

# **ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

## **Часть I**

### **ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Методическое пособие



Бухара - 2022



**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**  
Бухарский государственный университет



**КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗКОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

**З.К.Кодирова  
Д.Б.Муталипова**

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Лабораторный практикум для студентов направления «Химия»  
Допущено решением Учёного методического совета Бухарского  
государственного университета**

Типография “Дурдона”

Бухара - 2022

Методическое пособие для лабораторных работ по органической химии составлено в соответствии с программой дисциплины «Органическая химия» для подготовки бакалавров по направлениям 5140500 «Химия». Во введении приведены основные правила техники безопасности и организация работы в лаборатории, представлена большая часть лабораторной посуды, описаны основные приёмы и методы работы.

Основная часть пособия включает темы: изучение состава органических соединений, их очистка, разделение и определение физических констант органических соединений.

Раздел «Изучение состава органических соединений, их очистка, разделение и определение физических констант» включает качественный элементный анализ, проведение качественных реакций на органические соединения различных классов, тонкослойную и колоночную хроматографии, различные виды перегонки, перекристаллизацию, возгонку, определение температур плавления и кипения, показателя преломления, плотности жидкости.

**Авторы:**

**Кодирова Зулфия Кобиловна**

– старшей преподаватель. кафедры органической и физколлоидной химии Бухарского государственного университета

**Муталипова Дилором Бахтиёржон кизи**

преподаватель кафедры органической и физколлоидной химии Бухарского государственного университета

**Рецензенты:**

**Х.Б.Дустов**

– д.х.н., проф. Бухарский инженерно-технологический институт

**М.Я. Эргашов**

– к.х.н., проф. кафедры органической и физколлоидной химии Бухарского государственного университета

Методическое пособие рекомендовался к публикации на основании протокола № 10 от 27.05.2022 г. учебно-методического совета Бухарского государственного университета

# **1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

## **1.1. Техника безопасности**

### **1. Общие положения**

Работа в лаборатории должна производиться только в халатах; запрещается работать в верхней одежде и головных уборах.

Студенты обязаны соблюдать в лаборатории чистоту и порядок; во время работы следует поддерживать тишину. В лаборатории запрещается принимать пищу или класть продукты на рабочий стол.

В случае какого бы то ни было происшествия необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю и лаборанту.

### **2. Перед началом лабораторной работы**

Получив от преподавателя разрешение на выполнение работы, студент должен обратиться к дежурному лаборанту и получить от него инструктаж по правилам работы на используемой установке; после этого с разрешения лаборанта студент может приступать к самостоятельной работе. Без разрешения преподавателя и лаборанта работать на приборах и установках категорически запрещается.

### **3. При выполнении работы**

Категорически запрещается пробовать вещества на вкус, нюхать вещества из горлышек склянок, при растворении веществ в пробирке зажимать отверстие пальцем.

Опыты проводить только с таким количеством веществ, которые обозначены в методическом руководстве по проведению каждого опыта.

Наливать или насыпать вещества можно только над столом или специальным поддоном; просыпанные или случайно пролитые вещества надо немедленно убирать специальной тряпочкой.

Горелку (или спиртовку) зажигать только спичкой или лучиной; спичку зажигают движением от себя (и от соседа). Нельзя ни в коем случае держать голову близко к пламени или наклоняться над ним.

При нагревании вещества в пробирке ее сначала необходимо целиком прогреть над пламенем, нельзя сразу направлять пламя на границу поверхности жидкости в пробирке; отверстие пробирки во время её

нагревания должно быть направлено от себя и соседа. Нельзя ставить горячие пробирки в штатив из пластмассы.

Необходимо соблюдать осторожность при работе со всякого рода электроприборами и электрооборудованием; при обнаружении неисправности следует прекратить работу, отключить прибор от сети и обратиться к преподавателю или лаборанту.

#### **4. По окончании работы**

По окончании работы студенты обязаны: выключить электроприборы, вымыть использованную посуду, закрыть водопроводные краны, убрать своё рабочее место, сдать лаборанту используемую посуду и реактивы и получить разрешение преподавателя покинуть лабораторию.

#### **5. Оказание первой доврачебной помощи**

В случае пореза стеклом необходимо сначала убедиться, что в ранке нет осколков, и затем ватой, смоченной спиртом или раствором перманганата калия, удалить кровь, после чего края раны смазать иодом и забинтовать.

При небольших термических ожогах следует смазать обожженное место глицерином или спиртом; при более значительных ожогах обожженное место следует смазать мазью от ожогов или концентрированным раствором перманганата калия и наложить повязку. Нельзя смазывать рану вазелином или жиром.

При попадании на кожу кислоты необходимо немедленно смыть кислоту большим количеством воды, затем промыть пострадавшее место 3%-ным раствором соды и смазать мазью от ожогов. При ожогах щелочью обожжённое место следует промыть водой и затем раствором борной кислоты.

При попадании кислоты или щелочи в глаз необходимо промыть его водой, затем раствором соды или борной кислоты, соответственно, и внести в глаз каплю касторового масла.

В более тяжёлых случаях следует вызвать скорую помощь.

## Источники опасности при работе с органическими растворителями

Органические растворители занимают особое место среди применяемых в лабораториях огнеопасных веществ. Они легко воспламеняются, быстро горят и с трудом тушатся. Пары многих органических растворителей даже при комнатной температуре способны образовывать с воздухом пожаро- и взрывоопасные смеси. Опасность применения и хранения органических растворителей зависит от ряда условий - количества и горючести жидкости, температуры, герметичности аппаратуры или тары, наличия источников воспламенения и т. д.

### Классификация ЛВЖ (легковоспламеняющихся жидкостей) по степени опасности

В зависимости от *температуры вспышки* ЛВЖ принято условно относить к одному из трех разрядов, которые представлены в таблице 1.:

Таблица 1

Разряд	Характеристика жидкости	Температура вспышки, °С:	
		в открытом тигле	в закрытом тигле
I	Особо опасные	До -18	до -13
II	Постоянно опасные	от -18 до 23	от -13 до 27
III	Опасные при повышенной температуре	от 23 до 61	от 27 до 66

**К I разряду относятся:** акролеин, аллилхлорид, ацеталь, ацетальдегид, ацетон, бензины, гексан, диметилдихлорсилан, дипропиловый эфир, диэтиламин, диэтиловый эфир, изопропиламин, изопропилхлорид, метилметакрилат, метилформиат, пропиленоксид, петролейный эфир, пропилахлорид, сероуглерод, тетрагидрофуран, фуран, циклогексан, циклогексен, этиламин, этилформиат и др.

**К II разряду относятся:** акрилонитрил, аллилбромид, аллиламин, хлорпентан, ацетонитрил, бензол, бутиламин, 2-метил-2-пропанол, бутилахлорид, винилацетат, гексаметилдисилоксан, гептан, дибутиловый эфир, диоксан, дихлорэтан, диэтилхлорсилан, диэтилкетон, изопропилацетат,

2-пропанол, изопропилформиат, изопропилкарбонат, лигроин, метилацетат, метанол, метилтрихлорсилан, метилхлорформиат, метилэтилкетон, пиперидин, пиридин, толуол, триэтиламин, циклогексиламин, этилакрилат, этилацетат, этилбензол, этанол и др.



**К III разряду относятся:** амилацетат, анизол, ацетилацетон, бензилхлорид, бромбензол, бутанол, гексилхлорид, декан, диамиловый эфир, дикетен, N,N- диметиламиноэтанол, диметилсульфат, N,N-диэтиламиноэтанол, диэтилкарбонат изоамилацетат, керосины, ксилол, метилакрилат, морфолин, муравьиная кислота, октиламин, пентанол, пропилбензол, пропанол, скипидар, стирол, уксусная кислота, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанон и др.

Жидкие вещества, имеющие температуру вспышки выше 61°C в закрытом тигле или выше 66°C в открытом тигле и способные гореть после удаления источника зажигания, относятся к горючим жидкостям (ГЖ).

### **Работа с легковоспламеняющимися жидкостями**

При работе с ЛВЖ следует придерживаться трёх основных принципов:

1. Работать только в вытяжном шкафу
2. Не допускать попадания горючих паров в атмосферу (предотвращать образование пожаровзрывоопасных смесей);
3. Исключать возможность воспламенения при случайном образовании пожаровзрывоопасной концентрации паров (исключать возникновение источников зажигания, работать вдали от открытого пламени и электронагревательных приборов);
4. При перегонке легковоспламеняющихся жидкостей необходимо использовать водяной холодильник и тщательно собирать прибор во избежание утечек жидкости через соединения; во время перегонки следует надевать защитные очки.
5. Запрещается выливать отходы ЛВЖ в канализацию. Выливать органические растворители следует только в склянки, предназначенные для их слива.
6. Хранят ЛВЖ только под тягой в герметично закрытой толстостенной таре.
7. Заранее принимать все возможные меры, чтобы последствия аварии, если она все же произойдёт, были минимальными.

**Поэтому любые работы с ЛВЖ, при которых в окружающее пространство могут выделяться горючие пары, следует проводить при выключенных горелках и электрических приборах.**

**Нагревание ЛВЖ можно производить только в приборах и установках, обеспечивающих полную конденсацию образующихся паров.** В качестве нагревательных приборов нельзя использовать электроплитки с открытой спиралью, а также открытое пламя. При

необходимости нагревания ЛВЖ, относящихся к I разряду, особенно диэтилового эфира и сероуглерода, следует либо использовать предварительно нагретые в другом месте жидкостные бани, либо применять бани с нагревательным элементом.

### **Источники опасности при работе со щелочными металлами**

Натрий (плотность  $0,97 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $97,7^\circ\text{C}$ ). Вследствие высокой химической активности натрия работа с ним в лаборатории представляет серьёзную опасность. Натрий взаимодействует с **кислородом воздуха** при комнатной температуре с образованием оксида. Реагируя с влагой воздуха, оксид переходит в гидроксид.

#### *Работа с металлическим натрием:*

1. Нельзя допускать соприкосновения щелочных металлов с водой и галогенсодержащими соединениями;

2. Хранят металлические натрий и калий в толстостенной посуде из тёмного стекла под слоем керосина или трансформаторного масла в вытяжном шкафу;

3. Для работы натрий нужно извлечь пинцетом из-под защитного слоя, остатки керосина промокнуть сухой фильтровальной бумагой, отрезать ножом необходимое количество металла и сразу же использовать его по назначению;

4. Большие обрезки натрия следует собрать под слоем керосина, а небольшие кусочки натрия, посуду и бумагу с остатками металла залить этиловым спиртом. При мытье посуды водой в таких случаях иногда происходят взрывы, которые особенно опасны из-за их неожиданности.

### **Во избежание несчастных случаев следует уничтожать остатки натрия сразу после их образования.**

5. Категорически запрещается выбрасывать остатки металлического натрия и калия (а так же необработанную этиловым спиртом бумагу) в мусорное ведро и раковину или оставлять их в пустых пробирках или колбах;

6. При нагревании реакционных смесей, содержащих щелочные металлы, можно использовать только воздушные или песчаные бани.

### **Правила работы с бромом, первая помощь при отравлениях бромом**

Бром - жидкость темно-бурого цвета с плотностью  $d=3,102 \text{ г/см}^3$ , растворимая в эфире, спирте, тетрахлориде углерода и др., выделяет оранжево-красные пары, имеющие резкий запах.

При попадании на кожу бром быстро впитывается и вызывает долго

не заживающие ожоги и язвы. Особенно тяжело поражаются не огрубевшие участки кожи (например, между пальцами и под ногтями). Пары брома, соприкасаясь со слизистыми оболочками, вызывают жжение в области носоглотки.

1. Отмеривание необходимого количества брома и выполнение синтезов с его участием обязательно проводятся в вытяжном шкафу с полуопущёнными створками с применением резиновых перчаток и защитных очков или маски.

2. Сосуд для хранения брома должен быть достаточно прочным, с притёртой пробкой и не превышать одного литра по объёму. Хранить сосуды с бромом следует на песчаной бане. При переливании брома в другие ёмкости вынимать сосуд из бани с песком не разрешается.

3. Бром, предназначенный для синтеза, следует наливать в плоскодонную колбу через коническую воронку, закреплённую над колбой в кольце штатива. Носик воронки должен находиться внутри колбы и быть значительно уже её горла (чтобы не затруднять выход воздуха при заполнении колбы бромом). В противном случае возможно разбрызгивание брома, находящегося в воронке. Колбу-приёмник с бромом следует немедленно закрыть каучуковой или полиэтиленовой пробкой и отнести к рабочему месту, расположенному в вытяжном шкафу.

4. Колбу, после использования брома, надо сразу же вымыть в раковине, находящейся в вытяжном шкафу. Для этого её ставят в раковину так, чтобы струя воды поступала в сосуд, закрывают створку вытяжного шкафа и полностью вытесняют водой оставшиеся в колбе пары брома. После окончания синтеза все детали прибора, соприкасавшиеся с бромом, моются аналогичным образом.

5. Колбу, после использования брома, надо сразу же вымыть в раковине, находящейся в вытяжном шкафу. Для этого её ставят в раковину так, чтобы струя воды поступала в сосуд, закрывают створку вытяжного шкафа и полностью вытесняют водой оставшиеся в колбе пары брома. После окончания синтеза все детали прибора, соприкасавшиеся с бромом, моются аналогичным образом. При отсутствии раковины в вытяжном шкафу посуду после брома оставляют под тягой до полного его испарения, а затем моют водой.

Тяжесть травм, наносимых бромом, в значительной степени зависит от того, насколько своевременно и правильно будет оказана первая помощь. Во избежание тяжёлых травм, который может нанести жидкий или парообразный бром при несвоевременном удалении его с поражённого места, необходимо одновременно с реактивами необходимыми для выполнения синтеза, получить флакон с 5-10 мл этилового спирта и ватный тампон.

В случае попадания жидкого брома на кожу, его необходимо немедленно снять с поражённого места сухим ватным тампоном, несколько

раз обработать ватным тампоном, смоченным спиртом, и приложить спиртовой компресс. Если болевые ощущения не проходят, а кожа на поражённом месте приобретает розовый цвет, то следует обратиться к врачу. При попадании паров брома в дыхательные пути следует, смочив вату спиртом, в течение некоторого времени вдыхать через нос его пары, а затем выйти на свежий воздух. При этом противопоказаны резкие движения, приводящие к учащённому дыханию. Если вышеописанные действия не снимают болевых ощущений в носоглотке, следует обратиться к врачу.

**Средства первой помощи.** При лёгком отравлении - вдыхание паров аммиака (3-5% в воздухе). Промывание глаз, рта и носа 5%-ным раствором бикарбоната натрия или разбавленным этиловым спиртом. При сильном отравлении - свежий воздух (в лежачем положении), покой, вдыхание кислорода.

