ml thuốc thử Luca. Lắc đều hỗn hợp, sau đó để yên trên giá ống nghiệm khoảng 2 ÷ 3 phút. Quan sát hiện tượng (phân lớp, đục...) xảy ra trong 3 ống nghiệm.

* Hòa tan 110g ZnCl_2 khan trong 100ml HCl đặc.

VII. PHẢN ỨNG ESTE HÓA

a) Với acid salixylic

Hóa chất

Metanol, acid salixylic (hoặc natri salixylat), acid sunfuric đậm đặc.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm khô 1ml CH_3OH , 0.5g acid salixylic (hoặc natri salixylat) và vài giọt acid sunfuric đậm đặc. Đun sôi đến khoảng 1 phút. Để nguội. Đổ từ từ vài ml nước lạnh. Nhận xét mùi đặc trưng của sản phẩm.

b) Với acid axetic

Hóa chất

Ancol isoamylic, natri axetat hoặc acid axetic, acid sunfuric đậm đặc.

Cách tiến hành

Đun sôi nhẹ 1ml ancol isoamylic với 0.5g natri axetat (hoặc 1ml acid axetic) và vài giọt acid sunfuric đậm đặc trong khoảng 1 phút. Để nguội, thêm vài ml nước lạnh. Nhận xét mùi đặc trưng của sản phẩm.

VIII. PHẢN ỨNG IODOFOM

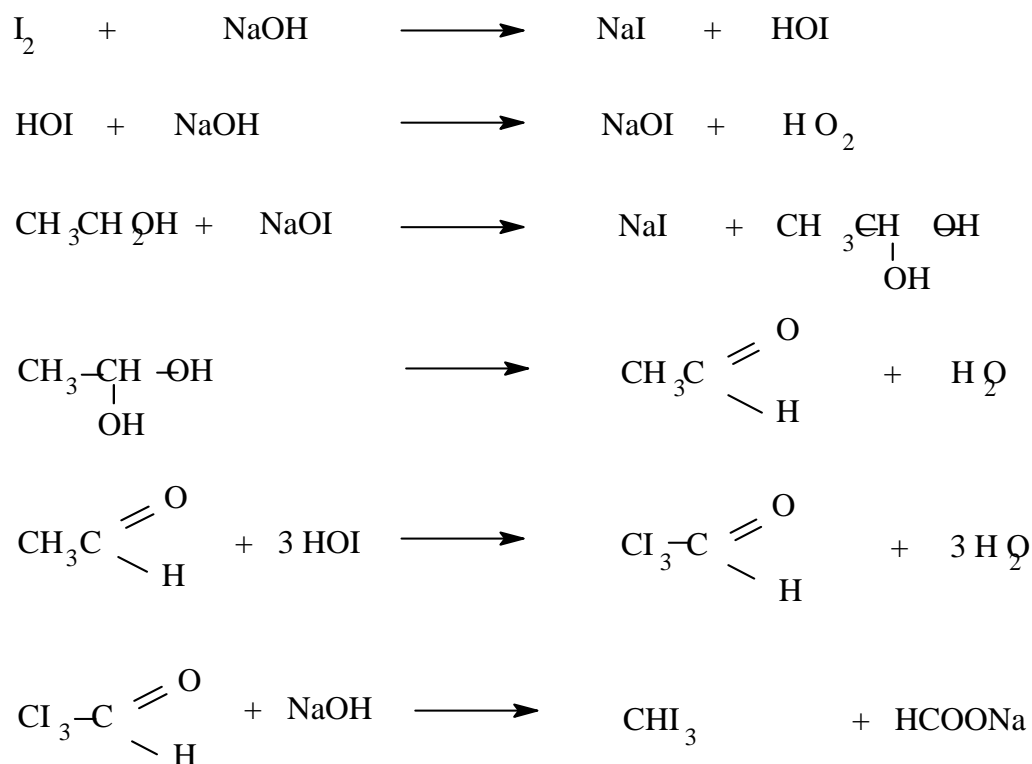
Hóa chất

Ancol etylic, dung dịch NaOH 5%, dung dịch iod-kali iodua 10% (KI_3).

Cách tiến hành

Cho 0.5ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vào ống nghiệm. Thêm vào đó 5ml dung dịch NaOH 5% rồi nhỏ thêm vào từng giọt dung dịch iod-kali iodua 10%. Lắc mạnh cho tới khi dung dịch trong ống nghiệm sẫm màu. Nếu cần có thể nhúng ống nghiệm vào nước nóng. Quan sát hiện tượng, màu sắc. Nhận xét mùi của sản phẩm.

Phản ứng xảy ra như sau:



IX. PHẢN ỨNG CỦA ETYLENGLICOL VÀ GLIXERIN VỚI ĐỒNG(II) HIDROXIT

Hóa chất

Etylenglicol, glyxerin, ancol etylic, dung dịch CuSO_4 2%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch HCl 10%.

Cách tiến hành

Chuẩn bị 3 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 3 ÷ 4 giọt dung dịch CuSO_4 2% và 2 ÷ 3ml dung dịch NaOH 10%. Lắc nhẹ. Tiếp tục nhỏ vào ống thứ nhất 2 ÷ 3 giọt etylenglicol, ống thứ hai 2 ÷ 3 giọt glyxerin, ống thứ ba 2 ÷ 3 giọt ancol etylic. Lắc nhẹ cả ba ống nghiệm và quan sát các hiện tượng (màu sắc dung dịch, kết tủa) xảy ra. Sau đó thêm vào ba ống nghiệm từng giọt dung dịch HCl 10% và tiếp tục quan sát các hiện tượng (màu sắc dung dịch...) xảy ra.

X. PHẢN ỨNG DEHIDRAT HÓA GLIXERIN

Hóa chất

Glixerin, kali hoặc natri hidrosunfat khan, dung dịch acid fucsinsunfurơ.

Cách tiến hành

Cho khoảng 1g kali hidrosunfat khan vào ống nghiệm khô và nhỏ thêm vào đó 5 ÷ 6 giọt glyxerin. Đun nóng mạnh ống nghiệm và đặt một mảnh nhỏ giấy lọc có tẩm dung dịch acid fucsinsunfurơ lên miệng ống nghiệm. Nhận xét mùi đặc trưng của sản phẩm và quan sát sự xuất hiện màu của mảnh giấy lọc.

XI. ĐIỀU CHẾ DIETYL ETE (ETE ETYLIC)**Hóa chất**

Ancol etylic, H₂SO₄ đặc.

Cách tiến hành

Cho 1ml ancol etylic vào ống nghiệm khô, cho tiếp từ từ từng giọt H₂SO₄ đặc (1ml) và lắc đều. Đun cẩn thận hỗn hợp đến sôi nhẹ. Đưa ống nghiệm ra xa nguồn nhiệt và nhỏ từ từ 5 ÷ 10 giọt ancol etylic theo thành ống nghiệm vào hỗn hợp đang nóng. Nhận xét mùi đặc trưng của dietyl ete bay ra. Sau đó, đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí thẳng được vuốt nhỏ ở đầu phía trên. Tiếp tục đun nóng cẩn thận hỗn hợp và dùng que diêm cháy để đốt ete thoát ra từ ống dẫn khí. Nhận xét màu ngọn lửa ete.

XII. PHẢN ỨNG CỦA PHENOL VỚI NATRI HIDROXIT VÀ MUỐI NATRI CACBONAT**Hóa chất**

Dung dịch bão hòa phenol trong nước, dung dịch NaOH 2N, dung dịch NaCO₃ 2N, dung dịch NaHCO₃ 2N, dung dịch HCl 2N.

Cách tiến hành

a) Cho 1ml dung dịch phenol vào ống nghiệm và cho thêm từ từ từng giọt NaOH 2N cho đến khi dung dịch trong suốt.

Chia hỗn hợp thành hai phần để làm các thí nghiệm sau:

-Cho từ từ từng giọt dung dịch HCl vào phần thứ nhất, lắc nhẹ và quan sát hiện tượng xảy ra.

-Dẫn luồng khí CO₂ dư vào phần thứ hai. Quan sát hiện tượng xảy ra.

b) Cho vào ống nghiệm, mỗi ống 1ml dung dịch phenol bão hòa. Trong khi lắc nhẹ thêm vào ống thứ nhất 1ml dung dịch NaCO₃ 2N và vào ống thứ hai 1ml dung dịch NaHCO₃ 2N. Theo dõi hiện tượng xảy ra ở cả hai ống nghiệm.

XIII. PHẢN ỨNG CỦA CÁC PHENOL VỚI SẮT (III) CLORUA

Hóa chất

Dung dịch phenol 5%, dung dịch m-crezol 5%, dung dịch p-crezol 5%, dung dịch FeCl₃ 5%, ancol etylic, dung dịch HCl 2N.

Cách tiến hành

Cho vào ba ống nghiệm, mỗi ống 1ml dung dịch của một trong các chất sau: phenol, m-crezol, p-crezol. Cho tiếp vào mỗi ống một giọt dung dịch FeCl₃ 5% và lắc nhẹ. Nhận xét sự đổi màu của các dung dịch.

Mỗi dung dịch được chia thành hai phần. Nhỏ từ từ từng giọt ancol etylic vào phần thứ nhất và dung dịch HCl vào phần thứ hai cho đến khi dung dịch mất màu.

XIV. PHẢN ỨNG BROM HÓA PHENOL

Hóa chất

Dung dịch phenol 5%, dung dịch bão hòa brom trong nước.

Cách tiến hành

Cho 0.5ml dung dịch phenol vào ống nghiệm và nhỏ tiếp từng giọt dung dịch nước brom, đồng thời lắc nhẹ ống nghiệm cho đến khi kết tủa xuất hiện. Tiếp tục nhỏ thật dư nước brom vào dung dịch. Nhận xét sự biến đổi màu sắc của kết tủa.

XV. ĐIỀU CHẾ PHENOLPHTALEIN

Hóa chất

Phenol, anhidrit phtalic, acid sunfuric đặc ($d=1.84\text{g/ml}$), dung dịch NaOH 2N, dung dịch HCl 2N.

Cách tiến hành

Cho $0.05 \div 0.1\text{g}$ anhidrit phtalic (nghiền nhỏ), $0.1 \div 0.2\text{g}$ phenol và $3 \div 4$ giọt H_2SO_4 vào ống nghiệm khô. Đun nóng hỗn hợp đến nóng chảy (hỗn hợp nhuộm màu đỏ tối) trên ngọn lửa đèn cồn trong vòng $2 \div 3$ phút. Làm nguội hỗn hợp, rót vào đó $5 \div 6$ ml nước. Đun nóng nhẹ ống nghiệm để sản phẩm mau tan. Lấy một giọt dung dịch nhỏ lên tờ giấy lọc. Sau khi dung dịch đã thấm hết vào giấy, đem nhỏ thêm vào giữa vết thấm 1 giọt dung dịch kiềm. Nhận xét màu của vết thấm trên giấy lọc.

Nhỏ lên vết thấm có màu một giọt dung dịch HCl. Nhỏ tiếp vào đó 1 giọt dung dịch kiềm. Theo dõi sự biến đổi màu trên giấy thấm.

XVI. PHẢN ỨNG CỦA PHENOL VỚI ACID NITRIC

Hóa chất

NaNO_2 (tinh thể), phenol, H_2SO_4 (đặc), dung dịch NaOH 1N.

Cách tiến hành

Bỏ một ít tinh thể NaNO_2 vào ống nghiệm sạch và khô. Thêm vào đó một vài tinh thể phenol và đun nóng nhẹ trong khoảng 30 giây. Để nguội. Thêm 1ml H_2SO_4 đặc vào. Lắc đều. Màu xanh tím sẽ xuất hiện. Sau 1 - 2 phút pha loãng từ từ hỗn hợp bằng nước lạnh, dung dịch sẽ xuất hiện màu hồng đỏ. Sau đó kiểm hóa bằng dung dịch NaOH 1N sẽ thấy xuất hiện màu xanh lục.

XVII. PHẢN ỨNG CỦA PHENOL VỚI BENZOYL CLORUA

Hóa chất

Phenol, dung dịch NaOH 10%, benzoyl clorua, ancol metylic.

Cách tiến hành

Hòa tan 1g phenol với 15ml dung dịch NaOH 10% đựng trong ống nghiệm. Thêm vào đó 2ml benzoyl clorua. Đậy chặt nút và lắc đều khoảng

10 phút. Lọc lấy chất rắn, rửa sạch và kết tinh lại trong ancol metylic. Thử điểm chảy.

Este của benzoyl clorua với phenol thường (C_6H_5OH) có $t_{nc}^0 = 69^{\circ}C$.

XVIII. PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA ANCOL TERT-BUTYLIC

Hóa chất

Ancol tert-butylic (khan và được chưng cất lại), CCl_4 .

Dụng cụ

Máy phổ hồng ngoại tự kí.

Cách tiến hành

1- Nhỏ vài giọt ancol tert-butylic vào cuvet (gồm hai “tấm” NaCl), cho chất lỏng loãng đều giữa hai “tấm”. Đặt cuvet vào máy và ghi phổ trong vùng từ $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Quan sát những vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của các liên kết O-H, C-O, C-H.

2- Pha ba dung dịch ancol tert-butylic 20%, 10% và 5% trong dung môi CCl_4 . Tiến hành ghi phổ trong vùng từ $4000 - 2400 \text{ cm}^{-1}$. Quan sát và giải thích sự xuất hiện các vân hấp thụ trong vùng từ $4000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ và sự thay đổi cường độ của chúng.

Chương VII. ANĐEHIT - XETON

I. ĐIỀU CHẾ AXETANĐEHIT TỪ AXETILEN

Hóa chất

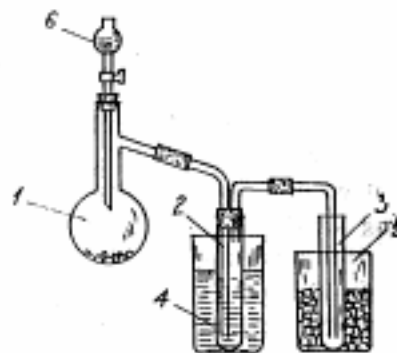
Canxi cacbua (đất đèn), thủy ngân oxit, acid sunfuric đặc, dung dịch acid fucsinsunfurơ

Cách tiến hành

Cho vào bình cầu 1 (hình 7) vài viên canxi cacbua. Cho vào ống nghiệm (2) khoảng 0.1g HgO, 2ml nước và 1ml H₂SO₄ đặc. Lắc nhẹ hỗn hợp để hòa tan hết HgO. Rót vào ống nghiệm (3) khoảng 1 - 2ml nước lạnh và vài viên nước đá nhỏ.

