

выделяется металлическая медь и образующаяся медно-цинковая пара связывает атомы галогена более энергично. Дихлорэтан взаимодействует с цинком гораздо медленнее, чем дибромэтан. В аналогичных условиях из хлороформа или иодистого метила образуется преимущественно метан, а из иодистого этила — этан.

35. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОФОРМА И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА СО ЩЕЛОЧЬЮ

Материалы: хлороформ; четыреххлористый углерод.

Помещают в пробирку несколько капель хлороформа и 2—3 мл разбавленного раствора щелочи, осторожно нагревают смесь 1—2 мин до начала кипения хлороформа при частом взбалтывании, после чего охлаждают пробирку в воде. Полученный щелочной раствор сливают с остатка хлороформа, если он имеется, и делят на три части.

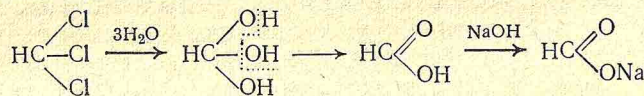
А. К одной порции гидролизата приливают разбавленную азотную кислоту до кислой реакции и несколько капель раствора нитрата серебра.

Б. К 1 мл раствора нитрата серебра (в отдельной пробирке) добавляют концентрированный водный аммиак по каплям до растворения первоначально образующегося осадка окиси серебра. Полученный раствор приливают ко второй порции гидролизата.

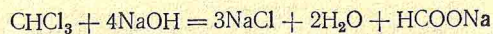
В. К третьей порции гидролизата добавляют несколько капель раствора марганцовокислого калия. Во всех случаях отмечают, наблюдаются ли изменения и какие именно.

Повторяют опыт, заменив хлороформ четыреххлористым углеродом.

Гидролиз хлороформа в щелочной среде протекает очень быстро и при этом образуется соль муравьиной кислоты



или



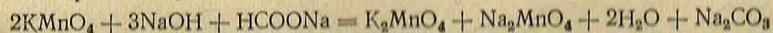
Таким образом, связанный ранее с углеродом галоген переходит в виде ионов в водный раствор (проба А). Промежуточным продуктом при щелочном гидролизе хлороформа является, по-видимому, нестойкое производное двухвалентного углерода — дихлоркарбен >CCl_2 , затем гидролизующийся с присоединением воды.

Водой, т. е. в нейтральной среде, хлороформ не гидролизует.

Образование карбоксильной группы при гидролизе характерно для галогенпроизводных, имеющих три атома галогена при одном и том же атоме углерода.

Муравьиная кислота, являясь одновременно и альдегидом, легко окисляется до угольной кислоты, восстанавливая, например, окись серебра в аммиачном растворе до металлического серебра (проба Б).

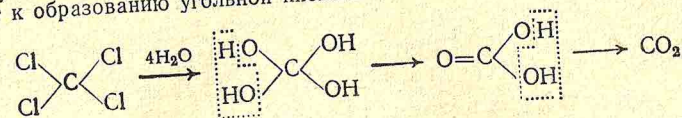
Перманганат калия в щелочном растворе, окисляя муравьиную кислоту, переходит в ярко-зеленую соль марганцовистой кислоты (проба В):



Первоначальное почернение жидкости отвечает моменту одновременного присутствия в ней ионов MnO_4^- (фиолетово-красная окраска) и MnO_4^{2-} (зеленая ок-

раска); поэтому раствор поглощает лучи света почти всей области видимого спектра.

Четыреххлористый углерод в отличие от хлороформа почти совершенно не гидролизует в условиях данного опыта; гидролиз его в более жестких условиях приводит к образованию угольной кислоты:



которая в отличие от муравьиной кислоты не является восстановителем.

36. ПОЛУЧЕНИЕ БРОМОФОРМА

Материалы: ацетон; бром.

Опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

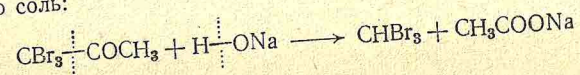
В пробирке смешивают 2 мл ацетона и 4 мл разбавленного раствора щелочи, затем добавляют 10—15 капель брома. При встряхивании смесь разогревается и мутнеет; окраска ее быстро исчезает, и на дне пробирки выделяются тяжелые капли бромоформа. Его отбирают пипеткой и применяют для опытов. Для очистки бромоформ сушат кусочком хлорида кальция, сливают в пробирку с отводной трубкой и перегоняют.

Полученный продукт гидролизует водной щелочью при кипячении быстрее, чем хлороформ, и дает все характерные реакции последнего (см. опыт 35).

Ацетон при действии брома легко бромруется (ср. опыт 69), давая в числе продуктов бромирования трибромацетон:



При действии щелочи трибромацетон расщепляется, образуя бромоформ и уксуснокислую соль:



Полученный этим путем бромоформ содержит примесь четырехбромистого углерода CBr_4 (темп. пл. 94°C).

37. ПОЛУЧЕНИЕ ИОДОФОРМА

Материалы: этиловый спирт (ректификат или сырец); иод (кристаллический).

В маленький стаканчик или колбочку помещают 1 г иода, 1 мл спирта и встряхивают смесь, после чего добавляют 10 мл воды; при этом растворившийся в спирте иод выпадает в осадок. Затем приливают по каплям разбавленный раствор щелочи, взбалтывая смесь и слегка нагревая ее (до $60-70^\circ\text{C}$). Щелочь прибавляют до исчезновения кристаллов иода; этот момент наступает очень быстро. Одновременно из жидкости начинает выделяться светло-желтый осадок иодоформа.