При попадании брома на плоскость стола или пола необходимо, предварительно приложив ко рту и носу ватный тампон или марлевую повязку, смоченные этиловым спиртом, надев резиновые перчатки, дегазировать загрязненную бромом площадь сухим карбонатом натрия или калия.

### **Правила работы с едкими веществами (кислоты, щелочи)**

1. Едкие (агрессивные, вызывающие химические ожоги) вещества (концентрированные кислоты - соляная, азотная, серная, фтористоводородная и хромовый ангидрид, сухие щелочи - едкий натр, едкое кали и их концентрированные растворы, а также растворы аммиака), попадая на кожу, вызывают ожоги. Особая опасность заключается в возможности поражения глаз.

2. Хранить едкие вещества только в толстостенной стеклянной посуде ёмкостью не более 2-х литров в вытяжном шкафу.

3. Переливать кислоты только при включённой тяге в вытяжном шкафу. Дверцы шкафа должны быть по возможности, закрыты.

4. Разбавление кислот производить приливанием кислоты в воду и только в жаростойких и фарфоровых стаканах, т.к. при этом происходит значительное выделение тепла. Слянки с концентрированными кислотами, а также бромом переносить только в ведре, а при переливании склянку нельзя держать за горлышко. Растворять едкие щелочи следует путём медленного прибавления к воде небольших кусочков; куски щелочи брать щипцами или шпателем.

5. При работе с дымящей азотной кислотой и олеумом одевать очки.

6. Запрещается применять серную кислоту в вакуум-эксикаторах в качестве водопоглощающего средства.

7. Работа с плавиковой кислотой требует особой осторожности. Обязательно надевать резиновые перчатки, защитные очки и все работы проводить только под тягой.

8. Разлитые кислоты и щелочи следует немедленно нейтрализовать и лишь после этого проводить уборку.

9. Запрещается набирать растворы кислот и щелочей, всасывая их ртом в пипетку.

10. Использованные реактивы следует выливать в специально отведённые склянки.

## **Правила безопасности работы со стеклянной химической посудой и ампулами**

1. При закрывании толстостенного сосуда пробкой следует держать его за верхнюю часть горла ближе к пробке; руки должны быть защищены полотенцем.
2. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится.
3. При переливании жидкостей следует пользоваться воронкой.
4. При нагревании жидкости в пробирке отверстие последней должно быть направлено в сторону от себя и соседей.
5. При переносе сосуда с горячей жидкостью нужно пользоваться полотенцем, держа сосуд за дно и горловину.
6. Работы, при которых возможно образование давления в сосуде, перегрев его, поломка и разбрызгивание горячих жидкостей, необходимо вести в вытяжном шкафу и по фронту работ устанавливать предохранительные щитки из оргстекла.
7. Смещение и разбавление веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой стеклянной или фарфоровой посуде.

## **Правила безопасной работы с электрооборудованием и электроприборами**

1. При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны поражения электрическим током, причинами которых могут быть:  
а) работа при неисправном электрооборудовании (рубильники, двигатели и т.п.); б) прикосновение к случайно оказавшимся под током металлическим конструкциям, корпусам электрооборудования и к другим незаземленным металлическим предметам; в) контакт с находящимися под током неизолированными проводами или проводами с повреждённой изоляцией; г) нарушение правил применения индивидуальных средств защиты. Электрический ток может вызвать пожары и взрывы, источником которых могут быть искры, нагретые (накалённые) токопроводящие части электроустановки, короткое замыкание.
2. Работы в лаборатории должны проводиться при наличии исправного электрооборудования. При обнаружении дефектов в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепселей, розеток, вилок, а также заземления, следует сообщить об этом ответственному за технику безопасности данной лаборатории для принятия им соответствующих мер. Все неисправности электроприборов, электросети и электрооборудования должны устраняться только электромонтёром.
3. Запрещается переносить включённые приборы и ремонтировать оборудование, находящееся под током.
4. Шкафы, в которых установлены щитки электрорубильников,

должны быть закрыты.

В случае загорания проводов или электроприборов, находящихся под током, необходимо немедленно выключить ток и тушить огонь сухим углекислотным огнетушителем, сухим песком, покрывалом из асбеста и другого негорючего материала.

### **Техника безопасности при работе с термометром и способы демеркуризации**

Хранить термометры необходимо обязательно в футляре. При проведении измерения нужно быть очень аккуратным, избегать резких движений, оберегать термометр от ударов и повреждений.

Механическая очистка от ртути, как бы тщательно она ни была проведена, все же не может считаться достаточной. Мелкие капли, особенно из щелей и трещин, нельзя извлечь полностью, кроме того, невозможно удалить адсорбированные поверхностью пары ртути, поэтому после механической очистки обязательно проводят *химическую обработку загрязненных участков*.

Различные методы химической обработки основаны либо на окислении ртути с превращением её в оксид или в хлорид, либо на переводе её в мелкодисперсное состояние, что облегчает уборку. Однако следует иметь в виду, что ртуть в химическом отношении весьма устойчива. По этой причине химические агенты способны окислить только поверхность ртути и, следовательно, эффективны при обработке лишь очень мелких капель. На более крупных каплях образуется защитная плёнка, однако эффект снижения концентрации паров ртути в воздухе оказывается лишь временным. При повышении температуры или механическом воздействии оксидная плёнка растрескивается и испарение ртути возобновляется.

Также совершенно бесполезно засыпать ртуть серным цветом, так как при комнатной температуре и даже при нагревании до 100°C ртуть и её пары практически не взаимодействуют с измельчённой серой. Нельзя применять для обработки металлические порошки, образующие амальгамы, во всяком случае бездальнейшей тщательной уборки, поскольку этот приём не уменьшает, а может даже увеличить скорость испарения ртути.

Не рекомендуется также применять газообразный сероводород. В безвредных для здоровья концентрациях сероводород неэффективен. Применение высоких концентраций (1 г/м<sup>3</sup> и выше) в лабораторном помещении связано с серьёзными техническими трудностями, к тому же образующаяся защитная плёнка сульфида ртути не отличается прочностью, и через некоторое время после демеркуризации концентрация паров ртути в воздухе может восстановиться до опасного уровня.

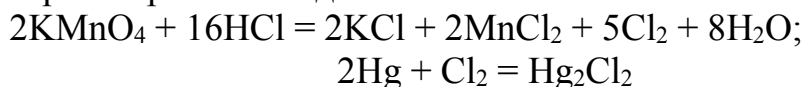
**Демеркуризация раствором хлорида железа (III).** Метод демеркуризации, основанный на взаимодействии ртути с раствором FeCl<sub>3</sub>,

считается одним из наиболее простых и надёжных. В результате химической реакции мелкие капли ртути превращаются в оксиды и хлориды, более крупные при механическом перемешивании с раствором переходят в мелкодисперсное состояние, что увеличивает их реакционную способность и облегчает последующую уборку.

Для демеркуризации рекомендуется использовать 20% водный раствор  $\text{FeCl}_3$ . Более разбавленные растворы менее устойчивы вследствие гидролиза. Раствор готовят из расчёта 10 л на 25-30 кв.м. площади помещения. Небольшие порции хлорида железа растворяют в холодной воде при перемешивании. Обрабатываемую поверхность обильно смачивают раствором, затем несколько раз протирают щёткой для лучшего эмульгирования ртути и оставляют до полного высыхания. Через 1-2 суток поверхность тщательно промывают сначала мыльным раствором, затем чистой водой для удаления продуктов реакции и непрореагировавшей ртути.

Следует иметь в виду, что раствор хлорида железа вызывает сильную коррозию металлического оборудования и приборов, а также порчу деревянной мебели и некоторых пластиков. Металлические части приборов рекомендуется защищать, смазывая их перед обработкой вазелином.

**Демеркуризации раствором перманганата калия.** Метод основан на взаимодействии ртути со свободным хлором, образующимся при реакции перманганата калия с соляной кислотой. В результате образуется малотоксичная нерастворимая в воде каломель:



Каломель, оставленная на воздухе, со временем разлагается с выделением металлической ртути, поэтому после демеркуризации обработанные поверхности тщательно промывают.

Рекомендуется использовать раствор, содержащий в 1 л 1-2 г  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл конц.  $\text{HCl}$ . Обработку удобно проводить с помощью пульверизатора. Через 1-2 ч можно приступить к уборке. Раствор вызывает коррозию металлического оборудования, хотя и в меньшей степени по сравнению с раствором хлорида железа. В случае образования бурых пятен на полу и мебели их можно удалить 3% раствором пероксида водорода.

**Демеркуризация хлорной известью и полисульфидом натрия.** Метод достаточно эффективен, хотя несколько более трудоёмок, так как включает последовательную обработку двумя растворами. При обработке хлорной известью образуется каломель, которая при взаимодействии с раствором полисульфида натрия превращается в сульфид ртути.

Хлорную известь употребляют в виде 20% суспензии в воде. Для получения полисульфида натрия нагревают 1 кг кристаллического сульфида натрия до  $105^\circ\text{C}$  и при перемешивании постепенно добавляют 100-150 г молотой серы до получения однородной массы, которую затем растворяют в 10-12 л воды.

Подлежащие демеркуризации поверхности вначале обрабатывают хлорной известью, через 2-3 ч известь смывают, после чего наносят раствор



полисульфида натрия. Помещение закрывают и через сутки промывают обработанные местатёплой мыльной водой.

## **1.2. Правила оформления, ведения рабочего (лабораторного) журнала и составление отчёта**

Перед тем, как приступить к лабораторной работе, каждый студент должен получить допуск. При допуске студенту необходимо знать основные принципы используемых методов и основные свойства исследуемых соединений. А также студент должен иметь представление о ходе проведения каждого опыта и знать технику безопасности.

При выполнении лабораторной работы студент обязан вести рабочий (лабораторный) журнал, который предназначен для всех наблюдений за ходом эксперимента и полученных результатов. Делая записи в журнале, необходимо чётко излагать суть проведённого опыта или синтеза. Такие записи проводят или в процессе выполнения работы, или сразу же после её окончания. Необходимо указывать продолжительность некоторых операций, а также все изменения или возможные отступления от методики, описанной в руководстве к лабораторному практикуму.

Отчёты ко всем проделанным лабораторным работам оформляются вместе (в одной тетради) последовательно. Первый лист тетради - титульный лист оформляется, как показано в Приложении 1. Каждая лабораторная работа начинается с её номера и названия и оформляется с нового листа.

В отчёте по каждой лабораторной работе обязательно пишется:

1. Краткое теоретическое введение (описывается объект исследования и применяемые методы);

2. Практическая часть (номер и название опыта; методика опыта со всеми её изменениями, если таковые имеются; полученные результаты или наблюдения, уравнение реакции, если проводилось какое-либо взаимодействие). В уравнении реакций необходимо называть исходные и конечные соединения. В некоторых случаях описывается механизм. При необходимости в практической части зарисовывают схему установки или прибора данного опыта;

3. Выводы о проделанной работе (анализируются полученные результаты).

При защите отчёта студенту необходимо объяснить полученные результаты, сделать выводы, ответить на вопросы, представленные в конце каждой работы в лабораторном практикуме, а также ответить на дополнительные вопросы.

## 2. ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

### 2.1. Перечень и краткое описание лабораторной посуды

В химических лабораториях обычно используют стеклянную посуду. Она изготавливается, как правило, из специального стекла, которое устойчиво к кислотам, щелочам и большинству химических реагентов, и обладает сравнительно небольшим коэффициентом линейного расширения (что очень важно при переменных температурах химического эксперимента). Посуда из стекла очень удобна - она прозрачна, хорошо моется, сушится и легко поддается термической обработке. Основным её недостатком является хрупкость.

**Стаканы** обычно изготавливаются из термостойкого стекла и бывают различной вместимости (от 50 до 1000 мл). Они служат для вспомогательных работ с органическими жидкостями и водными растворами.

**Пробирки** бывают различной величины и диаметра. Обычные лабораторные пробирки изготавливают из легкоплавкого стекла, но для особых работ, например, при высоких температурах, применяют пробирки из тугоплавкого стекла или кварца.

При перемешивании реактивов пробирку держат за верхнюю часть большим, указательным и средним пальцами левой руки, а указательным пальцем правой руки ударяют косым скользящим движением по её нижней части несколько раз. Нельзя встряхивать пробирку, закрывая её пальцем, так как при этом загрязняются перемешиваемые вещества, а при проведении опытов с едкими веществами может быть травмирована кожа руки. Если пробирку необходимо нагреть, то её закрепляют в держателе или в лапке штатива.

**Колбы** бывают плоскодонные, конические, круглодонные и грушевидные. Плоскодонные и конические колбы обычно используют в качестве приёмников при перегонке жидкости, для приготовления растворов и кристаллизации. Их нельзя применять при нагревании веществ до высоких температур и использовать в условиях пониженного давления (из-за опасности разрушения колб). Круглодонные колбы используют для перегонки веществ, в том числе и под вакуумом. Длина и диаметр горла круглодонных колб могут варьироваться. Эти колбы бывают двух-, трёхгорлыми и т.д. Круглодонные колбы с отводной трубкой называют *колбами Вюрца*. Они предназначены для перегонки веществ при атмосферном давлении. Колбы Кляйзена применяют для перегонки жидкостей при пониженном давлении. *Колба Бунзена* вместе с *воронкой Бюхнера* (рис.1) используется для фильтрования под вакуумом.

**Холодильники** служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении органических жидкостей. Чтобы избежать

потерь низкокипящих компонентов, колбы снабжают *обратными холодильниками*, где пары охлаждаются и конденсат возвращается в реакционную смесь. При перегонке вещество конденсируется в холодильнике и отводится в приёмную колбу. Такие холодильники называются *нисходящими* (они крепятся под углом к столу в сторону приёмника).