Sau khi đã chuẩn bị xong mới lắp dụng cụ như hình vẽ. Hệ thống ống dẫn khí phải thật kín. Đặt ống nghiệm (2) trong cốc nước nóng (nhiệt độ khoảng 80 - 90⁰C và duy trì nhiệt độ này trong suốt thời gian thí nghiệm). Đặt ống nghiệm (3) trong cốc nước đá. Từ phễu nhỏ giọt (6) nhỏ từng giọt nước lạnh xuống bình cầu với tốc độ vừa phải để có thể đếm được từng giọt

khí axetilen đi sang ống nghiệm (2). Dẫn khí axetilen qua ống nghiệm (2) trong thời gian 10 phút. Nhận xét hiện tượng xảy ra ở ống nghiệm (2). Axetanđehit ($t_{sôi}^0 = 20.8^0C$) được dòng khí axetilen dư chuyển sang ống nghiệm (3) và tan vào nước lạnh. Nhỏ vào ống nghiệm (3) vài giọt dung dịch fucsinsunfurơ. Theo dõi màu của dung dịch trong ống nghiệm (3).



Hình 7

- 1- Bình cầu có nhánh chứa CaCl₂
- 2- Ống nghiệm chứa HgO và H₂SO₄
- 3- Ống nghiệm hứng chứa axetanđehit
- 4- Cốc nước nóng
- 5- Cốc chứa nước đá
- 6- Phễu nhỏ giọt có nước lạnh.

II. ĐIỀU CHẾ AXETON TỪ CANXI AXETAT

Hóa chất

Canxi axetat khan (nghiền nhỏ thành bột)*, dung dịch NaOH 10%, dung dịch HCl 10%, iot tinh thể.

Cách tiến hành

Cho canxi axetat khan vào ống nghiệm khô (lượng canxi axetat chiếm khoảng 1/4 chiều cao ống nghiệm). Đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí cong. Đầu cuối của ống dẫn khí nhúng vào ống nghiệm hứng chứa sẵn 1 - 1.5ml H₂O (xem hình 1, Chương I). Đun nóng nhẹ toàn bộ ống nghiệm, sau đó tập trung đun nóng phần chứa canxi axetat trong khoảng 5 - 7 phút. Nhận xét sự tăng thể tích của dung dịch trong ống nghiệm hứng.

Cho vài tinh thể iot vào dung dịch trong ống nghiệm hứng lắc đều và cho thêm từng giọt dung dịch NaOH 10% cho đến khi mất màu iot. Theo dõi hiện tượng kết tủa trong dung dịch.

Sau khi làm lạnh ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng ban đầu, nhỏ vào đó 1 - 2ml dung dịch HCl 10%. Theo dõi hiện tượng sủi bọt khí.

III. PHẢN ỨNG MÀU CỦA ANĐEHIT VỚI ACID FUCSINSUNFURƠ

Hóa chất

Dung dịch fomandehit 40%, dung dịch axetandehit 20%, dung dịch acid fucsinsunfurơ, dung dịch HCl đặc.

Cách tiến hành

♦ *Dung dịch acid fucsinsunfurơ được điều chế bằng cách hòa tan 0.2g fucsin (rosanilin) trong 200ml nước cất và cho thêm vài ml dung dịch nước bão hòa khí SO₂ (hoặc 2g NaHSO₃ và 2ml dung dịch HCl đặc). Nếu sau 15 - 20 phút mà dung dịch không mất màu thì cho thêm một ít than hoạt tính, lắc cho đến khi mất màu, sau đó lọc bỏ than hoạt tính. Thuốc thử được giữ trong bình kín, tránh ánh sáng. Lượng dư trong SO₂ càng ít, thuốc thử càng nhạy.*

Cho vào hai ống nghiệm, mỗi ống 2 giọt dung dịch acid fucsinsunfurơ. Nhỏ vào ống nghiệm thứ nhất 5 giọt dung dịch fomandehit 40% và vào ống

* Đun nóng canxi axetat tinh thể ngâm nước Ca(CH₃COO)₂ · 2H₂O trong chén sứ ở 120 - 130^o. Để nguội, nghiền nhỏ thành bột và bảo quản trong bình làm khô.

thí nghiệm thứ hai 5 giọt dung dịch axetanđehit 20%. Nhận xét hiện tượng xuất hiện màu trong cả hai ống nghiệm.

Sau đó, nhỏ vào từng ống nghiệm 5 giọt dung dịch HCl đặc. Quan sát sự thay đổi màu trong cả hai ống nghiệm.

IV. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANĐEHIT BẰNG HỢP CHẤT PHỨC CỦA BẠC (THUỐC THỬ TOLEN)

Hóa chất

Dung dịch fomandehit 5% (hoặc dung dịch axetanđehit), dung dịch AgNO_3 1%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch NH_3 5%.

♦ Các ống nghiệm dùng trong thí nghiệm này phải rửa thật sạch bằng cách nhỏ vào mấy giọt dung dịch kiềm đun nóng nhẹ, tráng đều, sau đó đổ đi và tráng ống nghiệm bằng nước cất.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm (đã rửa sạch) 1ml AgNO_3 1%, lắc ống nghiệm và nhỏ thêm từ từ từng giọt dung dịch NH_3 5% cho đến khi vừa hòa tan kết tủa bạc oxit (thuốc thử Tolen sẽ kém nhạy nếu cho dư dung dịch NH_3).

Nhỏ vài giọt dung dịch fomandehit vào dung dịch thuốc thử Tolen. Đun nóng hỗn hợp trên nồi nước nóng 60 - 70°C. Quan sát lớp bạc kim loại bám trên thành ống nghiệm (đôi khi bạc kim loại tách ra ở dạng kết tủa vô định hình màu đen). Tiến hành thí nghiệm tương tự với axetanđehit.

V. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANĐEHIT BẰNG ĐỒNG (II) HIDROXIT

Hóa chất

Dung dịch fomandehit 5%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch CuSO_4 2%.

Cách tiến hành

Cho 1ml dung dịch fomandehit 5% và 1ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm. Lắc hỗn hợp và nhỏ từ từ từng giọt CuSO_4 2% cho đến khi xuất

hiện huyền phù. Đun nóng phần trên của hỗn hợp trên ngọn lửa đèn cồn cho đến sôi, còn phần dưới của hỗn hợp để so sánh. Quan sát hiện tượng biến đổi từ màu xanh nhạt (của huyền phù) sang màu vàng (của kết tủa) rồi màu đỏ (của kết tủa).

VI. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANĐEHIT BẰNG THUỐC THỬ FELINH

Hóa chất

Dung dịch fomandehit 5%, dung dịch thuốc thử Felinh.

♦ *Thuốc thử Felinh là hỗn hợp của dung dịch Felinh A và Felinh B.*

Felinh A: hòa tan 34.6g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ trong 500ml nước.

Felinh B: hòa tan 173g muối Natri kali tacrat, 70g NaOH trong 500ml nước.

Khi cần làm thí nghiệm, người ta trộn hai thể tích bằng nhau của dung dịch Felinh A và Felinh B sẽ được dung dịch xanh thẫm, gọi là thuốc thử Felinh.

Cách tiến hành

Cho 1ml dung dịch thuốc thử Felinh và 1 - 2 giọt dung dịch fomandehit vào ống nghiệm. Đun nóng nhẹ hỗn hợp trên ngọn lửa đèn cồn. Quan sát hiện tượng xảy ra trong hỗn hợp.

VII. PHẢN ỨNG CỦA AXETON VÀ ANĐEHIT BENZOIC VỚI NATRI HIDROSUNFIT

Hóa chất

Axeton, anđehit benzoic, dung dịch bão hòa NaHSO_3 , dung dịch HCl 10%, dung dịch Na_2CO_3 10%.

Cách tiến hành

a) Rót 3ml dung dịch bão hòa NaHSO_3 vào ống nghiệm. Lắc mạnh và cho tiếp 1ml axeton vào dung dịch chứa NaHSO_3 . Hỗn hợp tỏa nhiệt. Đặt ống nghiệm trong cốc nước đá và quan sát sự xuất hiện kết tủa tinh thể trong ống nghiệm. Nếu hiện tượng kết tủa xảy ra chậm thì có thể khơi mào kết tủa bằng cách dùng đũa thủy tinh cọ nhẹ vào thành ống nghiệm. (chỗ có dung dịch). Lọc lấy kết tủa tinh thể. Chia thành hai phần và cho vào hai ống nghiệm. Rót vào phần thứ nhất 1ml dung dịch HCl 10%, và phần thứ hai 1ml dung dịch Na_2CO_3 10%. Đun nóng nhẹ cả hai ống nghiệm và nhận xét mùi bay lên (**cẩn thận khi ngửi mùi !**).

b) Rót 0.5ml andehit benzoic, 2ml dung dịch bão hòa NaHSO_3 vào ống nghiệm và lắc mạnh. Mùi đặc trưng của andehit benzoic dần dần biến mất và sản phẩm tạo ra ở dạng tinh thể. Tiếp tục lắc hỗn hợp đến khi lượng kết tủa không tăng lên. Rót 6 - 8 ml nước vào hỗn hợp và đặt ống nghiệm vào nồi nước nóng. Quan sát hiện tượng xảy ra (lượng kết tủa, mùi).

VIII. PHẢN ỨNG TẠO 2,4-ĐINITROPHENYLHIDRAZON CỦA BENZANDEHIT VÀ AXETON

Hóa chất

Benzandehit, axeton, dung dịch 2,4-đinitrophenylhidrazin hydroclorua.

◆ *Dung dịch 2,4-đinitrophenylhidrazin hydroclorua được điều chế như sau: hòa tan 2g 2,4-đinitrophenylhidrazin trong 500ml dung dịch HCl 4N bằng cách đun nóng trên nồi nước sôi, sau đó rót thêm nước để được 1 lít dung dịch. Để nguội, lọc lấy dung dịch.*

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 1 - 2ml dung dịch 2,4-đinitrophenylhidrazin và 1 - 2 giọt benzandehit. Lắc nhẹ hỗn hợp. Theo dõi hiện tượng xảy ra (kết tủa, màu). Lọc và rửa kết tủa bằng nước, sấy khô sản phẩm để dùng cho thí nghiệm 7.14.

Tiến hành thí nghiệm tương tự đối với axeton.

IX. PHẢN ỨNG TẠO RA SEMICACBAZON CỦA AXETON

Hóa chất

Axeton, semicacbazit hydroclorua, kali axetat.

Cách tiến hành

Hòa tan 0.5g semicacbazit hydroclorua trong 2ml nước sau đó cho tiếp 0.5ml axeton và 0.4g kali axetat. Đậy ống nghiệm bằng nút và lắc mạnh hỗn hợp trong 2 - 3 phút. Đặt ống nghiệm vào cốc nước lạnh và quan sát sự xuất hiện kết tủa.

X. PHẢN ỨNG CỦA BENZANĐEHIT VỚI SEMICACBAZIT HIDROCLORUA

Hóa chất

Benzandehit, semicacbazit hydroclorua, natri axetat, etanol.

Cách tiến hành

Cho 5 giọt benzandehit vào ống nghiệm, thêm vào đó 1ml etanol, 1ml dung dịch natri axetat và 0.5g semicacbazit hydroclorua. Đun cách thủy ở 70⁰C trong khoảng 15 phút. Lại đưa thêm vào ống nghiệm 2ml nước rồi để yên trong nước ấm khoảng 10 phút nữa. Sau đó làm lạnh ống nghiệm và quan sát kết tủa. Sau khi kết tủa hết. Lọc lấy tinh thể, kết tinh lại trong hỗn hợp ancol-nước. Thử điểm chảy.

XI. PHẢN ỨNG CỦA XETON VỚI NATRI NITROPRUXIT

Hóa chất

Axeton, metyl etyl xeton, axetophenol, natri nitropruxit, dung dịch NaOH 1N.

Cách tiến hành

Đổ vào 3 ống nghiệm mỗi ống 1ml nước, sau đó thêm vào ống nghiệm thứ nhất 2 - 3 giọt axeton, ống nghiệm thứ hai 2 - 3 giọt metyl etyl xeton, ống nghiệm thứ ba 2 - 3 giọt axetophenol. Tiếp theo thêm vào mỗi ống nghiệm 1ml dung dịch natri nitropruxit (Natri penta xiano nitroferoat $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) 5% trong nước, cuối cùng thêm vào mỗi ống nghiệm một vài giọt dung dịch NaOH 1N. Lúc đó sẽ thấy các màu xuất hiện, quan sát hiện tượng chuyển màu của các hỗn hợp.

XII. PHẢN ỨNG CỦA BENZANĐEHIT HOẶC AXETON VỚI PHENYL HIDRAZIN

Hóa chất

Acid axetic, phenyl hidrazin, benzandehit, axeton.

Cách tiến hành

Đổ vào ống nghiệm 5ml nước, 0.5ml acid axetic, 0.5ml phenyl hidrazin và 3 giọt benzandehit hoặc axeton. Lắc đều hỗn hợp. Sau 1 - 2 phút sẽ có kết tủa. Quan sát dạng kết tủa. Nếu cần làm lạnh kết tủa. Quan sát.

XIII. PHẢN ỨNG NGỪNG TỤ ANĐOL VÀ CROTON CỦA ANĐEHIT AXETIC

Hóa chất

Anđehit axetic, dung dịch NaOH 10%.

Cách tiến hành

Rót 3ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm. Cho thêm 5 - 6 giọt anđehit axetic và đun nóng nhẹ hỗn hợp. Lúc đầu phản ứng tạo ra anđol (có mùi dễ chịu), sau đó, anđol chuyển thành anđehit crotonic (có mùi khó chịu, **cẩn thận khi ngửi mùi**). Khi tiếp tục đun nóng lâu hơn, chất lỏng chuyển thành nhựa màu nâu.