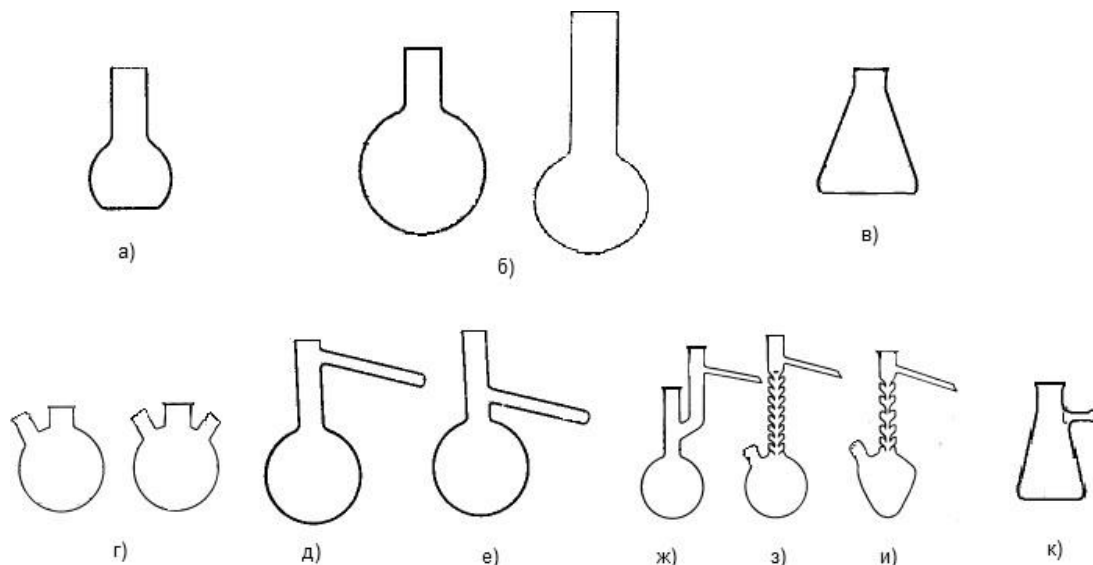


Рис. 1. Колбы:

а – плоскодонная; б – круглодонные; в – коническая; г – двух- и трёхгорлые; д – Вюрца для жидкостей с низкой температурой кипения; е – Вюрца для жидкостей с высокой температурой кипения; ж – Кляйзена; з – Фаворского (с дефлегматором); и – грушевидная с дефлегматором; к – Бунзена

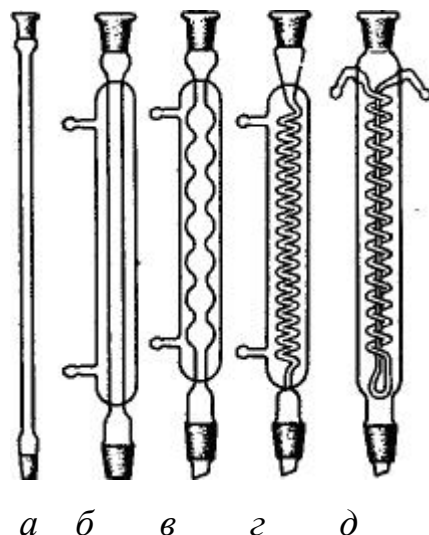
Простейшим является *воздушный холодильник* (рис. 2 а), который представляет собой длинную стеклянную трубку. Он предназначен только для работы с высококипящими жидкостями, поскольку эффективность воздуха как охлаждающего средства невелика. Воздушный холодильник можно использовать и как нисходящий, но при не слишком большой скорости перегонки, для жидкостей с температурой кипения больше 150°C.

В *холодильнике Либиха* (рис. 2 б) для охлаждения и конденсации пара используется проточная вода. Его применяют в качестве нисходящего для перегонки жидкостей с температурой кипения меньше 160°C. В качестве обратного холодильника он мало эффективен, так как имеет небольшую охлаждающую поверхность.

*Шариковый холодильник* (рис. 2 в) используют только как обратный, поскольку его охлаждающая поверхность значительно больше, чем у холодильника Либиха.

*Змеевиковый холодильник* (рис. 2 г) никогда не следует использовать как обратный, потому что конденсат, который недостаточно хорошо стекает по изгибам змеевика, может быть выброшен из холодильника и послужить причиной несчастного случая. Змеевиковый холодильник, установленный

вертикально, является наиболее эффективным нисходящим холодильником, особенно для низкокипящих веществ. Его нельзя устанавливать наклонно, так как конденсат может скапливаться внутри холодильника и не доходить до приёмника.



а – воздушный; б – Либиха;  
в – шариковый; г – змеевиковый; д – Димрота

*Холодильник Димрота* (рис. 2 д) - очень эффективный обратный холодильник, но иногда он может быть использован как нисходящий, хотя в этом случае будут наблюдаться большие потери дистиллата на змеевике.

При работе с холодильниками, в которых охлаждающим средством является вода, необходимо помнить, что к водопроводному крану всегда присоединяется нижний отвод «рубашки» холодильника, а через верхний вода отводится в раковину. При этом холодильник должен быть полностью заполнен водой, и её циркуляция через «рубашку» не должна прекращаться, так как отключение холодильника может привести к пожару или взрыву.

**Воронки.** Воронки для фильтрации выпускают различных размеров - диаметром от 35 до 300 мм. Обычные воронки имеют ровную внутреннюю поверхность, но для ускоренного фильтрации иногда применяют воронки с ребристой внутренней поверхностью. Кроме того, некоторые воронки имеют удлиненный конец, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем в нижней (рис. 3). Такая конструкция также ускоряет фильтрацию.

*Воронки Бюхнера* отличаются от обычных воронок тем, что они сделаны из фарфора и имеют перегородку с отверстиями, на которую помещают фильтр (рис. 4). Воронку присоединяют к колбе в колбу Бунзена, из которой затем откачивают воздух.



Рис. 3. Воронка

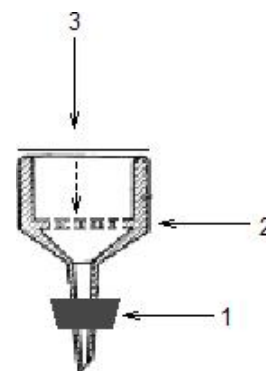


Рис. 4. Воронка Бюхнера:

1 – резиновая пробка под колбу Бунзена; 2 – перегородка с отверстиями; 3 – бумажный фильтр

*Делительные воронки* применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и экстракции. Они бывают цилиндрической, шаровидной или грушевидной формы, с пробкой в верхней части и с притёртым стеклянным краем в верхней части отводной трубки (рис. 5).

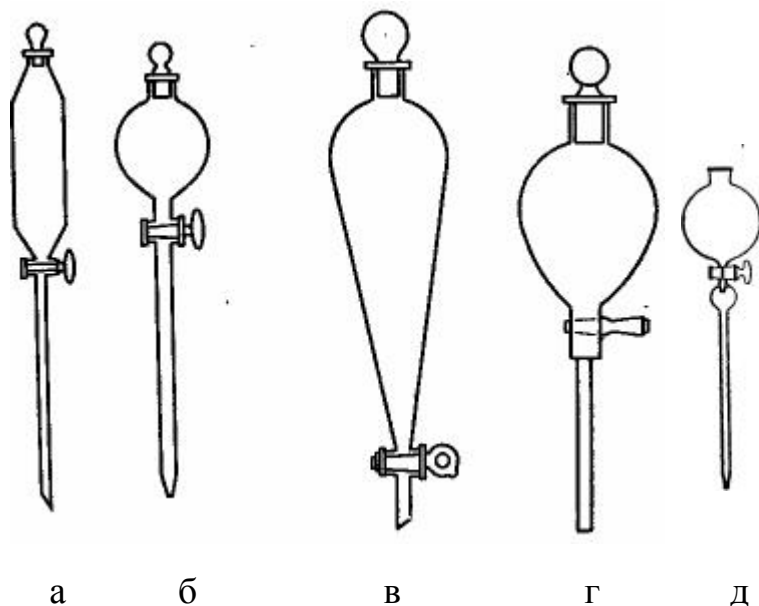


Рис. 5. Делительные воронки:

а – цилиндрическая; б – шарообразная; в, г – грушевидные; д – капельная воронка.

*Капельные воронки* (рис. 5) предназначены для медленного прибавления жидкости в реакционную смесь во время проведения синтеза вещества. Они похожи на делительные, но у них более тонкие стенки и более длинные отводные трубки. Капельные воронки составляют часть прибора и крепятся к горлу колбы на шлифе или при помощи резиновой пробки. Перед работой с капельной или делительной воронкой шлиф

стеклянного крана нужно смазать вазелином или специальной смазкой.

**Дефлегматоры** применяют для более тщательной фракционной перегонки жидких веществ. В верхнее отверстие дефлегматора вставляют термометр, а отводную трубку соединяют с нисходящим холодильником (рис. 6).

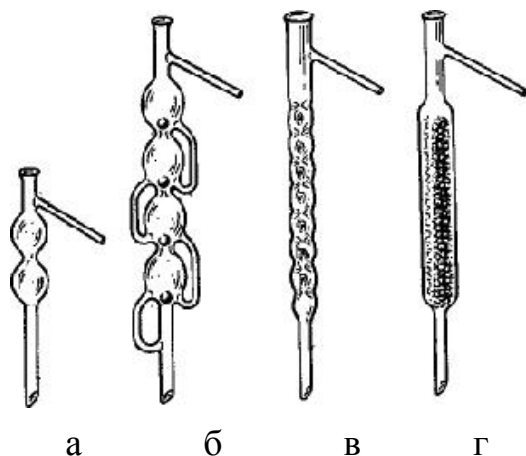


Рис. 6. Дефлегматоры:

а, б – шариковые; в – ёлочный;  
г – с насадкой

**Хлоркальциевые трубки** применяют для защиты реакционной смеси от попадания в неё нежелательных примесей из воздуха (паров воды, оксида углерода IV), а также от попадания в окружающую среду вредных веществ, образующихся в ходе химической реакции.

**Мерная посуда** служит для измерения объёма жидкости. *Мерные цилиндры и мензурки* (рис. 7) служат для измерения больших объёмов - от 5 до 2000 мл. *Бюретки* - приборы для измерения точных объёмов жидкости, применяемые преимущественно при титровании. Пипетками отмеряют наиболее точные объёмы - от 0,005 мл (для микропипеток) до 10-25 мл (для градуированных пипеток и пипеток Мора). *Мерные колбы* предназначены для приготовления растворов точных концентраций. Они имеют длинную шейку, на которой нанесена метка, шлиф и притёртую пробку. При приготовлении раствора уровень жидкости доводят до метки.

**Кристаллизаторы** - это низкобортные сосуды, предназначенные для охлаждения веществ при их получении или кристаллизации. Иногда в кристаллизаторах можно проводить выпаривание, но следует помнить, что нагревать их можно только на водяной бане.

**Эксикаторы** - это ёмкости из толстостенного стекла, состоящие из массивного корпуса и притертой к нему стеклянной крышки. Они предназначены для высушивания твёрдых и жёстких веществ. Различают простые и вакуум- эксикаторы.

Из вакуум-эксикаторов (рис. 8) через трубку с краном при помощи водоструйного насоса откачивают воздух. Вещество помещают в эксикатор в чашке Петри. В качестве осушителя применяют прокалённый хлорид кальция, оксид фосфора (V), силикагель, натронную известь,

гидроксид натрия, сульфат магния или натрия.

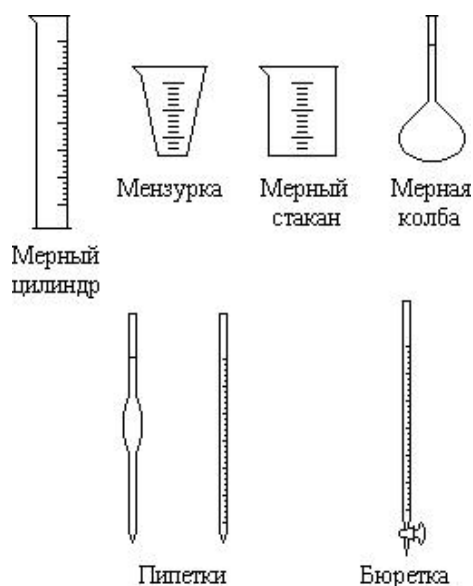


Рис. 7. Мерная посуда

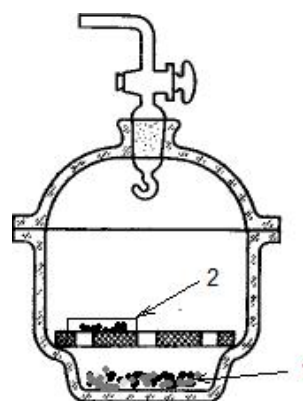


Рис. 8 . Вакуум-эксикатор:

1 – осушающее вещество;  
2 – высушиваемое вещество

**Фарфоровая посуда** позволяет вести прямой обогрев веществ до температуры  $1200^{\circ}\text{C}$ . Недостатком этой посуды является её большая масса и непрозрачность.

*Чашки для выпаривания* применяют для нагревания и выпаривания различных растворов. Этот процесс можно вести на открытом пламени, но равномерное выпаривание растворов обычно происходит на асбестовой сетке или водяной бане. *Тигли* применяют для прокаливания различных веществ и для сжигания органических соединений. Из фарфоровой посуды в химической лаборатории часто применяют стаканы, ложки, шпатели и ступки.

**Нагревательные приборы.** Выбор нагревательного прибора зависит от целей и задач эксперимента.

**Газовые горелки** являются одним из основных видов нагреваемых приборов в лаборатории, хотя в последнее время используются электронагревательные приборы как более пожаробезопасные. Наибольшее распространение имеют *горелка Бунзена* и *горелка Теклю* (рис. 9 а,б). Горелка Бунзена представляет собой металлическую трубку, укрепленную на массивной подставке. Через боковой отвод в нижней части трубки в горелку - поступает газ. Кроме того, в трубке имеются два отверстия, через которые засасывается в горелку воздух и смешивается с газом. На выходе из горелки горит газоздушная смесь. Подача воздуха регулируется муфтой с отверстиями, свободно вращающейся на трубке. При совмещении отверстий муфты с отверстиями на трубке подача воздуха максимальна. В момент зажигания горелки подача воздуха должна быть минимальной. После того как горелка зажжена, подачу воздуха регулируют так, чтобы получить

прозрачное пламя голубоватого цвета.

*В момент зажигания горелки нельзя полностью открывать газовый кран.*

Горелка Теклю имеет трубку, расширяющуюся книзу на конус. В дне конуса имеются отверстия: центральное служит для подачи газа, остальные - воздуха. Подачу воздуха регулируют вращением диска, расположенного под трубкой. Когда диск прижат к основанию конуса, воздух в горелку не поступает. В подставке горелки имеется вентиль тонкой регулировки подачи газа. Этим горелка Теклю выгодно отличается от горелки Бунзена, где регулировать подачу газа можно только поворотом газового крана.

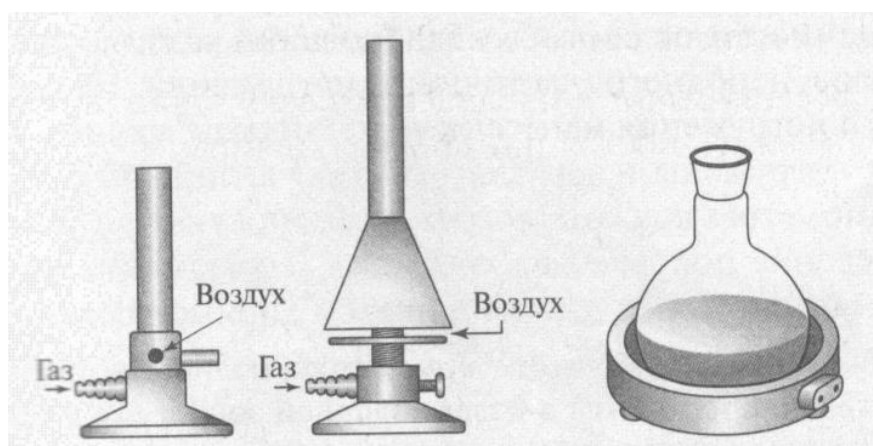


Рис. 9. Нагревательные приборы:

а) - горелка Бунзена; б) – горелка Теклю; в) - колбагреватель

При неправильном пользовании горелкой газ может гореть внутри горелки (происходит «проскок» пламени). Сама горелка при этом сильно нагревается. Обнаружить проскок можно по «хрипящему» звуку и характерному неприятному запаху. В этом случае горелку необходимо погасить, дать ей остыть, и лишь послеэтого ею вновь можно пользоваться.

**Электроплитки** бывают с открытой и закрытой спиралью, с терморегулятором и без него. В химической лаборатории используют плитки с закрытой спиралью и терморегулятором. Закрытая спираль обеспечивает безопасность в работе.

**Колбонагреватели** представляют собой разновидность электроплиток (рис. 9-в). Наиболее удобны мягкие колбагреватели, представляющие собой кусоктокопроводящей ткани, сшитый в виде мешка по размеру колбы. Они обеспечивают равномерный нагрев. В сеть колбагреватели включают только через лабораторный автотрансформатор.

*Перед началом работы с электронагревательным прибором следует убедиться в его исправности (проверяют исправность электрошнура, вилки, наличие заземления, если оно необходимо).*



**Термометры.** Применяемые в лаборатории ртутные термометры бывают двух типов: массивные (палочные) и трубчатые с впаянной шкалой из белого стекла. Последние более точны, так как возможность визуальной ошибки при считывании значений в них меньше. Учитывая, что ртуть замерзает при  $-39^{\circ}\text{C}$ , для измерения более низких температур применяют термометры с другой жидкостью (толуолом, пентаном или спиртом, иногда подкрашенным). Для измерения температуры выше  $500^{\circ}\text{C}$  пользуются термопарами.

В зависимости от способа калибрования различают термометры полного и неполного (частичного) погружения. На термометрах частичного погружения нанесена черта, показывающая, насколько они были погружены в зону нагрева при калибровке. При работе такие термометры должны погружаться на ту же глубину. В этом случае введение поправки не требуется. Термометры полного погружения обычно более точные и поэтому применяются шире.

При обычном использовании термометров полного погружения часть ртутного столбика находится в более холодной зоне и для получения истинного значения температуры необходимо вводить поправку на выступающий столбик термометра. Поправка может быть рассчитана по формуле:  $K = an(t - t_1)$ , где  $a$ -коэффициент, зависящий от сорта стекла, принимаемый обычно равным 0,0016;  $n$ -число градусных делений в выступающей части столбика ртути;  $t$ -наблюдаемая температура;  $t_1$ -средняя температура выступающего столбика ртути (определяемая вспомогательным термометром, резервуар которого укреплен на середине высоты выступающего столбика ртути).

## **2.2. Правила сборки установок для выполнения органических синтезов**

Выбор установки (прибора) для синтеза определяется, в первую очередь, задачей, стоящей перед экспериментатором, условиями проведения реакции, а также свойствами исходных веществ и конечных продуктов.

Сборка установки должна проводиться с большой тщательностью и аккуратностью, так как это является непременным условием успешной и безопасной работы. Собранные установки должны быть не только грамотными конструкционно, но и иметь привлекательный вид.

*Общие правила сборки приборов.* Отдельные части установки необходимо соединять друг с другом осторожно, подбирая пробки, трубки и другие детали ещё до закрепления прибора на штативе. Если прибор собирают на шлифах, то их следует предварительно смазать. Посуду подбирают такого размера, чтобы реагирующие вещества занимали не более половины объёма (или не более  $2/3$  объёма). Если реакционная смесь будет

нагреваться, то обязательно применяют круглодонную колбу соответствующего размера. После того как собраны отдельные части установки, их закрепляют в лапках штатива. Установку всегда собирают, начиная с её предполагаемого «верха» или с основного блока. Например, при сборке установки для простой перегонки следует вначале укрепить на штативе колбу Вюрца, затем к ней присоединить нисходящий холодильник, потом аллонж и, наконец, подвести под него приёмник. Вся установка должна быть собрана в одной плоскости или по одной линии (за исключением некоторых случаев), без перекосов или напряжения стеклянных частей прибора. Это особенно важно при работе со стандартными шлифами, когда они должны присоединяться друг к другу без особых усилий со стороны экспериментатора. В то же время нужно следить, чтобы при соединении отдельных частей прибора выполнялись условия герметичности. Если стеклянные части установки достаточно тяжёлые (например, колба с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, термометром и т. д.), то крепить их к штативу следует несколькими лапками. При этом дефлегматоры, мешалки, обратные холодильники крепят строго вертикально, а нисходящие холодильники

- наклонно, чтобы жидкость стекала в приёмник, не попадая на пробки. Если установка предназначена для работы при атмосферном давлении, то необходимо, чтобы она свободно сообщалась с атмосферой во избежание повышения давления в системе. Для защиты реагирующих веществ от действия влаги воздуха (если это нужно) используют хлоркальциевые трубки.

Приступая к работе, следует ещё раз внимательно осмотреть прибор и убедиться в правильности его сборки.

## **3. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ**

### **3.1. Перемешивание**

К числу общеупотребительных приёмов лабораторной техники относится перемешивание, которое используется при проведении реакций как в гетерогенной, так и гомогенной средах.

Перемешивание осуществляется с помощью мешалок различных форм (рис. 10). Для перемешивания в открытых сосудах пользуются мешалками, согнутыми из стеклянной палочки. Они удобны тем, что им можно придать требуемую форму в соответствии с формой и размером сосуда. Для перемешивания в узкогорлых сосудах используют мешалки с двумя кольцами, лопастные, якорные или проволочные.

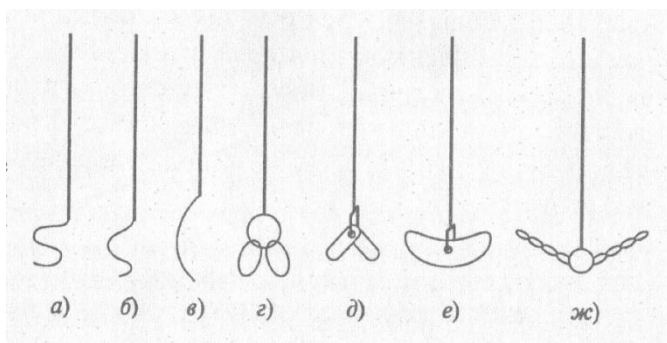


Рис.10. Мешалки:  
*а, б, в* – стеклянные (различной формы);  
*г* – с двумя кольцами;  
*д* – лопастная;  
*е* – якорная;  
*ж* – проволочная (Хершберга)

При выполнении работ по синтезу органических соединений бывает необходимо исключить утечку из реакционного сосуда паров растворителя или, наоборот, проникновение в реакционную среду воздуха и паров воды. В этих случаях мешалку герметизируют с помощью затворов различной конструкции (рис. 11). В качестве обычного затвора (рис. 11 а) используют кусок резинового шланга, надетого на направляющую трубку. Для облегчения вращения мешалки шланг смазывают глицерином или силиконовой жидкостью. Более эффективная герметизация обеспечивается с помощью ртутного затвора (рис. 11 б). Запирающей жидкостью в нем служит ртуть (отсюда и его название), глицерин или вазелиновое масло.

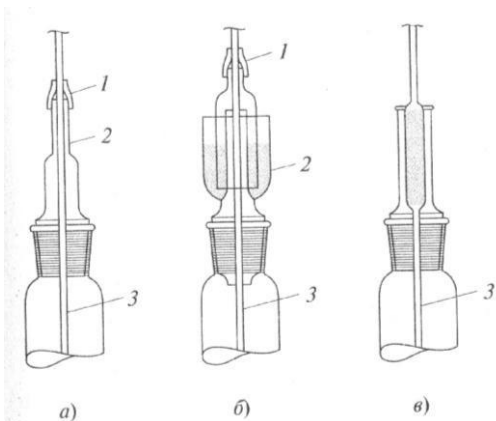


Рис. 11. Затворы для мешалок:

- а*- обычный (*1*- резиновый шланг, *2*-направляющая трубка, *3*- мешалка)
- б* - ртутный (*1*- резиновый шланг, *2*- запирающая жидкость, *3*- мешалка);
- в*- с цилиндрическим шлифом

В последнее время все чаще используются затворы с цилиндрическим шлифом (рис. 11 в).

Вращение мешалки обеспечивается электромотором, вал которого соединяется со стержнем мешалки коротким отрезком вакуумного шланга (рис. 12). Скорость вращения регулируют лабораторным автотрансформатором. Для равномерной и бесшумной работы мешалки положение её оси фиксируют. Если перемешивание осуществляется в открытом сосуде, достаточно пропустить стержень мешалки через отрезок стеклянной или металлической трубки, закреплённой в лапке штатива и имеющей несколько больший диаметр по сравнению со стержнем мешалки.

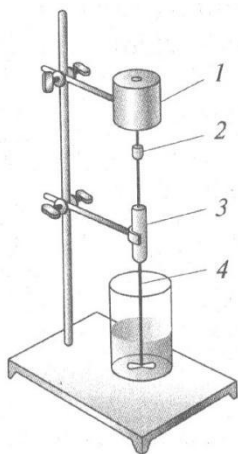


Рис. 12. Прибор для перемешивания:  
 1 - мотор;  
 2 – резиновый шланг, соединяющий вал мотора с мешалкой;  
 3 -трубка, фиксирующая положение мешалки;  
 4 - мешалка

Для этой же цели можно использовать резиновую пробку с отверстием по центру. При использовании затвора дополнительная фиксация мешалки не требуется.

*При работе с ЛВЖ или взрывоопасными газами во избежание их контакта с искрящим электромотором последний соединяют с мешалкой с помощью достаточно длинного гибкого вала.*

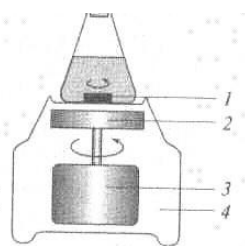


Рис.13. Магнитная мешалка:  
 1- железный стержень в капсуле;  
 2- вращающийся магнит;  
 3- электромотор;  
 4- корпус

Широкое применение получили **магнитные мешалки** (рис. 13). С их помощью осуществляют перемешивание в герметически закрытых сосудах. Содержимое колбы перемешивается заплавленным в стекло или пластмассу железным стержнем. Вращение стержня обеспечивается магнитом, насаженным на вал электромотора. В ряде случаев, например при получении экстрактов из растительного лекарственного сырья, используется встряхивание, осуществляемое с помощью специальных аппаратов, где сосуд с жидкостью помещается на платформу, совершающую ритмичные перемещения в горизонтальной плоскости.

## 3.2. Нагревание и охлаждение

Достижение необходимой температуры реакционной смеси осуществляют с помощью различных нагревательных приборов (рис. 9).

**Бани** с соответствующими теплоносителями используют для равномерного нагревания в определённом интервале температур.

**Водяная баня** применяется в тех случаях, когда достаточен нагрев не выше 100°C. Используя в качестве теплоносителя растворы солей (хлориды калия и кальция, иодид калия и др.), можно повысить температуру нагрева бани.

Увеличение концентрации соли ведёт к повышению температуры кипения раствора (табл. 2).

Таблица 2

**Температуры кипения водных растворов солей**

Соль	Концентрация, г/100 г воды	Температура кипения раствора, °С
NaCl	41	109
KNO <sub>3</sub>	338	115
NaNO <sub>3</sub>	222	120
CaCl <sub>2</sub>	305	178
KI	220	185

Водяная баня представляет собой металлическую кастрюлю, снабжённую водомерной трубкой с воронкой для контроля за уровнем жидкости в бане и доливания её по мере испарения. Сверху баня закрывается рядом съёмных концентрических колец разного диаметра. С их помощью регулируют размер отверстия, в которое помещают нагреваемый сосуд. Опускаемые в баню колбы не должны касаться её стенок или дна. Пробирки помещают в баню в специальных круглых штативах. Водяные бани нельзя использовать при работе с металлическими натрием и калием.

**Масляная баня** заполняется более высоко кипящим, чем вода, теплоносителем (минеральным маслом, глицерином, силиконовой жидкостью), что позволяет проводить нагревание в интервале температур 100-300°C (в зависимости от вида теплоносителя). Контроль за температурой бани осуществляют с помощью термометра, укреплённого так, чтобы ртутный шарик находился на одном уровне с дном колбы. У масляной бани «водомерная» трубка отсутствует.

*При работе необходимо следить, чтобы в масляную баню не попала вода, иначе может произойти вспенивание и разбрызгивание горячего масла.*

**Песчаная баня** позволяет получать более сильный нагрев по сравнению с другими видами бань. Песчаная баня представляет собой кастрюлю без ручки и крышки, заполненную наполовину чистым прокаленным песком.

**Термостаты** предназначены для постоянного поддержания строго определённой температуры. Термостаты бывают воздушные и жидкостные.

*Воздушный термостат* отличается от сушильного шкафа

практически тем, что поддерживает температуру более точно и в более низком интервале температур (как правило, не выше 60°C).

*Жидкостный термостат* представляет собой сосуд достаточно большой вместимости (от 1 до 10 л), снабжённый нагревателем, терморегулятором, устройством для перемешивания и насосом. Насос прокачивает жидкость (обычно воду), нагретую до заданной температуры по замкнутому циклу. С помощью термостата можно нагревать реакционные смеси в сосудах с «рубашкой», находящихся на удалённом расстоянии от термостата. Термостат может быть использован и как обычная жидкостная баня. В этом случае термостатируемые образцы погружают в рабочий объём термостата.

**Охлаждение.** Для снижения скорости реакции, инициирования кристаллизации, а также при работе с термолабильными соединениями широко используется охлаждение. Простейший способ состоит в том, что сосуд с охлаждаемым веществом помещают в баню с холодной водой или льдом. Для быстрого охлаждения небольших сосудов и пробирок их помещают под струю водопроводной воды.

Для достижения температур ниже 0°C используют охлаждающие смеси, состоящие из льда и неорганических солей (табл. 3).