XIV. PHẢN ỨNG CỦA ANĐEHIT BENZOIC VỚI DUNG DỊCH KIỀM (PHẢN ỨNG KANIZARO - TISENCO)

Hóa chất

Andehit benzoic, dung dịch KOH 10% (trong ancol etylic, vừa mới pha), kali bicromat (bột), acid sunfuric đặc.

Cách tiến hành

Rót 5ml dung dịch KOH 10% (trong ancol etylic) vào 1ml andehit benzoic trong ống nghiệm và lắc đều. Hỗn hợp phát nhiệt và xuất hiện khối đông đặc các tinh thể sản phẩm (tinh thể kali benzoat). Lọc lấy phần kết tủa tinh thể, rồi chuyển vào ống nghiệm. Cho thêm vào đó 4 - 5ml nước, lắc cho tan kết tủa, rồi rót thêm 1ml HCl loãng. Theo dõi sự xuất hiện kết tủa.

Chuyển phần dung dịch lọc (sau khi đã lọc lấy phần kali benzoat trên phần) vào ống nghiệm và đun trong nồi nước sôi để làm bay hơi phần lớn ancol etylic. Cho 1 - 2ml nước, một ít bột kali bicromat và 1ml acid sunfuric đặc vào phần còn lại trong ống nghiệm. Đun hỗn hợp đến sôi trên ngọn lửa đèn cồn. Nhận xét mùi của hỗn hợp.

XV. PHẢN ỨNG TRIME HÓA ANĐEHIT AXETIC**Hóa chất**

Andehit axetic (mới chưng cất), acid sunfuric đặc, dung dịch acid fucsinsunfurơ.

Cách tiến hành

Cho 1ml andehit axetic và 1ml acid sunfuric đặc vào ống nghiệm rồi lắc nhẹ hỗn hợp. Phản ứng phát nhiệt. Sau 2 - 3 phút rửa parandehit bằng nước: cho 1ml nước vào hỗn hợp và lắc nhẹ, để yên hỗn hợp, dùng pipette hút lấy lớp parandehit ở trên. Rửa vài lần như trên, sau đó cho 1ml dung dịch acid fucsinsunfurơ vào parandehit. Nhận xét màu của hỗn hợp.

XVI. PHẢN ỨNG ĐEPOLIME HÓA PARAFOMANĐEHIT**Hóa chất**

Parafomanđehit, dung dịch H₂SO₄ 10%, dung dịch acid fucsinsunfurơ.

Cách tiến hành

Cho khoảng 1g parafomandehit và 1ml dung dịch H_2SO_4 10% vào ống nghiệm. Ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng được đậy bằng nút có ống dẫn khí cong. Đầu cuối của ống dẫn khí được dẫn vào ống nghiệm hứng có chứa 1ml nước và 1ml dung dịch acid fucsinsunfurơ. Ống nghiệm hứng được đặt trong cốc nước đá (xem hình 4 chương V). Đun nóng hỗn hợp phản ứng trên ngọn lửa đèn cồn. Quan sát sự biến đổi màu của dung dịch trong ống nghiệm hứng.

XVII. PHÉP THỬ IODOFOM (PHẢN ỨNG RIÊNG CHO CÁC METYL XETON)

Hóa chất

Axeton, dung dịch I_2 đậm đặc trong KI, dung dịch NaOH 10%.

Cách tiến hành

Lấy vào ống nghiệm 1ml nước và 1 - 2 giọt axeton. Thêm 2 giọt dung dịch đậm đặc của I_2 trong KI và thêm tiếp từng giọt dung dịch NaOH 10%. Quan sát hiện tượng mất màu và xuất hiện kết tủa, màu của kết tủa.

XVIII. PHẢN ỨNG TẠO HEXA METYLEN TETRAMIN (RIÊNG CHO FOMANDEHIT)

Hóa chất

Fomandehit, dung dịch NH_4OH đậm đặc, etanol.

Cách tiến hành

Đổ vào mặt kính đồng hồ 1ml dung dịch fomalin 40% và 8ml dung dịch NH_4OH đậm đặc. Cô cạn cách thủy trong tủ hút hay ngoài sân rộng. Quan sát sản phẩm khi cô cạn. Lấy chất rắn kết tinh lại trong ancol etylic. Thử điểm chảy của tinh thể.

XIX. PHÂN TÁCH HỖN HỢP 2,4-ĐINITROPHENYL HIDRAZON CỦA BENZANĐEHIT VÀ AXETON BẰNG SẮC KÍ LỚP MỎNG

Hóa chất

2,4 -đinitrophenyl hidrazon của benzandehit và axeton (từ thí nghiệm 7.8), benzen, hỗn hợp xiclohexan, clorofom và nitrobenzen theo tỉ lệ: 12 : 3 : 1 về thể tích, Al_2O_3 (loại có hoạt tính II - III).

Dụng cụ

Bản thủy tinh nhám (9 x12cm) được tráng bởi lớp $Al_2O_3^{(*)}$, bình sắc kí.

Cách tiến hành

Pha 3 dung dịch bão hòa các chất sau trong benzen: dung dịch thứ nhất chứa 2,4 -đinitrophenyl hidrazon của benzandehit, dung dịch thứ hai chứa 2,4 -đinitrophenyl hidrazon của axeton dung dịch thứ ba chứa hỗn hợp của hai chất trên theo tỉ lệ: 1 : 1 về khối lượng.

Dùng ba ống mao quản để lấy ba dung dịch trên và chấm vào vạch xuất phát trên nhôm oxit. Để khô. Đặt bản sắc kí vào bình sắc kí chứa hỗn hợp dung môi xiclohexan, clorofom và nitrobenzen (theo tỉ lệ 12 : 3 : 1 về thể tích). Bản sắc kí được đặt nghiêng sao cho hỗn hợp dung môi tiếp xúc được với bản sắc kí nhưng ở dưới vạch xuất phát. Đậy kín bình sắc kí bằng nắp thủy tinh. Khi dung môi đã thấm lên cách cạnh phía trên của của bản sắc kí khoảng 1cm thì lấy ra khỏi bình và đánh dấu lấy vị trí đó. Sau khi làm bay hết dung môi đem đặt bản sắc kí vào bình chứa hơi iot. Theo dõi quá trình xuất hiện các vết đặc trưng cho từng 2,4 -đinitrophenyl hidrazon và tính các giá trị R_f của chúng.

XX. PHỔ ELECTRON VÀ PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA ETYLMETYLXETON

Hóa chất

* Xem thêm " thực hành hóa học hữu cơ". Tập I - trang 51 - 55. NXBGD 1992.

Etylmetylketon (đã được làm khan và chưng cất lại), etanol 95⁰ (đã được tinh chế).

Dụng cụ

Máy quang phổ electron và quang phổ hồng ngoại tự kí.

Cách tiến hành

1. Phổ electron: dùng bình định mức để hòa tan 106 mg etylmetylketon trong 100ml etanol 95⁰. Cho dung dịch vào cuvet thứ nhất. Cuvet thứ hai chứa etanol 95⁰. Đặt hai cuvet vào máy và ghi phổ trong vùng từ 200 - 400 nm. Giải thích sự xuất hiện vân ứng với bước sóng hấp thụ cực đại. Tính giá trị ϵ và biểu diễn phổ đồ theo sự phụ thuộc $\log \epsilon = f(\lambda)$.

2. Phổ hồng ngoại: phổ hồng ngoại của etylmetylketon được ghi ở dạng màng mỏng (xem thí nghiệm 6.18) trong vùng từ 4000 - 600 cm^{-1} . Hãy tìm những vân hấp thụ đặc trưng cho dao động của các liên kết C = O, C - H...

Chương VIII. ACID CACBOXYLIC VÀ DẪN XUẤT

I. TÍNH CHẤT ACID CỦA ACID CACBOXYLIC

Hóa chất

Dung dịch CH_3COOH 10%, acid axetic kết tinh^(*), dung dịch Na_2CO_3 10%, Mg (bột), dung dịch metyl dacam, dung dịch quỳ xanh, dung dịch phenolphtalein 1% (trong ancol etylic).

Cách tiến hành

a) Nhỏ vào ba ống nghiệm, mỗi ống 1 - 2 giọt dung dịch CH_3COOH 10%. Thêm vào ống thứ nhất 1 giọt metyl dacam, ống thứ hai 1 giọt dung dịch quỳ xanh, ống thứ ba 1 giọt phenolphtalein. Theo dõi sự biến đổi màu trong cả ba ống nghiệm.

b) Rót 1 - 2ml acid axetic kết tinh vào ống nghiệm, cho thêm một ít Mg bột (bằng hạt đậu xanh). Đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí thẳng, đầu phía trên được vuốt nhỏ (xem hình 5). Đưa đầu que diêm đang cháy vào đầu vuốt nhỏ của ống dẫn khí. Quan sát hiện tượng bùng cháy của ngọn lửa.

c) Cho khoảng 0.1 - 0.2g CuO vào ống nghiệm. Rót tiếp vào đó 1 - 2ml acid axetic và đun nhẹ hỗn hợp trên ngọn lửa đèn cồn. Quan sát màu của dung dịch.

d) Rót 1 - 2ml acid axetic kết tinh vào ống nghiệm đã chứa sẵn 1 - 2ml dung dịch Na_2CO_3 10%. Đưa que diêm đang cháy vào miệng ống nghiệm. Quan sát hiện tượng xảy ra trong dung dịch và ngọn lửa ở đầu que diêm.

II. PHẢN ỨNG ĐECACBOXYL HÓA VỚI VÔI TÔI XÚT

Hóa chất

Acid axetic, benzoic, salixylic, vôi tôi xút.

Cách tiến hành

^{*} Acid axetic nguyên chất kết tinh ở nhiệt độ 16.75°C .

Trộn đều 1g acid khảo sát với 1g vôi tôi xút tán nhỏ, cho tất cả vào ống nghiệm, đun nóng nhẹ rồi mạnh dần. Hứng các chất sinh ra vào ống nghiệm A nếu là chất khí và ống nghiệm B nếu là chất lỏng.

- Với acid axetic sẽ cho khí thoát ra và có thể đốt cháy khí được. (Khí gì?).

- Với acid benzoic thì sẽ cho ra chất lỏng có mùi đặc biệt và khi đốt cháy cho nhiều khói đen. (Chất lỏng là chất gì?).

- Với acid salixylic sẽ cho chất lỏng có mùi rõ rệt và cho phản ứng màu với sắt (III) clorua (FeCl_3). (Chất lỏng là gì?).

III. PHẢN ỨNG VỚI AMIN THƠM

Các acid hữu cơ phản ứng với các amin thơm cho các anilit kết tinh có điểm nóng chảy xác định nên có thể dùng phản ứng này để nhận biết acid.

Hóa chất

Acid axetic, propionic, anilin hoặc p-toludin, dung dịch HCl 5%.

Cách tiến hành

Cho 5 giọt acid axetic hoặc propionic vào ống nghiệm rồi thêm vào đó 1ml anilin (hay 1.5g p-toludin). Đun nóng ở $190 - 200^{\circ}$ (tốt nhất là đun cách dầu) trong khoảng 30 phút rồi để nguội. Thêm vào 7ml HCl 5% và đun nóng khoảng 2 - 5 phút nữa. Để nguội hẳn. Lọc lấy tinh thể anilit và kết tinh lại trong ancol. Thử điểm nóng chảy.

Lưu ý: Đối với các acid có trọng lượng phân tử cao thì phải chuyển thành clorua acid bằng tác dụng của tionyl clorua rồi mới cho tác dụng với amin thơm được.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 10 giọt acid cacboxylic (hoặc 0.5g acid rắn hay muối của nó) và 8 giọt tionyl clorua. Lắp một thủy tinh dài dùng làm sinh hàn hồi lưu. Đun nhẹ trong khoảng 30 phút. Để nguội và thêm từ từ vào đó 1ml anilin. Đun cách thủy sôi khoảng 2 phút nữa. Để nguội. Lọc chất rắn thu được, lần lượt rửa bằng 1ml nước, 2ml HCl 5%, 2ml NaOH 5% và cuối cùng bằng 1ml nước lạnh.

Kết tinh lại anilit trong nước hoặc ancol etylic tùy từng trường hợp. Thử điểm chảy.

IV. PHẢN ỨNG MÀU VỚI FeCl_3

Muối trung tính của các acid cacboxylic thường gặp (trừ acid oxalic) cho màu đặc trưng với dung dịch sắt (III) clorua (FeCl_3).

Hóa chất

Acid fomic, acid axetic, acid benzoic, acid succinic, acid salixylic, acid tatric, acid citric, dung dịch FeCl_3 trung tính, dung dịch NH_4OH đặc.

Cách tiến hành

Cho 0.5g acid khảo sát vào ống nghiệm và kiểm hóa bằng một lượng dư amoniac (tới khi làm xanh giấy quỳ đỏ). Đun sôi nhẹ hết hẳn mùi amoniac tự do. Để nguội. Thêm vào đó vài giọt dung dịch FeCl_3 trung tính. Quan sát màu.

V. PHẢN ỨNG OXI HÓA ACID FOMIC

Hóa chất

Acid fomic, dung dịch NaOH 10%, dung dịch AgNO_3 1%, dung dịch NH_3 5%, dung dịch H_2SO_4 10%, dung dịch KMnO_4 5%, dung dịch nước vôi trong.

Cách tiến hành

a) Oxi hóa acid fomic bằng thuốc thử Tolen

Cho vào ống nghiệm thứ nhất 1 - 2ml AgNO_3 1%, cho tiếp khoảng 1 - 2 giọt dung dịch NaOH 10% tới khi thất xuất hiện kết tủa. Nhỏ thêm từng giọt dung dịch NH_3 5% để vừa hòa tan kết tủa.

Cho vào ống nghiệm thứ hai 0.5ml acid fomic, nhỏ thêm từng giọt dung dịch NaOH 10% cho tới khi đạt môi trường trung tính (thử bằng giấy quỳ trung tính).