Таблица 3

**Нижние границы температур охлаждения смеси льда с солями**

Соль	Концентрация, г/100 г воды	Температура, °С
KCl	30	-11
NH <sub>4</sub> Cl	25	-15
NaCl	33	-21
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	124	-40
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	143	-55

Глубокое охлаждение (от -70 до -80°C) достигается с помощью твёрдого диоксида углерода (сухого льда). Охлаждаемую смесь помещают в баню с ацетоном или спиртом, куда прибавляют кусочки сухого льда до достижения нужной температуры. Для получения очень низкой температуры (до -180°C) охлаждение производят сжиженными газами (жидким воздухом или азотом). В последних двух случаях используют вместо бани сосуды Дьюара, т. е. сосуды с двойными стенками, из внутреннего пространства которых откачан воздух. Известным примером сосуда Дьюара служит внутренний сосуд бытового термоса.

### 3.3. Центрифугирование

Этот метод пригоден для отделения аморфных рыхлых осадков и незаменим для удаления остатков клеточных стенок при работе с растительным или животным сырьём.

**Центрифуга** (рис. 14) представляет собой прибор, в котором используется принцип центробежных сил. Ротор центрифуги насажен на вертикальный вал электромотора и снабжён гнездами для пробирок, в которые помещают подлежащую центрифугированию взвесь. При быстром вращении ротора происходит оседание взвешенных частиц (*седиментация*) и их уплотнение в виде осадка на дне центрифужной пробирки.

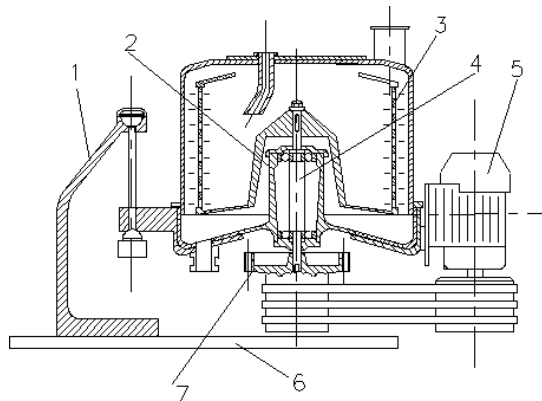


Рис. 14. Маятниковая центрифуга типа ФМБ (Б - через борт) с верхней выгрузкой осадка:

- 1 - колонны; 2 - корпус привода; 3 - ротор; 4 - вал;
- 5 - электродвигатель; 6 - фундаментная плита; 7 - тормоз

Независимо от числа гнезд в роторе (а оно всегда бывает чётным) работу проводят только с чётным числом пробирок. Перед началом работы пробирки с содержимым уравнивают на центрифужных или технических весах. После грубого уравнивания всех пробирок проводят попарное точное уравнивание. Взаимно уравновешенные пробирки устанавливают в роторе друг против друга. Центрифужные пробирки нельзя наполнять более чем на две трети объёма.

*Категорически запрещается центрифугировать неуравновешенные пробирки или нечётное их число.*

Скорость и продолжительность центрифугирования зависят от характера отделяемого осадка и обычно подбираются экспериментально. Кристаллические осадки оседают быстро, а для осаждения тонкой взвеси требуется значительно большая скорость вращения и длительное время.

После центрифугирования надо садовую жидкость (*супернатант*) отделяют либо декантацией (если осадок плотный), либо с помощью пипетки (если осадок рыхлый). Для промывания осадка в пробирку наливают промывную жидкость, осадок взмучивают и центрифугирование

повторяют.

### 3.4. Высушивание

Под высушиванием обычно понимают удаление воды, хотя в более широком смысле это и удаление остатков органических растворителей из твёрдых веществ. Высушиванию подвергают газы, жидкости и твёрдые вещества. Высушивание можно осуществлять с помощью *физических* или *химических* способов.

*Физическими* способами высушивают путем пропускания через высушиваемое вещество сухого газа (воздуха), нагревания или выдерживания его в вакууме, охлаждения (вымораживания), дробной перегонки, азеотропной перегонки и т. д.

*Химические* высушивающие средства можно подразделить на вещества, образующие с водой гидраты (например, серная кислота, хлорид кальция, сульфаты меди, кальция, магния, натрия), и вещества, реагирующие с водой с образованием других соединений (например, оксид фосфора (V), оксид кальция, металлический натрий, магний, гидрид кальция и др.).

При выборе высушивающих средств необходимо руководствоваться правилом, что осушитель не должен реагировать с осушаемым веществом. Так, применение концентрированной серной кислоты ограничено из-за её взаимодействия со многими органическими веществами (аминами, спиртами и др.), щелочи нельзя использовать для высушивания веществ кислотного характера. Один из наиболее распространённых осушителей - безводный хлорид кальция - способен образовывать комплексные соединения с такими веществами, как спирты, амины, аминокислоты, амиды. Осушитель для веществ неизвестного строения следует выбирать с большой осторожностью. Наиболее употребимые осушители и классы органических соединений, для которых они применимы, представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Осушители, рекомендуемые для различных классов органических веществ.**

Высушиваемые вещества	Осушители
Алканы, циклоалканы, арены, простые эфиры	$\text{CaCl}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$ , Na, $\text{CaH}_2$
Галогеноалканы и галогеноарены	$\text{CaCl}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$
Спирты	$\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$ , CaO, Mg, $\text{CaH}_2$
Альдегиды и кетоны	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$
Органические основания	$\text{K}_2\text{CO}_3$ , KOH, NaOH
Органические кислоты	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$

При использовании осушителей, образующих с водой гидраты, нужно



учитывать, что гидраты некоторых солей сравнительно слабо удерживают кристаллизационную воду. В этом случае очень важно знать, при какой температуре происходит высушивание.

Осушители, химически реагирующие с водой, как правило, более эффективны, потому что такое взаимодействие обычно представляет собой необратимую реакцию. Поэтому для наиболее полного обезвоживания, так называемого абсолютирования, органических растворителей применяют осушители именно этой группы. Так, продажный спирт-ректификат содержит 95,6% этанола и 4,4% воды. Кипячением со свежeproкаленным оксидом кальция можно получить абсолютный спирт (99,5% этанола). Для получения совершенно безводного этанола (99,95%) абсолютный спирт подвергают воздействию металлического магния или натрия.

**Высушивание газов.** Газы сушат путём пропускания их либо через слой водопоглощающей жидкости (обычно через концентрированную серную кислоту), налитой в промывную *склянку Дрекселя* (рис. 15 а), либо через слой гранулированного осушителя, помещенного в специальную колонку (рис. 15 б) или U-образную трубку (рис. 15 в). Наиболее эффективными осушителями адсорбционного типа являются оксид алюминия и оксид кремния (силикагель). Преимущество адсорбентов состоит в том, что они химически нейтральны, не распыляются при насыщении водой, легко регенерируются при нагревании.

В последние годы стали применяться молекулярные сита - гранулированные адсорбенты на основе алюмосиликатов, имеющие пористую поверхность с чётко фиксированным размером пор. Они способны поглощать молекулы строго определённого размера. Молекулы, имеющие больший размер, чем размер пор используемого молекулярного сита, не сорбируются. Для удаления воды применяются молекулярные сита с размером пор 0,4 нм.

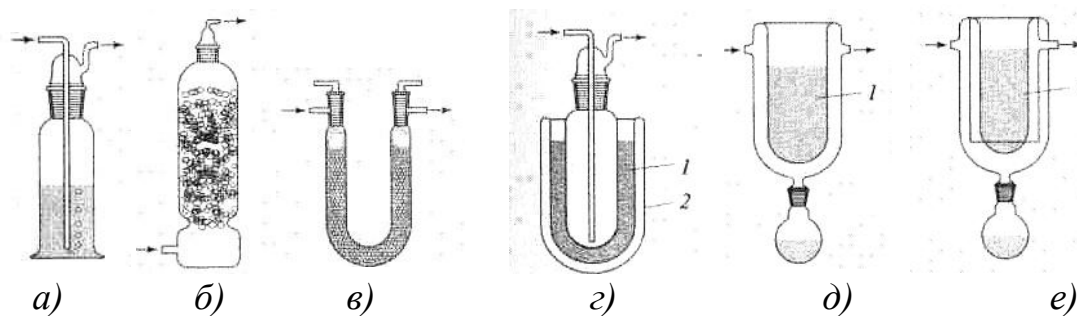


Рис. 15. Высушивание газов: а- склянка Дрекселя; б – колонка с твёрдым осушителем; в - U-образная трубка; г, д, е – охлаждаемые ловушки (1 – охлаждающая жидкость, 2 – сосуд Дьюара)

Сильное охлаждение является эффективным способом высушивания воздуха и газов. При пропускании тока газа через ловушку (рис. 15 г-е), охлаждаемую смесью ацетона с сухим льдом или жидким азотом, происходит вымораживание воды, которая осаждается на поверхности

ловушки.

**Высушивание жидкостей.** Жидкость сушат с помощью непосредственного контакта с тем или иным осушителем. Например, твёрдый осушитель помещают в колбу, в которой находится высушиваемая органическая жидкость, или же высушиваемую жидкость пропускают через слой осушителя, помещённый в колонку. Следует учитывать, что применение слишком большого количества осушителя может привести к потере вещества в результате его сорбции. Жидкости можно сушить также путём дробной или азеотропной отгонки воды.

Из некоторых жидкостей, затвердевающих при плюсовых температурах (уксусная кислота, диоксан, диметалсульфоксид), воду можно удалить методом вымораживания. Например, уксусную кислоту, содержащую воду, охлаждают до температуры 0-5°C. Уксусная кислота, температура плавления которой 16,6°C, затвердевает, а незастывшую воду отделяют декантацией. В результате получают так называемую ледяную уксусную кислоту. Недостаток метода вымораживания состоит в том, что не удаётся достичь полного обезвоживания.

**Высушивание твёрдых веществ.** Высушиваемое вещество помещают тонким слоем на лист чистой фильтровальной бумаги и оставляют при комнатной температуре. Высушивание ускоряется, если его проводят при нагревании, например в сушильном шкафу. Эффективность высушивания повышается при уменьшении давления, например при остаточном давлении 17 мм рт. ст. вода кипит уже при 20°C. Поэтому в вакуумном сушильном шкафу сушка происходит гораздо интенсивнее. Особенно она целесообразна при высушивании термолабильных соединений.

Относительно небольшие количества твёрдых веществ сушат в обычных (рис. 16 а) или вакуумных эксикаторах (рис. 16 б), которые представляют собой толстостенные сосуды с притёртой шлифованной крышкой. Шлифованные поверхности крышки и самого эксикатора должны быть смазаны. Осушитель находится в нижней части эксикатора, а высушиваемые вещества в бюксах или чашках Петри размещают на фарфоровой перегородке. Вакуумный эксикатор отличается от обычного тем, что в его крышке есть кран для подключения к вакууму. Эксикаторы применяют только для работы при комнатной температуре, их нельзя нагревать.

*Эксикатор при вакуумировании обёртывают полотенцем или помещают под специальный колпак из частой металлической сетки.*

В процессе высушивания веществ в вакуумном эксикаторе его не следует держать постоянно присоединённым к водоструйному насосу.

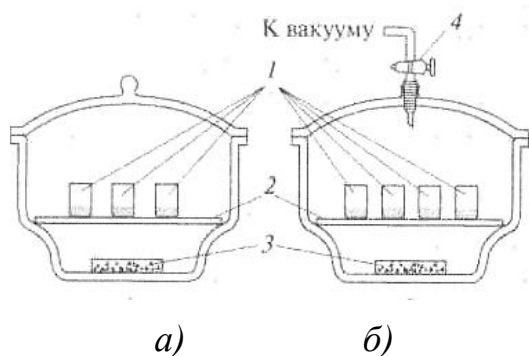


Рис. 16. Обычный (а) и вакуумный (б) эксикаторы:  
1- бюксы с высушиваемым веществом;  
2- фарфоровые перегородки;  
3- осушитель;  
4- кран

Если вакуумированная система герметична, то, как только будет достигнуто максимальное при данных условиях разрежение, движение воздуха из эксикатора к насосу прекращая и пары воды из насоса начнут диффундировать к высушиваемому веществу.

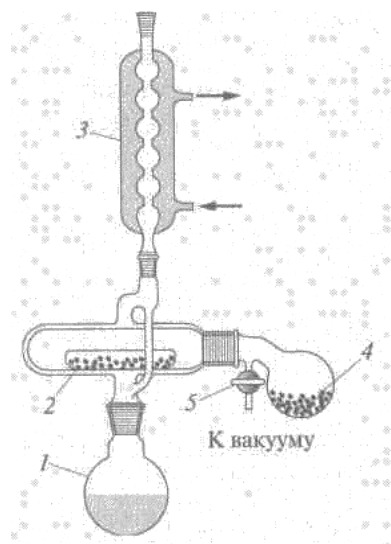


Рис. 17. Сушильный пистолет Фишера:  
1 – колба с жидкостью;  
2 – лодочка с высушиваемым веществом;  
3 – обратный холодильник;  
4 – осушитель;  
5 – кран.

Небольшие количества веществ удобно высушивать в приборе, называемом *пистолетом Фишера* (рис. 17). Вещество в лодочке помещают в трубку, обогреваемую парами кипящей в колбе жидкости. В ретортообразную часть пистолета помещают осушитель, например оксид фосфора (V). Систему при необходимости вакуумируют.

Применяя для обогрева различные по температуре кипения жидкости, можно провести процесс высушивания при оптимальной температуре.

### 3.5. Концентрирование растворов

В лабораторной практике термины «упаривание» и «концентрирование» часто употребляют как синонимы. Правильнее же понимать под *упариванием* полное удаление растворителя из раствора, а под *концентрированием* - уменьшение объёма раствора в несколько раз без полного удаления растворителя.

Один из самых простых способов упаривания заключается в том, что раствор вещества наливают в фарфоровую чашку и нагревают на песчаной бане. При упаривании не следует нагревать раствор до кипения, иначе будет происходить разбрызгивание.

В лабораторной практике термины «упаривание» и «концентрирование» часто употребляют как синонимы. Правильнее же понимать под *упариванием* полное удаление растворителя из раствора, а под *концентрированием* - уменьшение объёма раствора в несколько раз без полного удаления растворителя.

Один из самых простых способов упаривания заключается в том, что раствор вещества наливают в фарфоровую чашку и нагревают на песчаной бане. При упаривании не следует нагревать раствор до кипения, иначе будет происходить разбрызгивание. Такой способ применим только для термически устойчивых веществ.

*Упаривание в открытых сосудах применимо только для водных растворов.*

Растворитель можно удалить с помощью простой или вакуумной перегонки. Наиболее эффективным прибором для спаривания и концентрирования является *роторный испаритель* (рис. 18). В нем осуществляется упаривание жидкости в вакууме.