Rót hỗn hợp trong ống nghiệm hai vào hỗn hợp trong ống nghiệm một. Đun nóng hỗn hợp phản ứng trong nồi nước nóng 60 - 70°C. Nhận xét hiện tượng xảy ra trong ống nghiệm.

b) Oxi hóa acid fomic bằng dung dịch kali pemanganat

Cho 0.5ml acid fomic, 0.5ml dung dịch H_2SO_4 10% và 1ml dung dịch KMnO_4 5% vào ống nghiệm. Đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí cong, đầu cuối của ống dẫn khí nhúng vào ống nghiệm chứa sẵn 2ml dung dịch nước vôi trong. Đun nóng ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng. Quan sát hiện tượng xảy ra trong ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng và ống nghiệm chứa nước vôi trong.

VI. PHẢN ỨNG OXI HÓA ACID OXALIC

Hóa chất

Dung dịch acid oxalic bão hòa, dung dịch KMnO_4 5%, dung dịch H_2SO_4 10%, dung dịch nước vôi trong.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 3 - 4ml dung dịch KMnO_4 5%, 1 - 2ml dung dịch H_2SO_4 10% và 1ml dung dịch acid oxalic bão hòa. Đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí cong. Đầu cuối của ống dẫn khí được dẫn vào ống nghiệm khác đã chứa sẵn 1 - 2ml dung dịch nước vôi trong. Đun nóng cẩn thận hỗn hợp phản ứng. Nhận xét sự biến đổi màu trong ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng và hiện tượng xảy ra ở ống nghiệm chứa nước vôi trong.

VII. TÍNH CHẤT CỦA ACID OLEIC

Hóa chất

Acid oleic, nước brom bão hòa, dung dịch KMnO_4 2%, dung dịch Na_2CO_3 10%.

Cách tiến hành

- Phản ứng của acid oleic với nước brom*
- Cho vào ống nghiệm khoảng 0.5ml acid oleic và 2ml nước brom. Lắc mạnh hỗn hợp. Theo dõi sự biến đổi màu của nước brom.
- Phản ứng của acid oleic với KMnO_4*

Cho khoảng 0.5ml acid oleic, 1ml dung dịch KMnO_4 5% và 1ml dung dịch Na_2CO_3 10% vào ống nghiệm. Lắc mạnh hỗn hợp. Quan sát sự biến đổi màu của dung dịch KMnO_4 .

VIII. TÍNH CHẤT CỦA ACID TACTRIC

- Khử được dung dịch AgNO_3 trong amoniac.
- Làm tan đồng hidroxit trong môi trường kiềm (vai trò của nó trong dung dịch Felinh).

IX. TÍNH CHẤT CỦA ACID SALIXYLIC

- Cho phản ứng este hóa với các ancol: làm phản ứng este hóa với metanol sẽ cho metyl salixylat (thuốc xoa bóp).
- Cho phản ứng phtalein với anhidrit phtalic: tiến hành thí nghiệm tương tự như phản ứng phenolphtalein trong phần tính chất của phenol.

X. ĐIỀU CHẾ VÀ THỦY PHÂN SẮT (III) AXETAT

Hóa chất

Dung dịch CH_3COONa 10%, dung dịch FeCl_3 3%.

Cách tiến hành

Nhỏ 2 - 3 giọt dung dịch CH_3COONa 10% vào ống nghiệm, nhỏ thêm vài giọt dung dịch FeCl_3 3%. Dung dịch nhuộm màu đỏ sẫm của hợp chất phức (tan trong dung dịch).

Đun sôi dung dịch. Hợp chất phức của sắt bị thủy phân, tạo ra muối bazơ của sắt ở dạng kết tủa bông màu nâu đỏ.

XI. ĐIỀU CHẾ ETYL AXETAT

Hóa chất

Ancol etylic, acid acetic kết tinh, acid sunfuric đặc, dung dịch natri clorua bão hòa.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm thứ nhất (khô) 2ml ancol etylic, 2ml acid axetic kết tinh và 2 giọt acid sunfu ric đặc.

Cho vào ống nghiệm thứ hai (khô) lượng ancol etylic và acid axetic kết tinh tương tự như ở ống nghiệm thứ nhất.

Liên tục lắc đều cả hai ống nghiệm và đồng thời đun nóng 8 - 10 phút trong nồi nước nóng 65 - 70⁰C (không được đun sôi hỗn hợp phản ứng !). Sau đó làm lạnh cả hai ống nghiệm. Rót vào mỗi ống 3 - 4ml natri clorua bão hòa. Theo dõi sự phân lớp chất lỏng và so sánh lượng chất lỏng ở lớp trên trong cả hai ống nghiệm.

XII. ĐIỀU CHẾ ISOAMYL AXETAT

Hóa chất

Ancol isoamylic, acid axetic kết tinh, acid sunfuric đặc.

Cách tiến hành

Cho 2ml ancol isoamylic, 2ml acid axetic kết tinh và 2 giọt acid sunfuric đặc vào ống nghiệm khô. Lắc đều, đun nóng hỗn hợp 8 - 10 phút trong nồi nước sôi. Sau khi làm lạnh, rót hỗn hợp sản phẩm vào ống nghiệm chứa 3 - 4ml nước lạnh. Theo dõi lớp este nổi ở phía trên và nhận xét mùi thơm đặc trưng của nó.

XIII. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN ESTE

Hóa chất

Etyl axetat, dung dịch H₂SO₄ 20%, dung dịch NaOH 30%.

Cách tiến hành

Cho vào 3 ống nghiệm, mỗi ống 2ml etyl axetat. Cho thêm vào ống thứ nhất 1ml nước, ống thứ hai 1ml dung dịch H₂SO₄ 20%, ống thứ ba 1ml dung dịch NaOH 30%. Lắc đều cả ba ống nghiệm, đồng thời đun nóng 5 - 10 phút trong nồi nước nóng 65 - 75⁰C. Sau khi ngừng đun, so sánh lớp este còn lại trong ống nghiệm.

XIV. TÍNH CHẤT CỦA ANHIDRIT AXETIC

Hóa chất

Anhidrit axetic, dung dịch NaOH 1%, ancol etylic (tuyệt đối), dung dịch NaHCO_3 10%.

Cách tiến hành

a) Phản ứng của anhidrit axetic với nước

Cho 1ml anhidrit axetic và 2ml nước vào ống nghiệm. Lắc mạnh hỗn hợp, sau đó để yên. Hỗn hợp phân lớp, lớp dưới là anhidrit axetic. Tiếp tục lắc, đồng thời đun hỗn hợp trong nồi nước sôi cho đến khi được hỗn hợp đồng nhất.

b) Phản ứng của anhidrit axetic với dung dịch kiềm

Cho 0.5ml anhidrit axetic và 1ml dung dịch NaOH 1% vào ống nghiệm. Lắc đều hỗn hợp cho đến khi được dung dịch đồng nhất.

c) Phản ứng của anhidrit axetic với ancol etylic

Cho 2ml ancol etylic và 1ml anhidrit axetic vào ống nghiệm khô. Đun nóng hỗn hợp phản ứng trong nồi nước nóng $65 - 75^\circ\text{C}$ khoảng vài phút. Để nguội rót 1 - 2ml nước vào hỗn hợp sản phẩm, lắc nhẹ và nhỏ thêm từng giọt dung dịch natri hidrocacbonat cho đến khi ngừng tách ra các bọt khí. Theo dõi sự phân lớp của chất lỏng và mùi của sản phẩm.

XV. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN CHẤT BÉO BẰNG DUNG DỊCH KIỀM

Hóa chất

Dầu thực vật hoặc mỡ động vật, dung dịch NaOH 40%, dung dịch NaCl bão hòa.

Dụng cụ

Capsun (bát sứ), đĩa thủy tinh.

Cách tiến hành

Cho vào capsun sứ loại nhỏ khoảng 3g chất béo (hoặc dầu thực vật) và 6 - 7ml dung dịch NaOH 40%. Đun hỗn hợp sôi nhẹ trên bếp điện hoặc đèn cồn trong khoảng 20 - 30 phút và liên tục khuấy nhẹ bằng đũa thủy tinh. Do nước bị bốc hơi trong quá trình đun sôi nên thỉnh thoảng cho thêm nước cất vào hỗn hợp phản ứng để giữ cho thể tích ban đầu của hỗn hợp không thay đổi.

Sau khi đun sôi hỗn hợp được khoảng 15 - 20 phút, cần tiến hành kiểm tra sự kết thúc phản ứng bằng cách lấy một vài giọt hỗn hợp vào ống nghiệm có chứa sẵn 5 - 6ml nước. Lắc nhẹ và đun nóng hỗn hợp trong nồi nước sôi. Nếu mẫu thử hòa tan hoàn toàn trong nước, không tách thành giọt dầu, xem như phản ứng thủy phân đã kết thúc. Trong trường hợp ngược lại, cần tiếp tục đun nóng capsun, sau đó tiếp tục thử như trên.

Khi phản ứng thủy phân kết thúc, rót thêm vào hỗn hợp 10 - 15ml dung dịch muối ăn bão hòa nóng và khuấy nhẹ. Để nguội và giữ yên hỗn hợp. Gạn bỏ lớp chất lỏng ở dưới, tách lấy khối xà phòng rắn nổi ở trên.

XVI. TÍNH CHẤT NHỮ TƯƠNG HÓA CỦA XÀ PHÒNG

Hóa chất

Dầu thực vật, dung dịch xà phòng 1%.

Cách tiến hành

Nhỏ vào hai ống nghiệm, mỗi ống 2 - 3 giọt dầu thực vật. Cho thêm vào ống nghiệm thứ nhất 2ml nước cất, ống nghiệm thứ hai 2ml dung dịch xà phòng 1%. Lắc mạnh cả hai ống nghiệm. Quan sát hiện tượng xảy ra trong hai ống nghiệm.

XVII. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH MUỐI KHÔNG TAN CỦA ACID BÉO CAO

Hóa chất

Xà phòng natri, nước cất, dung dịch CaCl_2 5%, dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 5%, dung dịch CuSO_4 5%.

Dụng cụ

Cốc thủy tinh nhỏ.

Cách tiến hành

Hòa tan khoảng 1g xà phòng natri trong 10ml nước cất chứa trong cốc thủy tinh. Chia dung dịch xà phòng thành ba phần.

Cho 1ml dung dịch CaCl_2 5% vào phần thứ nhất, 1ml dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 5% vào phần thứ hai và 1ml dung dịch CuSO_4 5% vào phần thứ ba. Nhận xét hiện tượng xảy ra trong cả ba ống nghiệm.

Đun nóng đến sôi ống nghiệm chứa xà phòng đồng. Quan sát hiện tượng xảy ra.

XVIII. TÁCH HỖN HỢP ACID BÉO CAO TỪ XÀ PHÒNG NATRI**Hóa chất**

Xà phòng natri, dung dịch H_2SO_4 10%, nước cất.

Cách tiến hành

Hòa tan hoàn toàn khoảng 0.2g xà phòng natri trong ống nghiệm chứa 2ml nước cất. Cho 2ml dung dịch H_2SO_4 10% vào dung dịch xà phòng vừa thu được và lắc đều.

Đun hỗn hợp đến sôi, sau đó để nguội. Nhận xét các hiện tượng xảy ra.

XIX. XÁC ĐỊNH MỨC ĐỘ KHÔNG NO CỦA CHẤT BÉO BẰNG CHỈ SỐ IOT**Hóa chất**

Dung dịch dầu thực vật 10% trong CHCl_3 , dung dịch iot 0.05% trong ancol etylic, dung dịch hồ tinh bột 2%.

Dụng cụ

Bình hình nón (dung tích 50 - 100ml), burette.

Cách tiến hành

Cho 10ml dung dịch dầu thực vật 10% (trong CHCl_3) vào bình thủy tinh hình nón và nhỏ thêm vào đó 2 giọt hồ tinh bột 2%. Lắc đều hỗn hợp và từ burette nhỏ từng giọt dung dịch iot 0.05% (trong ancol etylic) vào hỗn hợp cho đến khi xuất hiện màu xanh (trên bề mặt dung dịch xuất hiện màu vàng xanh).

Tính chỉ số iot của dầu thực vật đã dùng trong thí nghiệm (biết rằng chỉ số iot là số gam iot đã phản ứng với 100g chất béo).

XX. XÁC ĐỊNH CHỈ SỐ ACID CỦA CHẤT BÉO

Hóa chất

Dầu thực vật, ancol etylic, benzen, dung dịch phenolphtalein 1% (trong ancol etylic), dung dịch KOH 0.1N.

Dụng cụ

Bình hình nón (dung tích 50ml), burette.

Cách tiến hành

Hòa tan khoảng 2g dầu thực vật trong hỗn hợp ancol etylic và benzen (1 : 1) trong bình hình nón 50ml và nhỏ thêm vào đó 2 giọt dung dịch phenolphtalein.

Trong khi lắc liên tục, nhỏ từng giọt dung dịch KOH 0.1N từ burette vào dung dịch dầu thực vật cho đến khi xuất hiện màu hồng nhạt và màu này không bị mất sau khi lắc. Ghi lấy thể tích dung dịch KOH đã dùng. Tính chỉ số acid của dầu thực vật đã dùng trong thí nghiệm, biết rằng chỉ số acid là số mg KOH cần để trung hòa acid béo tự do có trong 1g chất béo.

XXI. PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ PROTON CỦA METYL PROPIONAT

Hóa chất

Metyl propionat, CDCl_3 , tetrametylsilan (TMS).

Dụng cụ

Máy phổ cộng hưởng từ nhân (100 MHz hoặc 200MHz).

Cách tiến hành

Hòa tan 10mg methyl propionat trong 5ml CDCl_3 . Cho dung dịch thu được vào ampun*, hàn kín và đặt vào máy. Dùng chất chuẩn TMS $((\text{CH}_3)_4\text{Si})$. Tiến hành ghi phổ để nhận các vạch cộng hưởng đặc trưng cho proton trong nhóm CH_3 , CH_2 .

* Ampun thủy tinh dài 100 - 150mm, đường kính ngoài 5mm.