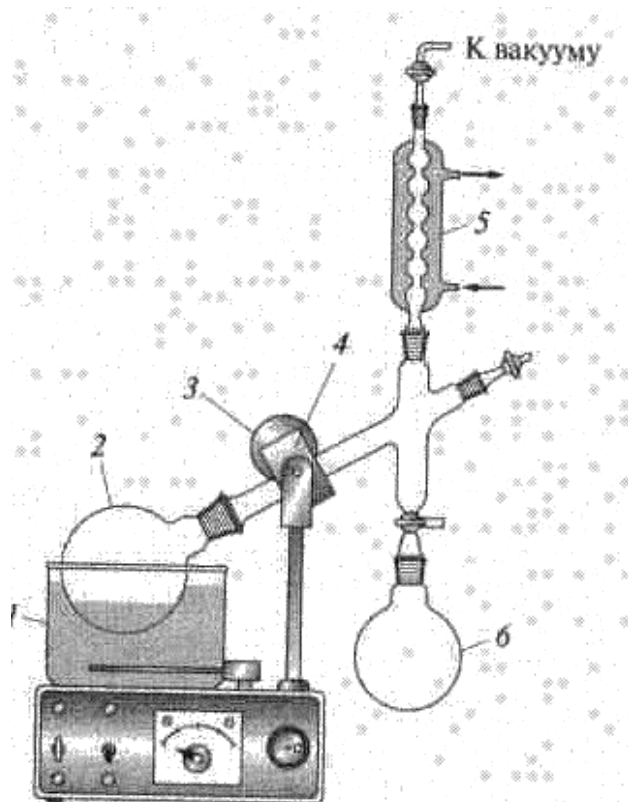


Рис. 18. Роторный испаритель

- 1 – водяная баня с терморегулятором;
- 2 – вращающаяся колба с раствором;
- 3 – электромотор;
- 4 – привод;
- 5 – холодильник;
- 6 – приёмник

*Упаривание в открытых сосудах применимо только для водных растворов.*

Производительность лабораторного роторного испарителя достаточно велика (за 1 ч можно упарить до 1 л воды при температуре 35-40°C).

Роторный испаритель через предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом. Необходимо строго соблюдать последовательность операций при включении и выключении прибора. Сперва пускают воду в холодильник и включают водоструйный насос. Затем присоединяют к прибору испарительную колбу. Кран, соединяющий прибор с атмосферой, закрывают и включают мотор, вращающий испарительную колбу. Скорость вращения меняют с помощью регулятора. Колбу погружают в терморегулируемую водяную баню. При вращении колбы на её стенках образуется тонкая плёнка жидкости, что обеспечивает эффективное испарение. Пары жидкости конденсируются в холодильнике и поступают в колбу-приёмник. Выключают роторный испаритель в обратном порядке.

Для концентрирования и высушивания водных растворов термолабильных соединений используют метод *лиофилизации* (лиофильной сушки). Давление водяного пара надо льдом велико (4,6 мм рт. ст.), и этим пользуются для испарения, а точнее возгонки, воды из замороженных водных растворов. Лиофильной сушке подвергают замороженный водный раствор. Колбу с ним быстро присоединяют через поглотительную ловушку к вакуумному насосу. Для лиофилизации необходим глубокий вакуум, создаваемый масляными насосами ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  мм рт. ст.).

## 4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 4.1. Изучение состава органических соединений, их очистка, разделение и определение физических констант

#### 4.1.1. Определение физических констант органических соединений

К простейшим физическим константам веществ относятся температуры плавления и кипения, плотность вещества и показатель преломления.

*Температура плавления вещества* - это температура, при которой вещество из твёрдого (кристаллического) состояния переходит в жидкое. Началом плавления считается момент размягчения вещества и переход его в жидкое состояние, а концом - образование прозрачной жидкости.

Если вещество химически чистое, то его температура плавления колеблется в интервале 0,5-1,0°C. Чёткая температура плавления вещества является признаком его чистоты.

Определение температуры плавления проводят обычно в приборе,

состоящем из круглодонной (или плоскодонной) колбы с длинным горлом и широкой пробирки, вставленной в это горло через корковую пробку. В пробирку помещают термометр, на шарик которого надевают резиновое кольцо для закрепления капилляра (рис. 19 а). В капилляр помещают вещество, температуру которого определяют. Колбу заполняют глицерином и греют.

Температуру плавления определяют визуально.

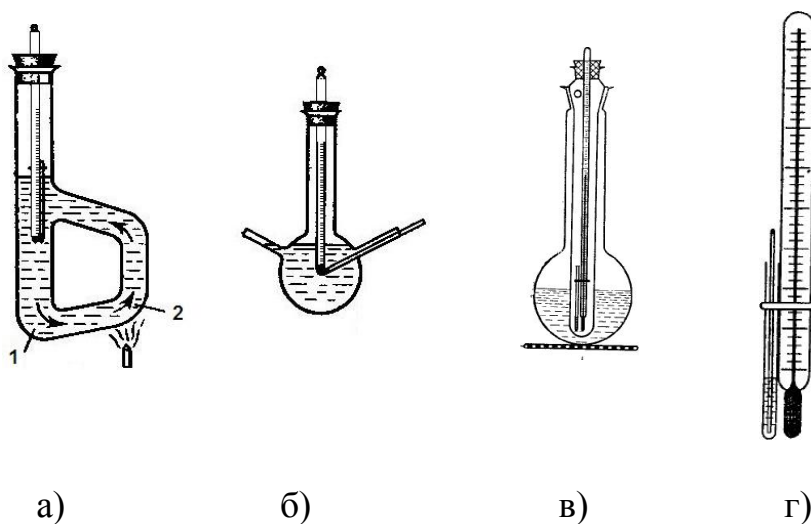


Рис. 19. а) прибор Тиле для определения температуры плавления с естественной циркуляцией жидкости (часть между точками 1 и 2 обматывают тонким асбестовым картоном); б), в) упрощённые приборы для определения температуры плавления; г) Прибор для определения температуры кипения (по Сиволобову)

Жидкость кипит, когда давление её паров равно атмосферному давлению, т.е. температура кипения жидкости зависит от давления. Обычно температуру кипения определяют по методу Сиволобова. В стеклянную трубочку помещают несколько капель исследуемой жидкости. Туда же погружают тонкий капилляр, запаянный с верхнего конца (рис. 19 б). Трубку с жидкостью и капилляром прикрепляют к термометру. Когда при медленном нагревании из тонкого капилляра начинают выделяться пузырьки воздуха, температура кипения жидкости считается достигнутой.

В настоящее время для определения температуры плавления веществ используют специальные аппараты: блок для определения температуры плавления (рис. 20, 21) и столик Кофлера, прибор Жукова (рис. 22 а,б). Прибор Жукова - дьюаровский сосуд из прозрачного стекла; принцип его действия основан на разогреве массы до температуры плавления и последующем замере её термометром; применяется в нефтеперерабатывающей и химической промышленности.

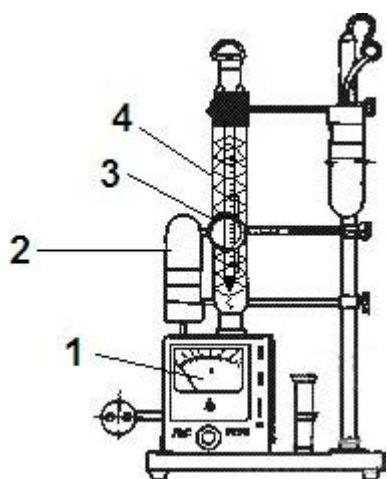


Рис. 20. Блок для определения температуры плавления:

- 1 – вольтметр;
- 2 – лампа для освещения;
- 3 – увеличительное стекло;
- 4 – трубка с термометром и нагревательной спиралью

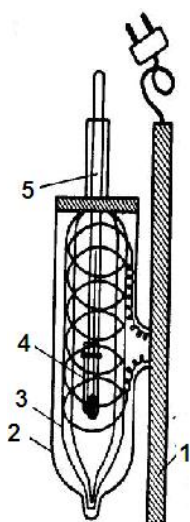
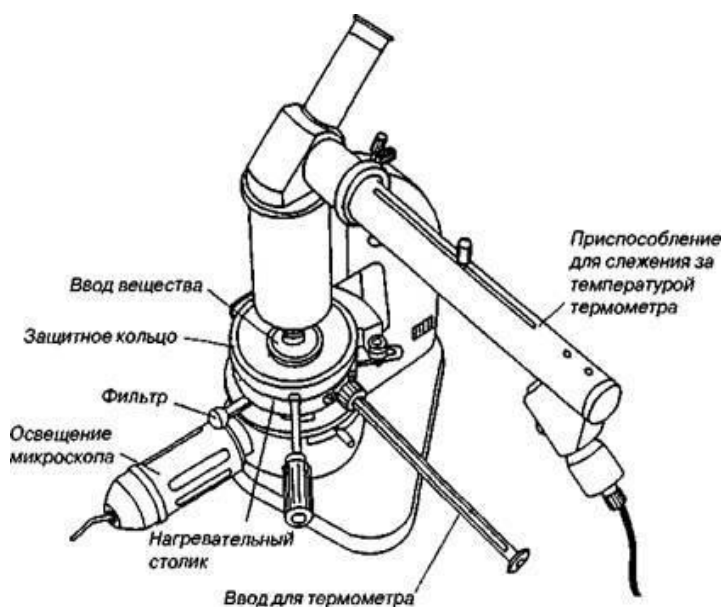


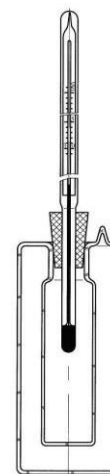
Рис. 21. Прибор для определения температуры плавления с воздушным термостатированием

- 1 – подставка из изолирующего материала;
- 2 – кожух;
- 3 – рубашка с электрообогревом;
- 4 – капилляр с веществом;
- 5 – термометр



а) Рис.22. а) Столик Кофлера;

б)



б) прибор Жукова

*Плотность вещества* - это одна из его основных физических характеристик, численно равная массе единицы объёма тела:

$$\rho = m/V$$

где  $\rho$  – плотность вещества,  $m$  – масса,  $V$  – объем.

Плотность вещества обычно уменьшается с ростом температуры (из-за теплового расширения тел) и увеличивается с повышением давления. Единицей плотности в международной системе единиц (СИ) служит  $\text{кг}/\text{м}^3$ . На практике часто применяют  $\text{г}/\text{см}^3$ ,  $\text{г}/\text{л}$ . В ряде случаев предпочитают пользоваться *относительной плотностью*  $d$ , представляющей собой отношение плотности данного вещества к плотности другого при определённых условиях. Относительная плотность выражается отвлечённым числом. Обычно её определяют по отношению к плотности дистиллированной воды при  $4^\circ\text{C}$ .

Относительную плотность жидкостей можно определять при помощи ареометров, пикнометров и специальных весов.

*Ареометры* применяют для быстрого определения относительной плотности жидкости (рис. 23, 24).

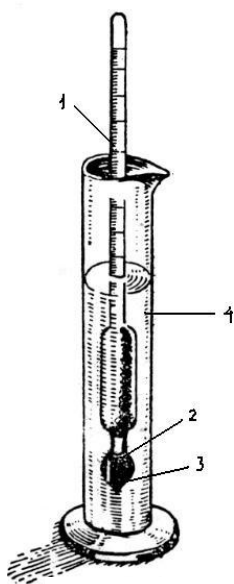


Рис. 23. Определение плотности вещества

при помощи ареометра:

- 1 – шкала плотности;
- 2 – связующая масса;
- 3 – балласт (дробь);
- 4 – цилиндр с исследуемой жидкостью

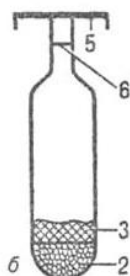
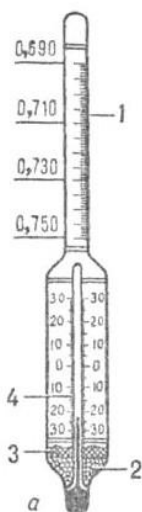


Рис. 24. Ареометры:

- а) Постоянной массы (денсиметр)
- б) постоянного объёма;

- 1 – шкала плотности;
- 2 – балласт (дробь);
- 3 – связующая масса;
- 4 – встроенный термометр;
- 5 – тарелка для гирь;
- 6 – метка



Шкалы ареометров градуируются в единицах плотности или при определении концентрации растворов в процентах (по объему или по массе). В нижней части ареометра имеется шарик, заполненный дробью (реже – ртутью).

Для определения относительной плотности жидкость наливают в широкий стеклянный цилиндр и осторожно погружают в нее ареометр. Прибор не должен касаться стенок сосуда. Чем больше относительная плотность жидкости, тем меньше в нее погружен ареометр. Значение относительной плотности показывает деление на шкале, против которого установился уровень жидкости.

Для более точного определения относительной плотности пользуются *пикнометрами* вместимостью 1-2 мл (рис. 25, 26).

Для этого пикнометр предварительно моют ацетоном, спиртом или эфиром, высушивают в сушильном шкафу, а затем взвешивают на аналитических весах при комнатной температуре пустым, потом с водой, а затем с исследуемой жидкостью. Находят массу равных объемов исследуемой жидкости и воды. Относительную плотность жидкости определяют по формуле:

$$d = (m - m_{\text{п}}) / B$$

где  $m$  – масса пикнометра с исследуемой жидкостью;  $m_{\text{п}}$  – масса пустого пикнометра;  $B$  – водное число пикнометра (численно равно отношению массы воды в объеме пикнометра при 20°C к массе воды в объеме пикнометра при 4°C).

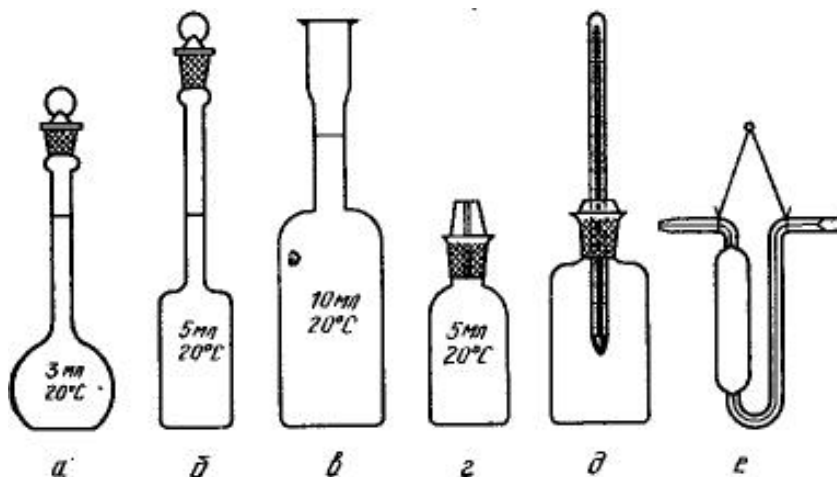


Рис. 25. Пикнометры для определения относительной плотности жидкостей: а,б – Рейшауэра; в – Ренье; г – с капиллярной пробкой; д – Менделеева; е – Оствальда

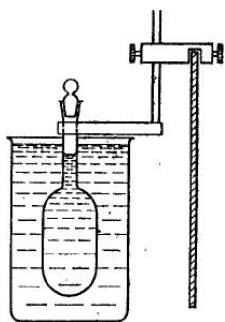


Рис. 26. Определение плотности жидкости с помощью пикнометра

Показатель преломления  $n$  – представляет собой отношение синуса угла падения света на поверхность раздела двух сред к синусу угла отражения света:  $n = \sin \alpha / \sin \beta$ . Эта величина используется для идентификации жидких веществ и характеристики их чистоты.