Chương IX. AMIN VÀ HỢP CHẤT DIAZO THƠM

I. ĐIỀU CHẾ METYLAMIN TỪ AXETAMIT

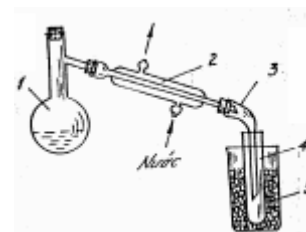
Hóa chất

Axetamit, brom, dung dịch NaOH đặc.

Cách tiến hành

Cho khoảng 1g axetamit, 4ml nước và 1ml brom (**cẩn thận** !) vào bình cầu có nhánh dung tích 50 - 100ml. Trong khi làm lạnh bình cầu bằng nước và lắc nhẹ, nhỏ từ từ vào hỗn hợp từng giọt dung dịch NaOH đặc cho đến khi mất màu của brom, sau đó cho tiếp thêm một lượng kiềm đặc đã cho ở trên.

Sau 10 - 15 phút cho thêm vài viên đá bọt, lắp ống sinh hàn nước vào nhánh bình cầu, đầu cuối của ống sinh hàn có nối với alon. Alon được dẫn vào ống nghiệm hứng chứa sẵn 1 - 2ml nước (đầu cuối của alon được nhúng sau vào nước khoảng 0.5cm) và đặt ống nghiệm hứng trong cốc nước đá (hình 8). Đun nóng bình cầu có nhánh bằng đèn cồn để chưng cất axetamit cho tới khi thể tích chất lỏng trong ống nghiệm hứng tăng gấp 3 - 4 lần (so với thể tích nước ban đầu). Dung dịch metylamin vừa điều chế được dùng để tiến hành các thí nghiệm sau.



Hình 8: Dụng cụ điều chế metylamin

1- Bình cầu có nhánh

2- Ống sinh hàn nước

...

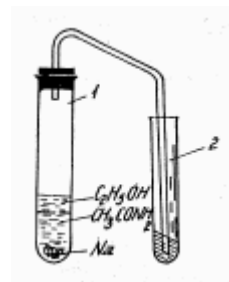
II. ĐIỀU CHẾ ETYLAMIN TỪ AXETAMIT

Hóa chất

Axetamit, ancol etylic (tuyệt đối), Natri kim loại.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 1 (hình 9) 0.5g axetamid và 5ml ancol etylic tuyệt đối. Cho tiếp 2 mẫu natri (mỗi mẫu bằng hạt đậu xanh) vào hỗn hợp trên và đập nhanh ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí cong. Đầu cuối của ống dẫn khí nhúng vào ống nghiệm 2 đã chứa sẵn 2ml ancol etylic. Lắc đều ống nghiệm 1. Phản ứng xảy ra đến khi mẫu natri bị tan hoàn toàn. Nhận xét mùi của dung dịch trong ống nghiệm hứng. Dung dịch etylamin vừa điều chế được dùng để làm tiếp các thí nghiệm sau.



Hình 9: Dụng cụ điều chế etylamin.

III. TÍNH CHẤT CỦA AMIN MẠCH HỎ

Hóa chất

Dung dịch metylamin và etylamin (từ thí nghiệm 9.1 và 9.2), dung dịch phenolphthalein 1% trong ancol etylic, clorofom, dung dịch NaOH đặc, dung dịch CuSO_4 5%, dung dịch FeCl_3 3%, dung dịch HCl đặc, dung dịch NaNO_2 10%, acid axetic kết tinh^(*).

Cách tiến hành

a) Phản ứng màu với phenolphthalein.

Cho vào ống nghiệm 5 giọt dung dịch metylamin (hoặc etylamin) và 2 giọt dung dịch phenolphthalein. Nhận xét màu của hỗn hợp.

b) Phản ứng với dung dịch CuSO_4

Cho vào ống nghiệm 5 giọt dung dịch CuSO_4 5%. Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch metylamin (hoặc etylamin) vào dung dịch CuSO_4 cho đến khi xuất hiện kết tủa. Nhận xét màu chất kết tủa. Tiếp tục nhỏ thêm dung dịch metylamin cho đến khi kết tủa tan. Nhận xét màu dung dịch.

c) Phản ứng với dung dịch sắt (III) clorua.

Cho 5 giọt dung dịch FeCl_3 3% vào ống nghiệm. Nhỏ từ từ từng giọt metylamin (hoặc etylamin) vào dung dịch FeCl_3 cho đến khi xuất hiện kết tủa. Nhận xét màu của chất kết tủa.

d) Phản ứng với clorofom (phản ứng tạo ra isonitritin) (phản ứng đặc trưng cho amin bậc I).

* Acid axetic nguyên chất, kết tinh ở 16°C .

Cho vào ống nghiệm 3 giọt dung dịch metylamin (hoặc etylamin), 1 giọt dung dịch clorofom và 1 giọt dung dịch kiềm đặc. Đun nóng hỗn hợp trên ngọn lửa đèn cồn (**trong tủ hút !**) phản ứng tạo ra isonitritin có mùi tanh rất khó chịu.

Chú ý: isonitritin rất độc. Cần làm thí nghiệm trong tủ hút. Sau khi thí nghiệm cần phân hủy ngay bằng cách nhỏ dung dịch HCl đặc vào ống nghiệm chứa isonitritin.

e) Phản ứng với dung dịch acid clohidric đặc.

Dùng đĩa thủy tinh, nhúng một đầu vào dung dịch acid clohidric đặc và đưa vào miệng ống nghiệm chứa dung dịch metylamin. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

(Thí nghiệm này có thể được thực hiện ngay khi điều chế metylamin (thí nghiệm 9.1) : đưa đầu đĩa thủy tinh có tẩm acid clohidric đặc vào miệng ống nghiệm hứng metylamin).

g) Phản ứng của các amin bậc 1 với acid nitơ (phản ứng nhận ra amin bậc 1)

Cho 1ml dung dịch metylamin và 1ml dung dịch NaNO_2 10% vào ống nghiệm. Khi lắc nhỏ thêm vào hỗn hợp từng giọt acid axetic kết tinh. Theo dõi hiện tượng các bọt khí tách ra từ dung dịch.

IV. ĐIỀU CHẾ ANILIN

Hóa chất

Nitrobenzen, acid clohidric ($d=1,19\text{g/ml}$), thiếc kim loại (dạng hạt), dung dịch NaOH 20%, acid sunfuric đặc ($d=1,84\text{g/ml}$), dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 15%, giấy quỳ đỏ.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm một hạt thiếc, 10 giọt dung dịch HCl đặc và 1 giọt nitrobenzen. Đun nóng nhẹ ống nghiệm trên ngọn lửa đèn cồn và lắc đều. Khi phản ứng xảy ra quá mạnh thì ngừng đun, nếu xảy ra quá chậm tiếp tục đun. Phản ứng được coi là kết thúc khi mùi thơm hạnh nhân của nitrobenzen biến mất. Làm lạnh ống nghiệm và thêm từng giọt dung dịch NaOH 20%

vào hỗn hợp cho đến môi trường kiềm (thử bằng giấy quỳ đỏ). Nhận xét hiện tượng xảy ra.

Để xác nhận có tạo ra anilin, đem nhỏ vào hỗn hợp một vài giọt acid sunfuric đặc đến môi trường acid mạnh và 1 giọt dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 15%. Nếu có anilin, dung dịch xuất hiện màu xanh lá cây hoặc màu xanh thẫm (xem thí nghiệm 9.6).

V. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH VÀ PHÂN GIẢI CÁC MUỐI CỦA ANILIN

Hóa chất

Anilin, dung dịch HCl đặc, dung dịch H_2SO_4 đặc, dung dịch NaOH 20%, giấy quỳ đỏ.

Cách tiến hành

Cho 2 - 3ml nước vào ống nghiệm đã chứa sẵn 5 - 6 giọt anilin. Lắc mạnh hỗn hợp và thử môi trường của hỗn hợp bằng giấy quỳ đỏ. Nhận xét màu của giấy quỳ trước và sau khi thử.

Chia hỗn hợp thành hai phần. Nhỏ từ từ từng giọt acid clohidrit đặc vào phần thứ nhất, lắc đều đến khi được dung dịch đồng nhất. Sau đó nhỏ từ từ từng giọt dung dịch natri hidroxit và lắc đều. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch acid sunfuric đặc vào phần thứ hai cho đến khi xuất hiện kết tủa trắng. Sau đó nhỏ tiếp từng giọt natri hidroxit. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

VI. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANILIN

Hóa chất

Dung dịch anilin, dung dịch $K_2Cr_2O_7$ bão hòa, dung dịch acid sunfuric loãng.

Cách tiến hành

Cho 1ml dung dịch anilin (xem thí nghiệm 9.4) vào ống nghiệm. Cho tiếp 2 - 3 giọt dung dịch kali bicromat, 0.5ml dung dịch acid sunfuric loãng và lắc nhẹ. Theo dõi hiện tượng chuyển màu của hỗn hợp.

VII. PHẢN ỨNG BROM HÓA ANILIN

Hóa chất

Dung dịch anilin, nước brom bão hòa.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 0.5ml dung dịch anilin và 1 -2ml nước brom. Lắc nhẹ hỗn hợp. Quan sát sự biến đổi màu của brom và hiện tượng kết tủa trong dung dịch.

VIII. PHẢN ỨNG SUNFO HÓA ANILIN

Hóa chất

Anilin, acid sunsuric đặc ($d=1,84g/ml$).

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 5 giọt anilin, 5 giọt acid sunsuric đặc. Lắc đều và đặt ống nghiệm vào nồi cách cát. Phần ống nghiệm chứa hỗn hợp phản ứng phải nằm dưới cát. Nồi cách cát được đun nóng tới $180^{\circ}C$ và giữ hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ này trong thời gian 2 - 3 phút. Sau đó nhấc ống nghiệm ra khỏi nồi cát. Để hỗn hợp nguội; sản phẩm (acid sunfanilic) đông đặc ở đáy ống nghiệm.

Thu được acid sunfanilic ở dạng tinh thể cần tiến hành như sau: nhỏ 15 - 20 giọt nước nóng vào phần kết tủa nêu trên. Đun nóng hỗn hợp trên ngọn lửa đèn cồn cho tới khi kết tủa tan hoàn toàn. Sau đó làm lạnh từ từ sẽ thu được sản phẩm ở dạng tinh thể.

IX. PHẢN ỨNG AXETYL HÓA ANILIN

Hóa chất

Anilin, anhidrit axetic.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 1ml anilin và 3ml nước. Lắc mạnh hỗn hợp. Rót 1ml anhidrit axetic vào hỗn hợp trên (ở dạng nhũ tương). Đậy ống nghiệm bằng nút và lắc mạnh hỗn hợp. Mở nút, sau đó lại đậy nút và tiếp tục lắc mạnh cho đến khi hỗn hợp bắt đầu đông đặc. Lọc sản phẩm và kết tinh lại trong nước.

Viết phương trình phản ứng tạo ra axetanilit từ anilin và anhidrit axetic.

X. PHẢN ỨNG DIAZO HÓA ANILIN

Hóa chất

Anilin, natri nitrit, acid clohidrit đặc, giấy hồ tinh bột.

♦ Giấy hồ tinh bột được chuẩn bị như sau: hòa tan 0.1 - 0.2g KI trong 100ml dung dịch hồ tinh bột (loãng) nguội. Tắm dung dịch vừa thu được lên giấy lọc, để khô, cắt thành từng mảnh nhỏ và bảo quản trong bình kín.

Cách tiến hành

Cho vào bình cầu nhỏ (dung tích 50 - 100ml) 1ml anilin, 8ml nước và 2.5ml HCl đặc. Lắc đều hỗn hợp rồi đặt bình cầu vào chậu nước đá để nhiệt độ của hỗn hợp trong bình cầu đạt được 0°C.

Chuẩn bị riêng trong ống nghiệm một dung dịch gồm 0.8g NaNO_2 trong 2ml nước. Nhỏ từ từ từng giọt NaNO_2 vào bình cầu chứa dung dịch muối anilin hydroclorua. Lắc đều bình cầu và tiếp tục làm lạnh. Trong quá trình thí nghiệm nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng không được cao hơn 5°C. Để đạt được nhiệt độ đó cần cho vào bình cầu từng viên đá nhỏ (tất cả khoảng 10 - 15g). Sau khoảng 5 - 6 phút, khi đã cho vào hỗn hợp phản ứng khoảng một nửa lượng dung dịch NaNO_2 , cần tiếp tục lắc hỗn hợp phản ứng thêm 1 - 2 phút, dùng đũa thủy tinh lấy 1 giọt dung dịch, tắm vào giấy iot hồ tinh bột. Nếu giấy không nhuộm màu xanh, tiếp tục nhỏ thêm dung dịch NaNO_2 và lại tiếp tục thử với giấy iot hồ tinh bột như trên cho đến khi giấy nhuộm màu xanh.

Dung dịch phenyldiazoni clorua trong suốt được đặt trong chậu nước đá để dùng cho các thí nghiệm tiếp theo.

XI. ĐIỀU CHẾ PHENOL TỪ PHENYLĐIAZONI CLORUA

Hóa chất

Muối phenylđiazoni clorua (từ thí nghiệm 9.10), dung dịch FeCl_3 5%.

Dụng cụ

Ống dẫn khí cong.

Cách tiến hành

Cho khoảng 5ml dung dịch muối phenylđiazoni clorua (vừa điều chế ở thí nghiệm 9.10) vào ống nghiệm. Đặt ống nghiệm vào nồi nước nóng và đun nóng nhẹ đến khi ngừng tách ra những bọt khí nitơ. Nhận xét hiện tượng xảy ra trên bề mặt chất lỏng (trạng thái chất lỏng, mùi).

Đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí cong. Đầu cuối của ống dẫn khí được dẫn vào ống nghiệm hứng. Đun nóng ống nghiệm có chứa dung dịch bằng ngọn lửa đèn cồn. Phenol bay hơi cùng với hơi nước và được ngưng lại trong ống nghiệm hứng. Nhỏ thêm vào ống nghiệm hứng vài giọt nước và 1 giọt dung dịch FeCl_3 5%. Quan sát sự xuất hiện màu đặc trưng của dung dịch trong ống nghiệm hứng.