Показатель преломления зависит от температуры и резко меняется с изменением длины волны света, поэтому измерения проводят при постоянной температуре и монохроматическом свете. Обычно опыт ведётся при  $20^\circ\text{C}$  и при длине волны, соответствующей длине волны жёлтой линии натрия D ( $\lambda = 589,3 \text{ нм}$ ). Так, символ  $n_D^{20}$  означает, что показатель преломления был определён для линии D при  $20^\circ\text{C}$ . Для большинства жидких органических веществ показатель преломления находится в пределах от 1,3 до 1,8.

Рефрактометр Аббе - визуальный оптический прибор для измерения показателя преломления жидких и твёрдых сред. Его действие основано на измерении угла полного внутреннего отражения в случае непрозрачной исследуемой среды или предельного угла преломления на плоской границе раздела прозрачных сред (исследуемой и известной) при распространении света из среды с меньшим показателем преломления в среду с большим показателем.

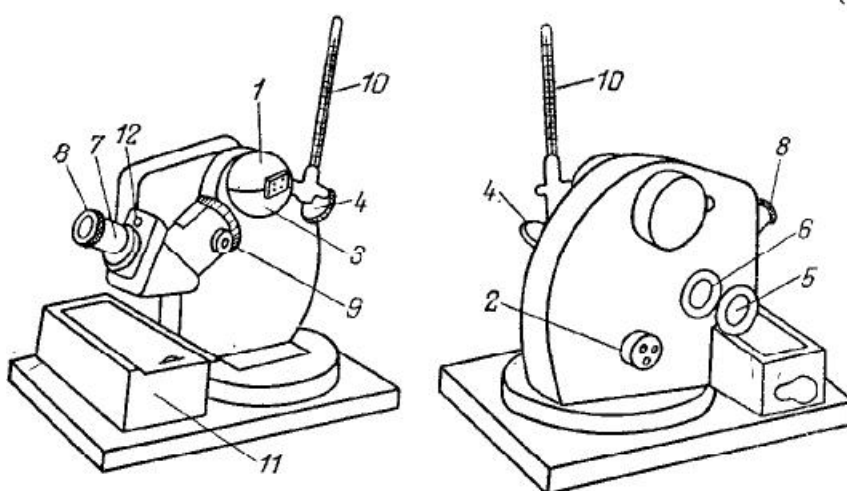


Рис. 27. Рефрактометр ИРФ-22:

1- верхнее полушарие измерительной головки; 2, 9 – маховики; 3 – нижнее полушарие измерительной головки; 4 – осветительное зеркало; 5 – зеркало для освещения шкалы; 6 - окошко; 7 – зрительная труба; 8 – окуляр; 10 – термометр; 11 – ящик; 12 – гнездо для ключа

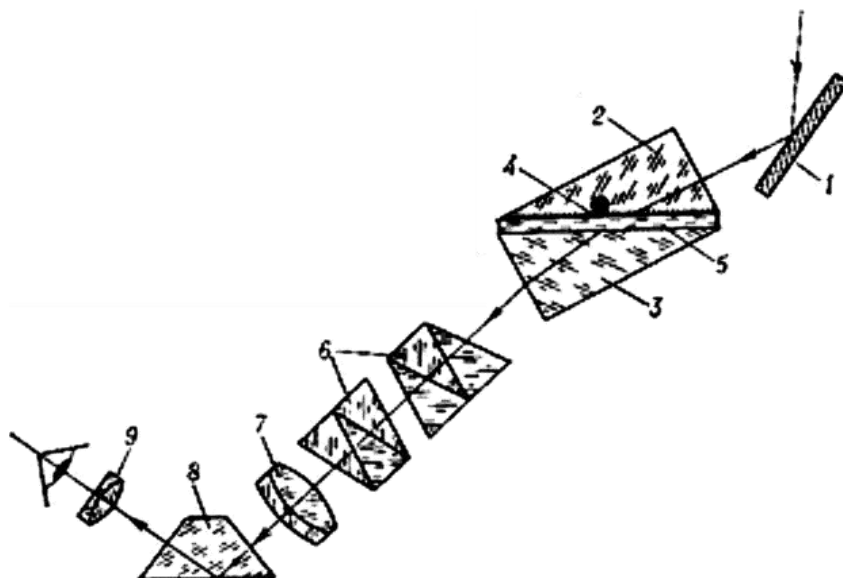


Рис. 28. Оптическая схема рефрактометра ИРФ-22:

1 - осветительное зеркало; 2 - вспомогательная откидная призма; 3 - основная измерительная призма; 4 - грань откидной призмы; 5 - исследуемая жидкость; 6 - призмы Амичи компенсатора; 7 - объектив зрительной трубы; 8 - поворотная призма; 9 - окуляр зрительной трубы

Работа на рефрактометре проводится в следующем порядке: открывают верхнее полушарие измерительной головки (рис. 27.) и протирают смоченной эфиром ватой гипотенузные плоскости осветительной (А, рис. 29) и измерительной (Б, рис. 29.) призм и дают эфиру испариться (сильно смачивать эфиром полушария 1 и 3 не следует). Поворотом маховика 2 надо привести измерительную головку в такое положение, чтобы плоскость нижнего полушария 3 и гипотенузная плоскость измерительной призмы (Б) приняли горизонтальное положение. Затем на плоскость измерительной призмы наносят посредством стеклянной палочки или капилляра несколько капель исследуемого вещества (*палочка не должна касаться призмы*) и осторожно закрывают верхнее полушарие 1 измерительной головки. Осветительное зеркало 4 устанавливают так, чтобы свет от источника поступал к осветительной призме и освещал поле зрения.

Зеркало 5 для освещения шкалы ставят в такое положение, чтобы свет поступал в окошко 6, освещающее шкалу прибора. Глядя в зрительную трубу 7, фокусируют окуляр 8 так, чтобы шкала прибора была отчётливо видна (рис. 30 а). Вращая маховик 2 и наблюдая в окуляр зрительной трубы 8, находят границу раздела света и тени (рис. 30 б). Если она размыта и окрашена в жёлто-красный или сине-зелёный цвет, надо при помощи маховика 9, вращая его в любом направлении, добиться, по возможности, более полного обесцвечивания этой границы (при этом она становится более чёткой, хотя в некоторых случаях может понадобиться дополнительная наводка на резкость).

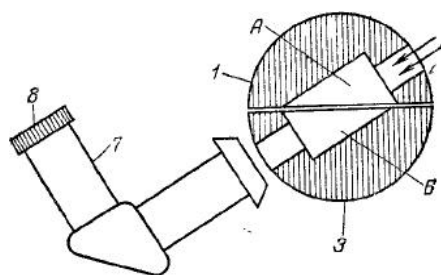


Рис. 29. Измерительная головка рефрактометра ИРФ-22 (в разрезе):  
 А – осветительная призма;  
 Б – измерительная призма;  
 1 и 3 – полушария измерительной головки;  
 7 – зрительная труба;  
 8 – окуляр

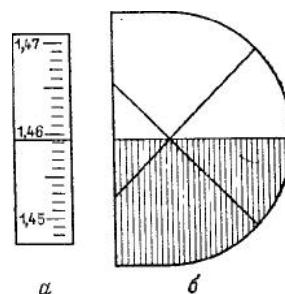


Рис.30. Снятие отсчета на рефрактометре ИРФ-22:  
 а- шкала; б- вид перекрестия с границей света и тени

Показатель преломления зависит от температуры, поэтому при измерении она должна быть постоянной (20°C). Показатель преломления уменьшается на 3-8 единиц в четвёртом знаке после запятой при повышении температуры на 1°C. Для наблюдения за постоянством температуры около измерительной головки вмонтирован термометр 9.

Когда в измерительной головке установится постоянная температура, при помощи маховика 2 необходимо точно совместить границу раздела света и тени с перекрестием сетки (рис. 30 б) и снять отчёт по шкале показателя преломления.

Показатель преломления измеряется с точностью до четвёртого знака после запятой. Первые три цифры (1,45...) - это ближайшие, находящиеся ниже горизонтального штриха сетки цифры шкалы. Третий знак после запятой соответствует числу целых мелких делений, расположенных между ближайшим нижним оцифрованным делением и горизонтальным штрихом сетки. Четвёртый знак после запятой получается визуальной интерполяцией в пределах того деления, в котором находится горизонтальный штрих сетки. Так, например, в случае, изображённом на рис. 30 а, показатель преломления равен 1,4593.

*Вопросы для контроля:*

1. *Какие физические константы характерны для жидких органических веществ?*
2. *Какие физические константы характерны для твёрдых органических веществ?*
3. *Что такое температура плавления, температура кипения?*
4. *Назовите методы определения плотности веществ.*

## Практическая часть

### 4.1.1.1. Определение температуры плавления.

*Реактивы:* реактив по указанию преподавателя.

*Оборудование:* прибор для определения температуры плавления вещества, капилляры.

По указанию преподавателя определяют температуру плавления вещества. Для этого в капилляр помещают вещество, температуру которого нужно определить. Затем аккуратно закрепляют капилляр с веществом на шарик термометра. Помещают в прибор (рис. 20) для определения температуры плавления. При переходе вещества в жидкое состояние отмечают температуру плавления вещества.

### 4.1.1.2. Определение температуры кипения.

*Реактивы:* реактив по указанию преподавателя.

*Оборудование:* прибор для определения температуры кипения вещества, капилляры.

По указанию преподавателя определяют температуру кипения вещества. Для этого в стеклянную трубочку помещают несколько капель исследуемой жидкости. Туда же погружают тонкий капилляр, запаянный с верхнего конца (рис. 19 г). Трубку с жидкостью и капилляром прикрепляют к термометру. Термометр закрепляют в лапке штатива на расстоянии 2 см от поверхности плитки и нагревают. Отмечают температуру, при которой начнут выделяться пузырьки воздуха.

### 4.1.1.3. Определение показателя преломления.

*Реактивы:* реактив по указанию преподавателя.

*Оборудование:* рефрактометр.

На имеющемся в лаборатории рефрактометре определяют показатели преломления некоторых жидкостей по указанию преподавателя (например, этилового спирта, толуола, хлороформа, тетраоксида углерода, анилина и т.д.) и сравнивают их с литературными данными.

*Сравнивают полученные физические константы со справочными данными и делают вывод о точности данных методов определения температур плавления, кипения и показателя преломления.*

### **Вопросы коллоквиума:**

1. Достаточно ли определения температуры кипения или плавления для установления чистоты вещества?
2. Что такое показатель преломления? Для чего и как используется эта величина?
3. Почему приборы, предназначенные для определения показателя преломления, называются рефрактометрами?
4. От чего зависит значение показателя преломления?

## 4.1.2. Разделение и очистка твёрдых органических соединений

**Фильтрование** - процесс отделения твёрдых компонентов смеси, находящихся в осадке, от маточных растворов (жидких компонентов) посредством пористой перегородки - фильтра. В качестве фильтра обычно используют фильтровальную бумагу, которая может быть различной пористости. Фильтрами могут служить также различные ткани, пористое стекло, асбест, обычная и стеклянная вата и др. При этом необходимо помнить, что фильтрующие материалы не должны взаимодействовать ни с растворителем, ни с отделяемым осадком.

Фильтрование можно проводить различными способами. Это определяется как характером растворителя, так и свойствами отделяемого вещества при фильтровании. Обычно пользуются двумя способами фильтрования: при нормальном и пониженном давлении.

**Фильтрование при нормальном давлении** - наиболее простой и часто применяемый в лабораторной практике способ, не требующий сложных приспособлений. Для этого необходимы стеклянная воронка и фильтр. Бумажные фильтры могут быть двух видов: *простые* и *складчатые*. Последние применяются чаще, так как имеют большую фильтрующую поверхность, и это намного ускоряет процесс фильтрования.

*Простой фильтр* можно изготовить так: квадратный кусок фильтровальной бумаги складывают вчетверо и обрезают по окружности таким образом, чтобы готовый фильтр имел вид конуса. При этом размер конуса должен соответствовать размеру фильтровальной воронки.

*Складчатый фильтр* имеет более сложную форму. Для его изготовления вначале поступают так же, как и для получения простого фильтра. Затем четвертушки бумаги разгибают и на фильтре, сложенном вдвое, делают сгибы «гармошкой», как показано на рис. 31.

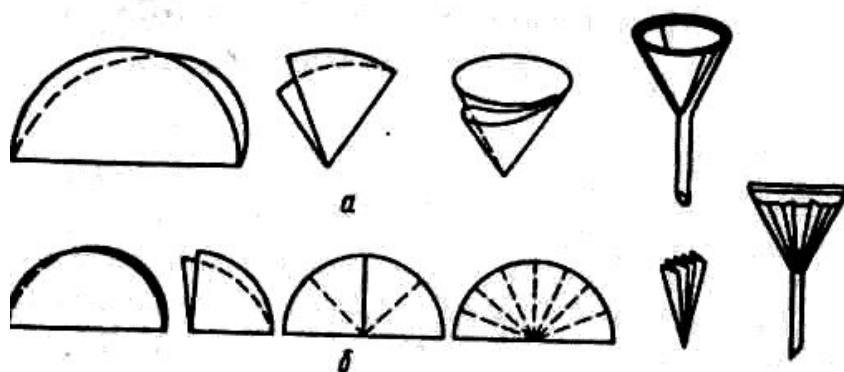


Рис. 31. Последовательность действий при изготовлении простого фильтра (а) и складчатого (б)

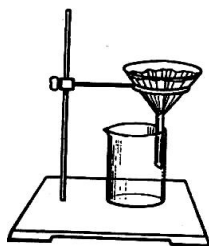


Рис. 32. Установка для фильтрования через стеклянную воронку

Фильтр (простой или складчатый) вставляют в воронку, укрепленную в кольцо, которое присоединено к штативу зажимом. Под воронку ставят стакан, и прибор для фильтрования холодных растворов готов (рис. 32).

Для фильтрования горячих растворов применяют специальную воронку, обогреваемую электрической спиралью или горячей водой (рис. 33).