XII. ĐIỀU CHẾ IOTBENZEN TỪ PHENYLĐIAZONI CLORUA

Hóa chất

Dung dịch phenylđiazoni clorua (từ thí nghiệm 9.10), KI tinh thể, dung dịch NaHSO_3 10%.

Dụng cụ

Phễu chiết nhỏ.

Cách tiến hành

Rót 5ml dung dịch phenylđiazoni clorua (từ thí nghiệm 9.10) vào dung dịch của 1g KI trong 2ml nước. Lắc đều và đun nóng hỗn hợp trong nồi nước cho đến khi ngừng tách ra khí nitơ. Ở đáy ống nghiệm xuất hiện những giọt

dầu (iotbenzen) nhuộm màu nâu của iot. Tách lấy iotbenzen bằng phễu chiết. Lắc iotbenzen với 2 - 3ml dung dịch NaHSO₃ 10%, sau đó với 2 - 3ml nước.

XIII. ĐIỀU CHẾ CHẤT MÀU METYL DACAM (HELIANTIN)

Hóa chất

Dimetylanilin, acid sunfanilic, natri nitrit, dung dịch HCl đặc, dung dịch HCl 2N, dung dịch NaOH 2N.

Dụng cụ

Ba cốc thủy tinh (dung tích 50cm³).

Cách tiến hành

Cho vào cốc thủy tinh thứ nhất 0.5g dimetylanilin và 5ml acid clohidrit đặc. Khuấy đều hỗn hợp bằng đũa thủy tinh.

Cho vào cốc thứ hai 0.5g acid sunfanilic và 1.5ml dung dịch NaOH 2N. Khuấy đều, cho tiếp vào đó 0.2g NaNO₂ trong 2.5ml nước. Làm lạnh hỗn hợp trong cốc thứ hai bằng nước đá, rồi rót từ từ toàn bộ hỗn hợp sang cốc thứ ba đã chứa sẵn 1.5ml dung dịch HCl 2N, khuấy đều.

Rót hỗn hợp trong cốc thứ ba vào hỗn hợp trong cốc thứ nhất và khuấy đều. Sau đó thêm dung dịch NaOH 2N cho tới khi đạt môi trường kiềm. Chất màu tách ra ở dạng kết tủa bông, vàng da cam. Lọc lấy kết tủa và làm khô bằng cách ép giữa hai tờ giấy lọc.

Phần nước lọc được chia vào hai ống nghiệm (mỗi ống khoảng 1ml), pha loãng tiếp bằng nước. Cho dung dịch acid loãng vào ống nghiệm thứ nhất và dung dịch kiềm loãng vào ống nghiệm thứ hai. Nhận xét màu của dung dịch trong hai ống nghiệm.

XIV. ĐIỀU CHẾ CHẤT MÀU β-NAPHTOL DACAM

Hóa chất

β -naphthol, dung dịch NaOH 2N, acid sunfanilic, dung dịch NaNO₂ 0.4N, dung dịch HCl 2N, NaCl tinh thể.

Cách tiến hành

Cho 0.35g β -naphthol và 5ml dung dịch NaOH 2N vào cốc và đun nóng nhẹ, sau đó để nguội.

Trong cốc khác, hòa tan 0.5g acid sunfanilic trong 1.5ml dung dịch NaOH 2N. Rót 2.5ml dung dịch NaNO₂ 0.4N vào dung dịch chứa muối natri của acid sunfanilic. Làm lạnh hỗn hợp bằng nước đá, rồi rót hỗn hợp vào 5ml dung dịch HCl 2N cũng đã được làm lạnh bằng nước đá.

Rót dung dịch natri β -naphtolat vào dung dịch muối diazoni vừa điều chế ở trên. Khuấy đều hỗn hợp, sau đó đặt vào chậu nước đá. Sau khoảng 30 phút, chất màu kết tủa xuống. Cho thêm dung dịch bão hòa của 1.5g NaCl. Lọc và làm khô sản phẩm giấy hai tờ giấy lọc.

XV. PHÂN TÁCH HỖN HỢP METYL DACAM VÀ METYLEN XANH BẰNG SẮC KÍ CỘT

Hóa chất

Metyl dacam, metylen xanh, etanol, nhôm oxit (loại có hoạt tính III).

Dụng cụ

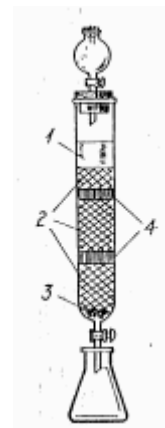
Ống thủy tinh (đường kính 10 - 12mm, dài 25 - 30 cm) có khóa ở cuối ống, phễu nhỏ giọt loại nhỏ, bình tam giác.

Cách tiến hành

Cho 15g nhôm oxit (ở dạng huyền phù trong etanol) vào cột sắc kí (Hình 10). Rót dung dịch chứa 40 mg metyl dacam và metylen xanh (theo tỉ lệ 1 : 3) trong 20ml etanol vào cột

Theo dõi quá trình hình thành các vùng có màu vàng và màu xanh trong quá trình dung dịch chất màu chảy qua cột sắc kí.

Phần metylen xanh được rửa bằng etanol và thu vào bình hứng. Sau đó thay bình hứng và rửa bằng nước để thu lấy metyl dacam. Cô đuổi etanol để thu lấy từng chất màu.



Hình 10 - Cột sắc kí

1- Dung môi

2- Nhôm oxit

3- Bông thủy tinh

4- Vùng chất màu.

Chương X. HIDROXI ACID VÀ XETOACID

I. PHẢN ỨNG CỦA α - HIDROXIACID VỚI SẮT (III) CLORUA

Hóa chất

Acid lactic, acid axetic, dung dịch phenol 1%, dung dịch FeCl_3 1%.

Cách tiến hành

Cho vài giọt FeCl_3 1% vào ống nghiệm đã chứa sẵn 2 - 3ml dung dịch phenol 1%. Nhận xét màu của dung dịch. Chia dung dịch thu được thành hai phần. Rót 0.5ml acid lactic vào phần thứ nhất và 0.5ml acid axetic vào phần thứ hai. Nhận xét sự thay đổi màu dung dịch trong cả hai ống nghiệm.

II. PHẢN ỨNG NHẬN BIẾT ACID LACTIC TRONG SỮA

Hóa chất

Dung dịch sữa chua, dung dịch phenol 1%, dung dịch FeCl_3 1%.

Cách tiến hành

Cho vài giọt FeCl_3 1% vào 1ml dung dịch phenol 1%. Rót 0.5ml dung dịch sữa chua vào hỗn hợp trên và lắc nhẹ ống nghiệm. Theo dõi sự biến đổi màu của dung dịch trong quá trình thí nghiệm và rút ra kết luận.

III. PHẢN ỨNG PHÂN HỦY ACID LACTIC

Hóa chất

Acid lactic, H_2SO_4 đặc, H_2SO_4 loãng ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1: 2$), acid fucsinsunfurơ.

Cách tiến hành

a) Phân hủy bởi H_2SO_4 đặc. Cho vào ống nghiệm có lắp ống dẫn khí 0.5ml acid lactic, 1ml H_2SO_4 đặc và vài viên đá bọt. Đun nóng hỗn hợp đến sôi, đồng thời đưa que diêm đang cháy vào phần phía trên của ống dẫn khí. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

b) Phân hủy bởi H_2SO_4 loãng. Cho 1ml acid lactic và 1ml H_2SO_4 loãng (1:2) vào ống nghiệm có nối với ống dẫn khí cong. Đầu cuối của ống dẫn khí được nhúng vào ống nghiệm chứa 2ml dung dịch acid fucsinsunfurơ và đặt trong cốc nước đá. Đun nóng hỗn hợp phản ứng đến sôi. Nhận xét sự biến đổi màu của dung dịch acid fucsinsunfurơ.

IV. OXI HÓA ACID LACTIC BẰNG KALI PEMANGANAT

Hóa chất

Acid lactic, H_2SO_4 loãng (1:2), dung dịch $KMnO_4$ 5%.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 0.5ml acid lactic, 0.5ml dung dịch H_2SO_4 loãng (1:2), 1ml dung dịch $KMnO_4$ 5%. Lắc nhẹ và đun nóng cẩn thận ống nghiệm. Nhận xét sự thay đổi màu và mùi (**ngửi cẩn thận** !) của dung dịch.

V. ĐIỀU CHẾ MUỐI ACID VÀ MUỐI TRUNG TÍNH CỦA ACID TACTRIC

Hóa chất

Dung dịch acid tactric 1N, dung dịch KOH 1N, dung dịch NaOH 1N.

Cách tiến hành

Nhỏ 2ml dung dịch acid tactric 1N từ burette thứ nhất và 1ml dung dịch KOH 1N từ burette thứ hai vào ống nghiệm. Lắc nhẹ hỗn hợp và quan sát hiện tượng kết tủa (có thể gây mầm kết tinh bằng cách dùng đũa thủy tinh cọ nhẹ vào thành ống nghiệm).

Tiếp tục nhỏ từ từ dung dịch NaOH 1N từ burette thứ ba vào hỗn hợp cho đến khi kết tủa tan. Giữ lại dung dịch cho thí nghiệm sau.

VI. PHẢN ỨNG CỦA NATRI KALI TACTRAC VỚI ĐỒNG (II) HYDROXYT

(*điều chế thuốc thử Fehling*)

Hóa chất

Dung dịch natri kali tacrat (ở thí nghiệm 10.5), dung dịch CuSO_4 0.5N, dung dịch NaOH 1N nhận xét.

Cách tiến hành

Rót 1ml dung dịch NaOH 1N vào 0.5ml dung dịch CuSO_4 0.5N và lắc nhẹ hỗn hợp. Cho từ từ dung dịch natri kali tacrat (ở thí nghiệm 10.5) vào hỗn hợp trên và lắc nhẹ cho tới khi kết tủa tan. Nhận xét sự thay đổi màu của hỗn hợp.

VII. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH ACID PIRUVIC TỪ ACID LACTIC

Hóa chất

Dung dịch acid lactic 5%, dung dịch KMnO_4 1%, dung dịch Na_2CO_3 10%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch NaHSO_3 bão hòa.

Cách tiến hành

Cho 1ml acid lactic 5% vào ống nghiệm, nhỏ thêm từng giọt dung dịch Na_2CO_3 10% và lắc nhẹ hỗn hợp cho tới khi đạt môi trường trung tính (thử bằng giấy quỳ đỏ). Cho tiếp 0.5ml dung dịch KMnO_4 1% và đun sôi hỗn hợp. Để nguội, lọc lấy dung dịch. Cho 4 - 5ml dung dịch NaHSO_3 bão hòa vào phần dung dịch vừa lọc và lắc đều hỗn hợp. Theo dõi sự xuất hiện kết tủa từ dung dịch (xem thí nghiệm 7.7).

VIII. PHẢN ỨNG CỦA ETYL AXETOAXETAT VỚI DUNG DỊCH NATRI HIDROXIT

Hóa chất

Etyl axetoaxetat, dung dịch NaOH 2%, dung dịch HCl 10%, giấy chỉ thị Cônggô.

Cách tiến hành

Cho 0.5ml etyl axetoaxetat vào ống nghiệm và vừa lắc vừa nhỏ thêm từng giọt dung dịch NaOH 2% cho đến khi etyl axetoaxetat tan hết.

Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl 10% vào dung dịch trong suốt ở trên cho tới khi đạt môi trường acid (thử môi trường acid bằng giấy chỉ thị Cônggô). Nhận xét hiện tượng xảy ra.

IX. PHẢN ỨNG CỦA ETYL AXETOAXETAT VỚI SẮT (III) CLORUA**Hóa chất**

Hòa tan 1 - 2 giọt etyl axetoaxetat trong 2ml nước, sau đó nhỏ thêm 1 giọt dung dịch FeCl_3 2%. Dung dịch xuất hiện màu tím.

Nhỏ thêm vài giọt nước brom bão hòa và nhận xét sự biến đổi màu dung dịch. Tiếp tục nhỏ thêm nước brom vài lần nữa, theo dõi sự biến đổi màu.

X. PHẢN ỨNG CỦA ACID SALIXILIC VỚI SẮT (III) CLORUA**Hóa chất**

Acid salixilic, acid benzoic, dung dịch FeCl_3 0.1N.

Cách tiến hành

Cho vài tinh thể acid salixilic vào ống nghiệm thứ nhất, vài tinh thể acid benzoic vào ống nghiệm thứ hai. Nhỏ vào ống nghiệm vài giọt nước và đun nóng nhẹ cả hai ống nghiệm. Sau khi để nguội nhỏ vài giọt dung dịch FeCl_3 0.1N vào từng ống nghiệm. Quan sát màu của từng dung dịch.

XI. PHẢN ỨNG CỦA ACID SALIXILIC VỚI NƯỚC BROM

Hóa chất

Dung dịch acid salixilic bão hòa, dung dịch acid benzoic bão hòa, nước brom.

Cách tiến hành

Cho 1ml dung dịch acid salixilic vào ống nghiệm thứ nhất, 1ml dung dịch acid benzoic vào ống nghiệm thứ hai. Nhỏ vào mỗi ống nghiệm vài giọt nước brom. Theo dõi hiện tượng xảy ra ở hai ống nghiệm.

XII. THỦY PHÂN ACID AXETYSALIXILIC (ASPIRIN)

Hóa chất

Acid axetylsalixilic (aspirin), dung dịch FeCl_3 0.1N.

Cách tiến hành

Hòa tan 0.1 - 0.2g acid axetylsalixilic trong 3 - 5ml nước. Chia dung dịch thành hai phần. Đun sôi phần thứ nhất trong khoảng 2 - 3 phút rồi để nguội. Nhỏ vào cả hai phần, mỗi phần 1 - 2 giọt dung dịch FeCl_3 0.1N. Quan sát sự xuất hiện màu ở một trong hai ống nghiệm.

Chương XI. GLUXIT

I. PHẢN ỨNG CỦA NHÓM HIDROXI TRONG PHÂN TỬ MONOSACCARIT

Hóa chất

Dung dịch glucozơ 1%, dung dịch glucozơ 20%, dung dịch fructozơ 1%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch CuSO_4 5%, dung dịch vôi sữa, khí CO_2 (điều chế từ bình kíp).

Cách tiến hành

a) Phản ứng của monosaccarit với đồng (II) hidroxit

Cho 2ml dung dịch glucozơ 1% và 1ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm, sau đó cho từng giọt dung dịch CuSO_4 5% vào hỗn hợp cho tới khi xuất hiện kết tủa xanh. Lắc nhẹ ống nghiệm. Nhận xét các hiện tượng xảy ra (kết tủa, màu sắc) trong dung dịch.

Làm thí nghiệm tương tự với fructozơ.

b) Phản ứng của monosaccarit với canxi hidroxit

Nhỏ từng giọt dung dịch vôi sữa vào 2ml dung dịch glucozơ 20% và lắc đều. So sánh mức độ đục của vôi sữa với hỗn hợp phản ứng. Tiếp tục nhỏ với lượng dư vôi sữa vào ống nghiệm và lắc nhẹ. Theo dõi sự thay đổi mức độ trong suốt của dung dịch. Sau 5 phút, đem lọc lấy 1ml dung dịch trong suốt và dẫn từ từ vào đó dòng khí CO_2 . Theo dõi sự xuất hiện kết tủa từ dung dịch.

II. CÁC PHẢN ỨNG CỦA NHÓM CACBONYL TRONG PHÂN TỬ MONOSACCARIT

Hóa chất

Dung dịch glucozơ 1%; 2%; 5%, dung dịch fructozơ 1%; 25; 5%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch CuSO_4 , dung dịch thuốc thử Fehling (xem thí

nghiệm 7.6), dung dịch AgNO_3 1%, dung dịch NH_3 5%, nước brom bão hòa, dung dịch FeCl_3 1%, dung dịch phenol 1%, dung dịch phenylhydrazin axetat 5%.

Cách tiến hành

a) Oxi hóa monosaccarit bằng đồng (II) hidroxit

Cho 2ml dung dịch glucozơ 1%, 1ml dung dịch NaOH 10% vào ống nghiệm và lắc trộn đều. Vừa lắc ống nghiệm vừa nhỏ từng giọt dung dịch CuSO_4 5% tới khi bắt đầu xuất hiện vẩn đục màu xanh (không được dư và cũng không nên thiếu CuSO_4). Đun nóng hỗn hợp đến bắt đầu sôi (chỉ đun nóng phần trên của dung dịch, phần dưới để so sánh). Nhận xét các hiện tượng xảy ra.

Làm thí nghiệm tương tự với dung dịch fructozơ 1%.

b) Oxi hóa monosaccarit bằng thuốc thử Fehling

Cho vào ống nghiệm thứ nhất 1ml dung dịch glucozơ 1%, vào ống nghiệm thứ hai 1ml dung dịch fructozơ 1%. Cho tiếp vào mỗi ống nghiệm một thể tích tương đương dung dịch thuốc thử Fehling. Sau khi lắc đều hỗn hợp, đun nóng nhẹ phần trên của dung dịch cho tới khi bắt đầu sôi thì ngừng đun. Nhận xét hiện tượng xảy ra (kết tủa, màu) trong ống nghiệm.

c) Oxi hóa monosaccarit bằng hợp chất phức bạc - amoniac

Chuẩn bị hai ống nghiệm sạch và điều chế dung dịch phức bạc - amoniac (xem thí nghiệm 7.4) từ 2ml dung dịch AgNO_3 1%. Chia dung dịch phức bạc - amoniac thành hai phần bằng nhau. Cho vào phần thứ nhất 1ml dung dịch glucozơ 1%, vào phần thứ hai 1ml dung dịch fructozơ 1%. Đặt cả hai ống nghiệm vào nồi nước nóng $70 - 80^\circ\text{C}$ (không lắc ống nghiệm). Nhận xét hiện tượng xảy ra trong hai ống nghiệm.

d) Oxi hóa monosaccarit bằng nước brom

Cho vào hai ống nghiệm, mỗi ống 3ml nước brom. Nhỏ vào ống thứ nhất 0.5ml dung dịch glucozơ 2%, ống thứ hai 0.5ml dung dịch fructozơ 2%. Đun nóng cả hai ống nghiệm trong nồi nước sôi trong khoảng 15 phút. Nếu màu đỏ nâu của dung dịch brom chưa biến mất thì đun tiếp 1 phút nữa trên ngọn lửa đèn cồn. Sau khi để nguội, nhỏ vào mỗi ống nghiệm một vài giọt dung dịch phức phenol - sắt (III) clorua (có màu tím, xem điều chế ở thí nghiệm 10.1). Nhận xét và so sánh sự biến đổi màu ở cả hai ống nghiệm.

e) Phản ứng thế nguyên tử oxi trong nhóm cacbonyl của monosaccarit :
phản ứng tạo ozazon

Cho 1ml dung dịch glucozơ 5% và 3ml dung dịch phenylhidrazin axetat 5% (hoặc lấy phenylhidrazin hidro clorua tinh thể và natri axetat tinh thể theo tỉ lệ 1 : 2 về khối lượng) vào ống nghiệm, lắc trộn đều. Đặt ống nghiệm vào nồi nước sôi trong khoảng 20 - 30 phút. Lấy ống nghiệm ra khỏi nồi nước và làm lạnh. Nhận xét hiện tượng xảy ra (kết tủa, màu).

Làm thí nghiệm tương tự với dung dịch fructozơ 5%.

III. PHẢN ỨNG MÀU CỦA MONOSACCARIT

Hóa chất

Dung dịch fructozơ 1% và 2%, dung dịch glucozơ 1% và 2%, dung dịch rezoxin (0.5g trong 100ml dung dịch HCl 1 : 1), dung dịch mật ong 5%, C₂H₅OH, H₂SO₄ đặc, dung dịch α - naphtol 5% trong etanol.

Cách tiến hành

a) Phản ứng của fructozơ và rezoxin

Rót vào hai ống nghiệm, mỗi ống 2ml dung dịch rezoxin. Nhỏ tiếp vào ống nghiệm thứ nhất 2 giọt dung dịch fructozơ 1%, ống thứ hai 2 giọt dung dịch glucozơ 1%. Lắc đều cả hai ống nghiệm trong nồi nước nóng 80⁰C và giữ nhiệt độ này trong 8 phút. Nhận xét và so sánh màu của hai dung dịch.

b) Nhận biết fructozơ trong mật ong

Tiến hành tương tự như 11.3a, nhưng thay dung dịch fructozơ bằng dung dịch mật ong 5%. So sánh kết quả thí nghiệm 11.3a và 11.3b.

c) Phản ứng của fructozơ với α - naphtol

Rót 0.5ml dung dịch fructozơ 2% vào ống nghiệm thứ nhất, 0.5ml dung dịch glucozơ 2% vào ống nghiệm thứ hai. Rót tiếp vào mỗi ống nghiệm 5ml dung dịch etanol trong H₂SO₄ (4ml C₂H₅OH : 1ml H₂SO₄ đặc). Sau đó nhỏ vào mỗi ống nghiệm 2 - 3 giọt dung dịch α - naphtol 5% trong etanol. Lắc đều hỗn hợp và đun nóng trong nồi nước sôi trong khoảng 2 - 3 phút. Theo dõi sự xuất hiện màu ở một trong hai ống nghiệm.

IV. PHẢN ỨNG CỦA CÁC NHÓM HIDROXI TRONG PHÂN TỬ ĐISACCARIT

Hóa chất

Dung dịch saccarozơ 1% và 20%, dung dịch lactozơ 1% (hoặc dung dịch mantozơ 1%), dung dịch NaOH 10%, dung dịch CuSO_4 5%, vôi sữa (mới pha chế).

Cách tiến hành

a) Phản ứng của disaccarit với đồng (II) hidroxit

Cho vào ống nghiệm thứ nhất 1.5ml dung dịch saccarozơ 1% và 1.5ml dung dịch NaOH 10%; vào ống nghiệm thứ hai 1.5ml dung dịch lactozơ 1% (hoặc dung dịch mantozơ 1%) và 1.5ml dung dịch NaOH 10%. Nhỏ vào mỗi ống từng giọt dung dịch CuSO_4 5% cho tới khi xuất hiện kết tủa xanh thì dừng lại. Lắc nhẹ hỗn hợp và quan sát hiện tượng xảy ra (sự biến đổi kết tủa, màu sắc).

b) Phản ứng tạo thành canxi saccarat

Cho 5 - 7ml dung dịch saccarozơ 20% vào cốc thủy tinh rồi vừa khuấy vừa nhỏ thêm từng giọt dung dịch vôi sữa. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

Cho thêm lượng dư vôi sữa (3 - 4ml), khuấy đều hỗn hợp rồi để yên trong khoảng 5 - 7 phút. Lọc lấy canxi saccarat. Đun dung dịch vừa lọc đến sôi. Nhận xét hiện tượng xảy ra. Sau đó làm lạnh hỗn hợp bằng nước đá. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

V. CÁC PHẢN ỨNG CỦA NHÓM CACBONYL TRONG PHÂN TỬ ĐISACCARIT

Hóa chất

Dung dịch saccarozơ 1%, dung dịch mantozơ 1% và 5%, dung dịch lactozơ 1% và 5%, dung dịch thuốc thử Felinh (xem thí nghiệm 7.6), acid axetic, dung dịch NaOH 10%, dung dịch sữa (pha loãng với nước theo tỉ lệ 1 : 1 về thể tích), dung dịch phenylhidrazin axetat 5%, dung dịch (hoặc giấy) phenolphtalein.

Dụng cụ

Cốc thủy tinh (dung tích 25ml), phễu thủy tinh, đũa thủy tinh.

Cách tiến hành

a) Phản ứng với thuốc thử Felinh

Rót vào ba ống nghiệm, mỗi ống 1.5 - 2ml dung dịch 1% của một trong ba disaccarit sau: saccarozơ, mantozơ, lactozơ. Sau đó rót vào từng ống một thể tích tương đương dung dịch thuốc thử Fehling. Lắc đều hỗn hợp và đun nóng nhẹ phần trên của từng dung dịch bằng ngọn lửa đèn cồn cho tới khi bắt đầu sôi. Nhận xét hiện tượng xảy ra trong cả ba ống nghiệm.

b) Nhận biết lactozơ trong sữa

Rót 5 - 7ml dung dịch sữa (pha loãng trong nước theo tỉ lệ 1 : 1 về thể tích) vào cốc thủy tinh (dung tích 25ml). Nhỏ thêm vài giọt acid axetic vào cốc đồng thời khuấy nhẹ. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

Lọc lấy dung dịch phân tích. Trung hòa dung dịch thu được bằng dung dịch NaOH 10% (khuấy đều bằng đũa thủy tinh) đến môi trường bazơ yếu (dùng giấy tẩm phenolphthalein). Rót riêng 2ml dung dịch đã trung hòa sang ống nghiệm và rót thêm 2ml dung dịch Fehling vào ống nghiệm đó. Lắc đều hỗn hợp trong ống nghiệm và đun nóng phần trên của dung dịch đến sôi. Quan sát hiện tượng xảy ra và rút ra kết luận.

c) Phản ứng tạo ozazon của mantozơ và lactozơ

Cách tiến hành thí nghiệm như đã làm ở thí nghiệm 11.2e. Theo dõi quá trình tạo thành kết tủa trong hai ống nghiệm.

VI. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN SACCAROZƠ

Hóa chất

Dung dịch saccarozơ 1%, dung dịch H_2SO_4 10%, $NaHCO_3$ tinh thể, dung dịch Fehling, dung dịch rezoxin trong HCl (xem thí nghiệm 11.3).

Cách tiến hành

Rót 3ml dung dịch saccarozơ 1% vào ống nghiệm và rót thêm vào đó 1ml dung dịch H_2SO_4 10%. Đun nóng dung dịch trong khoảng 2 - 3 phút, sau đó làm lạnh. Chia hỗn hợp thành hai phần:

-Trung hòa phần thứ nhất bằng cách cho từ từ $NaHCO_3$ (tinh thể) vào và khuấy đều cho tới khi ngừng tách ra khí CO_2 (**cẩn thận dung dịch có thể bị trào ra theo khí CO_2**). Sau khi trung hòa, rót vào đó một thể tích

tương đương dung dịch Fehling và đun nóng phần trên của dung dịch bằng ngọn lửa đèn cồn. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

- Rót vào phần thứ hai 2ml dung dịch rezoxin. Lắc đều hỗn hợp và đặt vào nồi nước nóng 80°C trong khoảng 8 phút (xem thêm thí nghiệm 11.3). Nhận xét sự thay đổi màu của dung dịch.

VII. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN POLISACCARIT

Hóa chất

Dung dịch hồ tinh bột 2%, xenlulozơ (giấy lọc hoặc bông), dung dịch H_2SO_4 10%, dung dịch H_2SO_4 70%, dung dịch NaOH 10%, dung dịch loãng I_2 và KI (màu vàng sáng).

Cách tiến hành

a) Thủy phân tinh bột

Cho 3 - 4ml dung dịch hồ tinh bột 2% và 0.5 - 1ml dung dịch H_2SO_4 10% vào ống nghiệm. Lắc đều và đặt ống nghiệm vào nồi nước sôi trong khoảng 20 phút. Nhận xét sự thay đổi trạng thái dung dịch. Dùng pipette lấy khoảng 1 - 2 giọt dung dịch đã thủy phân và chuyển vào ống nghiệm thứ hai đã chứa sẵn 1ml dung dịch I_2 và KI. Nhận xét màu của dung dịch. Nếu dung dịch vừa thử có màu vàng sáng thì lấy ống nghiệm chứa hồ tinh bột ra khỏi nồi nước. Chuyển khoảng 1ml dung dịch đã thủy phân sang ống nghiệm thứ ba. Trung hòa hỗn hợp bằng dung dịch NaOH 10%. Cho vào dung dịch đã trung hòa một thể tích tương đương dung dịch thuốc thử Fehling. Đun nóng nhẹ hỗn hợp và nhận xét hiện tượng xảy ra.

b) Thủy phân xenlulozơ

Cho một băng giấy lọc (hoặc một nhúm nhỏ bông) và khoảng 1ml dung dịch H_2SO_4 70% vào ống nghiệm. Khuấy đều hỗn hợp bằng đũa thủy tinh. Đặt ống nghiệm vào nồi nước sôi cho đến khi được dung dịch đồng nhất. Để nguội, trung hòa hỗn hợp bằng dung dịch NaOH 10% đến môi trường kiềm. Cho vào hỗn hợp đã trung hòa một thể tích tương đương thuốc thử Fehling. Đun nóng nhẹ hỗn hợp. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

VIII. ĐIỀU CHẾ XENLULOZƠNITRAT

Hóa chất

Xenlulozơ (bông), HNO_3 ($d=1.4\text{g/ml}$), H_2SO_4 đặc ($d=1.84\text{g/ml}$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ khan, dietyl ete.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 4ml HNO_3 đặc và từ từ cho thêm 8ml H_2SO_4 đặc, đồng thời lắc đều, hỗn hợp phát nhiệt. Sau khi làm lạnh, dùng đũa thủy tinh đưa một nhúm bông vào dung dịch hỗn hợp acid. Đặt ống nghiệm vào nồi nước nóng $60 - 70^\circ\text{C}$, đồng thời khuấy nhẹ hỗn hợp bằng đũa thủy tinh. Sau 5 phút dùng đũa thủy tinh lấy xenlulozơ nitrat ra khỏi dung dịch. Rửa cẩn thận sản phẩm bằng nước cho đến khi hết acid (đầu tiên rửa trong cốc nước, sau đó rửa dưới vòi nước). Ép sản phẩm giữa hai tờ giấy lọc, sau đó làm khô trong capsun sứ đặt trên nồi nước sôi. Sản phẩm (có màu vàng sáng) được chia thành hai phần :

- Đưa phần thứ nhất vào gần ngọn đèn cồn. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

- Cho phần thứ hai vào ống nghiệm khô. Rót vào đó một thể tích thích hợp hỗn hợp etanol khan và dietyl ete (theo tỉ lệ 1 : 1) đồng thời khuấy đều để được dung dịch nhớt (dung dịch colodion). Nhỏ dung dịch vừa thu được lên mặt kính thủy tinh. Sau khi dung môi bay hơi hết, tách lấy lớp màng mỏng và đưa lại gần ngọn đèn cồn. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

Chương XII. AMINOACID VÀ PROTIT

I. PHẢN ỨNG CỦA ACID AMINOAXETIC VỚI CÁC CHẤT CHỈ THỊ

Hóa chất

Dung dịch acid aminoaxetic (glixin) 2%, dung dịch metyl dacam, dung dịch metyl đỏ, dung dịch quỳ.

Cách tiến hành

Cho 1ml dung dịch acid aminoaxetic 2% vào ống nghiệm và nhỏ tiếp 2 giọt dung dịch metyl dacam. Làm thí nghiệm tương tự với dung dịch metyl đỏ, dung dịch quỳ.

Nhận xét màu sắc của các dung dịch acid aminoaxetic trước và sau khi cho thêm các dung dịch thuốc thử.

II. PHẢN ỨNG CỦA ACID AMINOAXETIC VỚI ĐỒNG (II) OXIT

Hóa chất

Dung dịch acid aminoaxetic 2%, bột CuO, dung dịch NaOH 10%.

Cách tiến hành

Cho 0.5g bột CuO và 2 - 3ml dung dịch acid aminoaxetic 2% vào ống nghiệm. Lắc đều ống nghiệm và đun nóng hỗn hợp trên ngọn lửa đèn cồn trong khoảng 3 - 4 phút. Sau khi đun nóng đem đặt ống nghiệm trên giá để CuO còn dư lắng xuống. Nhận xét màu của dung dịch.

Rót khoảng 0.5ml dung dịch sang ống nghiệm thứ hai và nhỏ vào đó 1 - 2 giọt dung dịch NaOH 10%. Quan sát xem có sự xuất hiện kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$ không? Tại sao? Gạn lấy phần dung dịch còn lại sang ống nghiệm thứ ba và làm lạnh trong cốc chứa hỗn hợp nước đá và NaCl. Quan sát sự xuất hiện kết tủa của hợp chất phức đồng (II) với acid aminoaxetic.

III. PHẢN ỨNG CỦA ACID AMINOAXETIC VỚI ACID NITRƠ

Hóa chất

Dung dịch acid aminoaxetic 10%, dung dịch NaNO_2 10%, acid axetic kết tinh.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 2ml dung dịch acid aminoaxetic 10%, 2ml dung dịch NaNO_2 10% và 2 giọt acid axetic kết tinh. Lắc nhẹ ống nghiệm và quan sát hiện tượng xảy ra trong dung dịch.

IV. PHẢN ỨNG MÀU CỦA α - AMINOACID VỚI NINHIDRIN

Hóa chất

Dung dịch acid aminoaxetic 1%, dung dịch ninhidrin 0.1%.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 2ml dung dịch acid aminoaxetic 1% và 2 - 3 giọt dung dịch ninhidrin 0.1%. Lắc nhẹ ống nghiệm, đặt ống nghiệm lên giá để quan sát. Theo dõi sự xuất hiện màu đặc trưng của dung dịch (**chú ý** : sự xuất hiện màu xảy ra từ từ, nên cần theo dõi sau một thời gian đã đặt ống nghiệm lên giá).

V. TÍNH CHẤT ĐỆM CỦA DUNG DỊCH PROTIT

Hóa chất

Dung dịch protit (lòng trắng trứng hoặc zêlatin), dung dịch HCl ($d=1.19\text{g/ml}$), dung dịch NaOH đặc, dung dịch đỏ Congo, dung dịch phenolphtalein 1% (trong etanol).

Cách tiến hành

a) Pha loãng 1ml dung dịch HCl ($d=1.19\text{g/ml}$) bằng 15ml nước cất. Sau đó lại pha loãng 1ml dung dịch HCl vừa thu được bằng 15ml nước cất.

Nhỏ 2 - 3 giọt dung dịch đỏ Congo vào dung dịch HCl vừa được pha rất loãng, dung dịch xuất hiện màu xanh.

Cho vào ống nghiệm 2 - 3ml dung dịch protit và 1ml dung dịch HCl nhuộm màu xanh ở trên. Quan sát sự chuyển màu của dung dịch.

b) Chuẩn bị dung dịch NaOH rất loãng (như đã chuẩn bị dung dịch HCl rất loãng nêu trên và cho thêm 2 - 3 giọt dung dịch phenolphthalein, dung dịch xuất hiện màu hồng.

Cho vào ống nghiệm sạch 2 - 3ml dung dịch protit và 1ml dung dịch NaOH loãng nhuộm màu hồng. Quan sát sự biến đổi màu.

VI. KẾT TỬA THUẬN NGHỊCH PROTIT

Hóa chất

Dung dịch protit (lòng trắng trứng), dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 42%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tinh thể.

Cách tiến hành

Cho vào ống nghiệm 3 - 4ml dung dịch protit và thể tích tương đương dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 42%. Lắc nhẹ ống nghiệm thấy dung dịch trở nên đục hơn hoặc xuất hiện kết tủa bông của globulin. Rót khoảng 1ml dung dịch đục sang ống nghiệm khác đã chứa sẵn 2 - 3ml nước cất. Lắc nhẹ ống nghiệm. Nhận xét sự thay đổi độ đục của dung dịch.

Phần còn lại của dung dịch đục được lọc qua giấy lọc. Vừa lắc nhẹ phần nước lọc vừa cho từ từ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tinh thể vào, đến khi muối amoni sunfat không tan hết (khoảng 1 - 2g). Theo dõi sự xuất hiện kết tủa bông của protit (hoặc dung dịch trở nên đục hơn).

Rót vào dung dịch chứa kết tủa một lượng nước cất có thể tích gấp hai lần thể tích dung dịch. Lắc nhẹ và nhận xét sự thay đổi độ đục của dung dịch.

VII. KẾT TỬA PROTIT BẰNG ACID VÔ CƠ ĐẶC

Hóa chất

Dung dịch protit (lòng trắng trứng), HNO_3 ($d=1.41\text{g/ml}$), HCl ($d=1.19\text{g/ml}$).

Cách tiến hành

Rót vào ống nghiệm thứ nhất 1ml HNO_3 đặc, vào ống nghiệm thứ hai 1 - 2ml HCl đặc. Nghiêng ống nghiệm và cẩn thận rót vào thành từng ống nghiệm 1 - 1.5ml dung dịch protit (**không cho protit trộn lẫn với lớp acid**). Đặt cả hai ống nghiệm trên giá. Theo dõi sự xuất hiện kết tủa protit trên bề mặt phân chia hai lớp chất lỏng. Sau đó lắc nhẹ cả hai ống nghiệm và nhận xét sự thay đổi lượng kết tủa protit trong dung dịch.

VIII. KẾT TỦA PROTIT BẰNG MUỐI KIM LOẠI NẶNG

Hóa chất

Dung dịch protit (lòng trắng trứng), dung dịch CuSO_4 bão hòa, dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 20%.

Cách tiến hành

Rót vào hai ống nghiệm, mỗi ống 1 - 1.5ml dung dịch protit. Trong khi lắc nhẹ, nhỏ từ từ từng giọt CuSO_4 bão hòa vào ống nghiệm thứ nhất và từng giọt $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 20% vào ống nghiệm thứ hai. Quan sát sự xuất hiện kết tủa và màu của kết tủa protit trong cả hai trường hợp.

Tiếp tục nhỏ thêm lượng dư dung dịch muối CuSO_4 và $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ vào hai ống nghiệm trên. Nhận xét sự biến đổi lượng kết tủa protit trong cả hai ống nghiệm.

IX. KẾT TỦA PROTIT BẰNG PHENOL VÀ FORMALIN

Hóa chất

Dung dịch protit bão hòa (lòng trắng trứng), phenol (tinh thể), fomalin 40%.

Cho vào hai ống nghiệm, mỗi ống 1ml dung dịch protit bão hòa. Cho thêm vào ống nghiệm thứ nhất vài tinh thể phenol, vào ống nghiệm thứ hai 1ml fomalin. Lắc nhẹ ống nghiệm và theo dõi sự xuất hiện kết tủa.

X. SỰ ĐÔNG TỤ PROTIT KHI ĐUN NÓNG

Hóa chất

Dung dịch protit (lòng trắng trứng), dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15%, dung dịch NaOH 10%, CH_3COOH .

Cách tiến hành

Cho 2 -3ml protit vào ống nghiệm, đun nóng trên ngọn lửa đèn cồn cho đến sôi trong khoảng 1 phút. Quan sát sự xuất hiện protit đông tụ.

Làm lạnh hỗn hợp, chia hỗn hợp thành hai phần. Nhỏ vào phần thứ nhất 1 - 2 giọt acid axetic, nhỏ vào phần thứ hai 1 - 2 giọt dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15%. Lắc đều và đun nóng cả hai ống nghiệm cho đến sôi. Nhận xét sự thay đổi lượng protit đông tụ trong cả hai ống nghiệm.

Làm lạnh cả hai ống nghiệm. Rót vào từng ống nghiệm một thể tích nước tương đương với dung dịch chứa kết tủa protit và lắc nhẹ hỗn hợp. Sau đó cho tiếp vào phần ống nghiệm 1ml dung dịch NaOH 10% và lắc nhẹ hỗn hợp. Nhận xét sự thay đổi lượng protit đông tụ khi cho thêm nước và khi cho thêm dung dịch kiềm.

XI. CÁC PHẢN ỨNG MÀU CỦA PROTIT

Hóa chất

Dung dịch protit (lòng trắng trứng), dung dịch NaOH 30%, dung dịch NaOH 10%, HNO_3 ($d=1.4\text{g/ml}$), dung dịch CuSO_4 2%, dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10%, dung dịch ninhidrin 0.1%, dung dịch thuốc thử milon.

Cách tiến hành

♦Thuốc thử Milon được điều chế bằng cách hòa tan khi đun nóng 2g (~0.15ml) thủy ngân kim loại trong 3ml HNO₃ đặc. Dung dịch vừa điều chế được pha loãng bằng nước cất đến thể tích 10ml. Để yên vài giờ, sau đó lọc lấy dung dịch.

a) Phản ứng biure

Cho vào ống nghiệm 1ml dung dịch protit, 1ml dung dịch NaOH 30% và 1 giọt CuSO₄ 2%. Quan sát màu đặc trưng của dung dịch.

b) Phản ứng với ninhidrin

Cho vào ống nghiệm 1ml dung dịch protit, 2 - 3 giọt dung dịch ninhidrin. Lắc nhẹ ống nghiệm và đun sôi vài phút. Quan sát màu đặc trưng của dung dịch (xem thêm thí nghiệm 12.4).

c) Phản ứng xangtoprotein

Cho vào ống nghiệm 1ml dung dịch protit và 0.2 - 0.3ml HNO₃ đặc. Lắc nhẹ thấy dung dịch xuất hiện kết tủa trắng. Đun nóng hỗn hợp trên ngọn lửa đèn cồn cho đến sôi trong khoảng 1 - 2 phút. Nhận xét màu đặc trưng của hỗn hợp. Làm lạnh hỗn hợp, cẩn thận nhỏ từng giọt NaOH 30% (khoảng 1 - 2ml). Theo dõi sự biến đổi màu của hỗn hợp.

d) Phản ứng với thuốc thử Milon

Cho 1ml dung dịch protit và 1ml dung dịch thuốc thử Milon vào ống nghiệm. Đun nóng hỗn hợp (không lắc ống nghiệm) trong nồi nước sôi. Lúc đầu dung dịch có kết tủa bông trắng, khi đun nóng kết tủa bị đóng vón và xuất hiện màu. Nhận xét màu đặc trưng của kết tủa và của dung dịch.

e) Phản ứng nhận biết lưu huỳnh trong protit

Cho vào ống nghiệm 1 - 2ml dung dịch protit và một thể tích dung dịch NaOH 30% gấp đôi. Đun sôi hỗn hợp trong khoảng 2 - 3 phút. Nhận xét mùi của hỗn hợp.

Cho vào dung dịch nóng ở trên 1ml dung dịch Pb(CH₃COO)₂ 10% và đun sôi hỗn hợp. Theo dõi sự xuất hiện màu và kết tủa trong dung dịch.