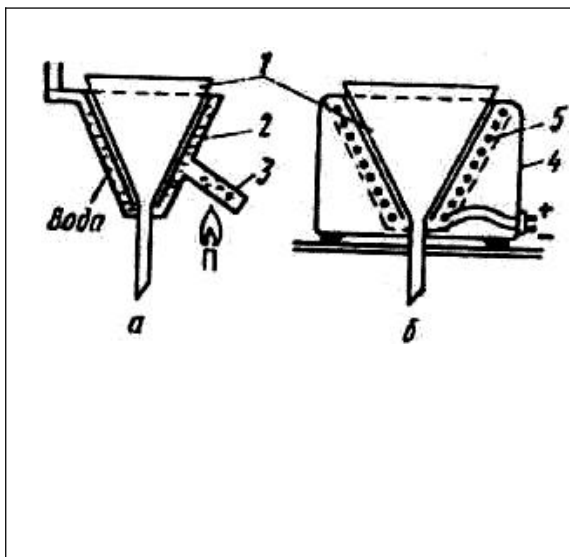


Рис. 33. Приспособления для обогрева фильтровальной воронки горячей водой (а) и электрической спиралью (б):  
 1 — воронка для фильтрования;  
 2 — специальная воронка с двойными стенками («рубашкой»), между которыми находится вода; 3 — «отросток» для обогрева воды; 4 — специальная электрическая воронка для горячего фильтрования (электрическая печь);  
 5 — электрическая спираль

При фильтровании веществ, имеющих низкую температуру плавления, используют воронки с охлаждением. Фильтрование при пониженном давлении (отсасывание) применяют для ускорения процесса фильтрования.

Основным прибором служат фарфоровая воронка Бюхнера и толстостенная колба Бунзена, соединённая через предохранительную склянку с водоструйным насосом (или лабораторным насосом Комовского) (рис. 34). Для предотвращения последствий возможного разрыва колбы Бунзена в ходе фильтрования её необходимо обернуть полотенцем. Чтобы фильтруемая жидкость не попала между воронкой и фильтром, на дырчатое дно воронки Бюхнера кладут бумажный фильтр, смоченный дистиллированной водой.

Диаметр фильтра должен быть немного меньше внутреннего диаметра воронки, но таким, чтобы фильтр полностью закрывал все отверстия. Водоструйный насос при нормальном напоре воды может создавать вакуум в 1-2 кПа (8-15 мм рт. ст.). Чтобы в колбу Бунзена случайно не попала вода от водоструйного насоса, между ним и колбой устанавливают

предохранительную склянку (некоторые конструкции водоструйных насосов позволяют обходиться без предохранительных склянок). Фильтруемую жидкость необходимо доливать равномерно, чтобы осадок все время находился под слоем жидкости. Нужно стараться, чтобы осадок не попал между фильтром и дном воронки Бюхнера, иначе некоторая часть осадка может попасть в колбу Бунзена.

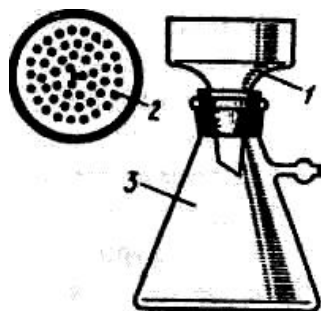


Рис. 34. Воронка Бюхнера (1); дырчатое дно воронки (вид сверху) (2); колба Бунзена (3)

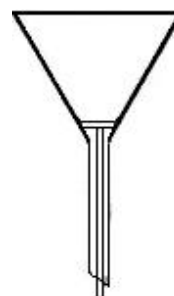


Рис. 35. Воронка с пуговкой для отсасывания малых количеств веществ

Для отфильтровывания очень малых количеств кристаллов (порядка 0,1 г и менее) пользуются обычной маленькой стеклянной воронкой, в которую вставляют маленькую стеклянную палочку с расплюснутым концом - «пуговку». Для приготовления такой пуговки конец тонкой стеклянной палочки нагревают до размягчения и затем прижимают ко дну ступки. Стеклянная палочка должна быть настолько тонкой и длинной, чтобы она свободно входила в трубку воронки, и конец её выдавался немного снизу. На пуговку кладут кружок фильтровальной бумаги немного большего размера так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки, для чего его можно смочить водой (рис. 35).

**Кристаллизация (перекристаллизация)** - важный способ очистки органических веществ. Определение температуры плавления позволяет при этом легко оценить чистоту полученного вещества.

Наряду с кристаллизацией из расплава (зонная плавка) и кристаллизацией из парообразного состояния (возгонка) большое значение имеет перекристаллизация из растворов. Загрязненное кристаллическое вещество при нагревании растворяют в подходящем растворителе, фильтруют раствор горячим и дают выкристаллизоваться при охлаждении.

Успех кристаллизации определяется выбором растворителя. Растворитель не должен химически реагировать с кристаллизуемым веществом. При нагревании растворитель должен растворять кристаллизуемое вещество значительно лучше, чем на холоде. Растворитель не должен растворять примеси (тогда их можно отфильтровать) или, наоборот, должен растворять их очень хорошо (тогда при охлаждении раствора они не выпадут вместе с основным продуктом, а останутся в маточном растворе). Температура кипения растворителя должна лежать на 10- 15°C ниже предполагаемой температуры плавления



перекристаллизуемого вещества: это позволяет избежать выделения вещества в виде масла.

Таблица 5

**Температуры кипения и плавления некоторых органических веществ**

Название	Формула	Ткип., °С	Тпл., °С
Ацетон	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	56,1	-95
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80,2	5,5
Вода	H <sub>2</sub> O	100	0
Диметилформаид	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	153	-61
Диэтиловый эфир	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34,6	-116
Нитробензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	210,9	5,7
Толуол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	110,8	-95*
Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	61,3	-63,5
Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78,3	-114,5
Этилацетат	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77,2	-84

\* Температура застывания

Загрязненное вещество обычно имеет большую растворимость, чем чистое, поэтому не надо удивляться существенным различиям растворимости неочищенного и чистого вещества.

Некоторые органические вещества образуют пересыщенные растворы. Поэтому иногда для того, чтобы началась кристаллизация, приходится вносить в раствор для затравки кристаллик выделяемого вещества. Вызвать кристаллизацию можно также, протирая стеклянной палочкой по стенке сосуда.

При растворении органических соединений, содержащих смолистые примеси, последние могут придать окраску растворам. Окрашенные примеси, как правило, затрудняют кристаллизацию основного продукта. Эти примеси по физико-химическим свойствам в большинстве случаев отличаются от основного продукта и могут быть избирательно извлечены из раствора при помощи адсорбентов.

Полярные растворители обесцвечивают активированным углем, который добавляют к горячему раствору в тщательно измельченном виде в количестве 2- 5% от массы кристаллизуемого вещества. Температура горячего раствора при добавлении активированного угля должна быть значительно ниже температуры кипения жидкости, чтобы добавление угля не вызывало бурное кипение жидкости, которое может сопровождаться выбросом. Затем раствор некоторое время тщательно перемешивают, кипятят и в горячем виде фильтруют. Если раствор полностью не обесцветился, то обработку активированным углем повторяют.

Следует иметь в виду, что при обесцвечивании активированным углем, особенно при нагревании, некоторые соединения легко окисляются за счёт кислорода, адсорбированного углем.

На чистоту продукта влияет величина кристаллов. При быстром охлаждении обычно образуются мелкие кристаллы, которые имеют большую общую поверхность и поэтому способны адсорбировать из раствора большее количество примеси, чем крупные кристаллы, получаемые при медленной перекристаллизации. Но крупные кристаллы могут содержать включения маточного раствора.

Кристаллы оптимальной средней величины получают, растворяя нагреванием первоначально выпавшие кристаллы и охлаждая прозрачный раствор с регулируемой скоростью, например в водяной бане с горячей, медленно охлаждающейся водой.

Ещё существует метод фракционированной кристаллизации, в ходе которой последовательно отделяют кристаллы, постепенно выпадающие при понижении температуры. Последующая повторная кристаллизация полученных фракций позволяет в конечном итоге разделить два или несколько находящихся в смеси кристаллических органических веществ.

**Сублимация.** Давление пара жидкости увеличивается с повышением температуры. Также ведут себя и твёрдые вещества. Многие из них испаряются при нагревании без предварительного перехода в жидкое состояние. Подобное явление называют *возгонкой (сублимацией)*. Точно так же пары вещества могут конденсироваться, минуя жидкое состояние, образуя непосредственно кристаллы.

Зависимость давления пара  $p$  твёрдого вещества от температуры (давление возгонки) изображается графически в виде *кривой давления возгонки (a)*. Эта кривая расположена ниже так называемой тройной точки  $T$ , в которой жидкость и твёрдое вещество имеют одинаковое давление пара.

Вещества, имеющие относительно высокое давление пара, при нагревании могут приобрести давление пара, равное атмосферному, при температуре, лежащей ниже температуры плавления. Температура плавления при нагревании этих веществ не достигается, они непосредственно переходят в парообразное состояние, т.е. возгоняются.

Температура, при которой давление пара над твёрдым веществом равно внешнему давлению, называется *температурой возгонки*.

Таким образом, возгонка состоит из двух стадий, одна из которых - испарение твёрдого вещества, а вторая – конденсация образовавшихся паров в твёрдое вещество.

Для очистки органических соединений возгонка удобна в том случае, когда возгоняется лишь основной продукт, а примеси не испаряются. Возгонка применяется для очистки хинонов, многоядерных углеводов и некоторых других соединений. Её ведут при температуре, которая ниже точки возгонки данного вещества. Это обеспечивает получение чистого продукта.

Возгонку можно проводить при нормальном давлении или в вакууме. Повторной возгонкой можно добиться обычно более высокой степени чистоты вещества, чем перекристаллизацией. Кроме того, методом возгонки можно очищать и очень малые количества вещества.

Проведение возгонки в вакууме позволяет снижать давление, что может привести к снижению температуры возгонки по сравнению с температурой плавления. Это позволяет проводить возгонку веществ, которые плавятся при нормальном давлении.

**Вопросы для контроля:**

1. Что называют возгонкой? Что выражает понятие «температура возгонки»?
2. Назовите требования, предъявляемые к растворителю для перекристаллизации.
3. В чем различия кристаллизации и возгонки. Назовите преимущества и недостатки методов.
4. Что такое температура плавления?
5. Почему возгонку следует проводить при температуре, лежащей несколько ниже температуры возгонки?

**Практическая часть**

**4.1.2.1. Перекристаллизация**

*Реактивы:* растворители, вода, очищаемое вещество.

*Оборудование:* стакан, колба, воронка, фильтр.

Перед тем как начать подбор растворителя, определяют температуру плавления вещества, подлежащего перекристаллизации. Это определение проводят для оценки изменения температуры плавления после перекристаллизации. Затем в пробирку помещают 10-15 мг вещества и приливают 3-4 капли растворителя. Если вещество сразу растворяется, то такой растворитель не может быть использован для кристаллизации. Если вещество плохо растворяется, в пробирку добавляют ещё 0,2-0,8 мл растворителя и нагревают содержимое пробирки до кипения. Горячий фильтрат фильтруют и охлаждают. Для более полного выпадения осадка охлаждение можно вести в бане с ледяной водой или в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, взвешивают и определяют температуру плавления. Если температура плавления повысилась, а потери перекристаллизации не превышают 20%, то такой растворитель можно признать пригодным для проведения кристаллизации основной массы вещества.

При перекристаллизации имеет значение выражение "подобное растворяется в подобном". Однако это не означает, что можно хорошо перекристаллизовать "подобное из подобного". Часто можно изменять растворяющие способности растворителя, добавляя к нему другой, "неподобный" растворитель.

Если подходящий растворитель подобрать не удаётся, то пользуются смесью растворителей, из которых один хорошо, а другой плохо растворяет

очищаемое вещество. При этом чаще применяют разбавленный спирт, смесь бензола и предельных углеводородов, эфира и хлороформа и др. После того как подобран растворитель, очищаемое вещество растворяют при нагревании и горячим отфильтровывают. Фильтрату дают охладиться для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат.

**Задание.** Перекристаллизовать 1 г загрязненного вещества, которое выдаётся преподавателем. Осадок отфильтровывают, высушивают, определяют температуру плавления и выход чистого вещества. Очищенное вещество сдают преподавателю.

#### 4.1.2.2. Возгонка

*Реактивы:* очищаемое вещество (нафталин, фталевый ангидрид, кофеин, салициловая кислота).

*Оборудование:* песчаная баня, фарфоровая чашка, термометр, воронка, фильтр.

В простейшем случае в лабораторных условиях используют два часовых стекла одинакового размера, либо фарфоровую чашку с воронкой. Диаметр воронки должен быть несколько меньше диаметра чашки. Носик воронки закрывают ватой. Возгоняемое вещество помещают на нижнее часовое стекло или в фарфоровую чашку и покрывают кружком фильтровальной бумаги, в которой проделаны отверстия: этот кружок служит для того, что возгнанное вещество не попало снова в неочищенную массу. Стекло или чашку медленно нагревают на песчаной бане.

Не следует повышать скорость возгонки за счёт усиления нагревания, так как при этом кристаллы растрескиваются, осколки их долетают до возгнанного вещества и загрязняют его. При перегреве возгоняемое вещество может также расплавиться, и в этом случае испарение будет происходить уже из жидкой фазы, т.е. фактически вещество будет перегоняться с превращением конденсата непосредственно в твёрдое вещество.

Охлаждённая поверхность должна всегда находиться вблизи от пространства, в котором происходит возгонка - это увеличивает скорость возгонки. Кроме того, вещество следует растереть в мелкий порошок, так как возгонка происходит с поверхности.

**Задание.** Провести возгонку при атмосферном давлении указанного преподавателем вещества. Для этого около 1 г вещества помещают в фарфоровую чашку, покрывают бумагой с отверстиями, на которую ставят воронку с носиком, закрытым ватой. Затем медленно нагревают на песчаной бане (рис. 36). После окончания возгонки веществу дают охладиться и определяют температуру плавления.

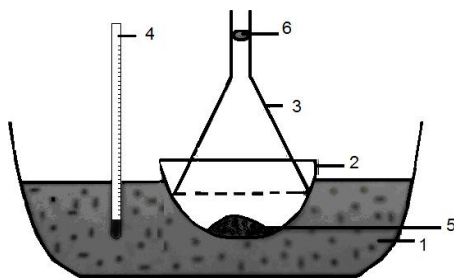


Рис. 36. Прибор для возгонки.

- 1 – песчаная баня;
- 2 – фарфоровая чашка;
- 3 – воронка;
- 4 – термометр;
- 5 – возгоняемое вещество;
- 6 – ватный тампон

Для возгонки кофеина из кофеинсодержащих продуктов (чай, кофе, какао) в фарфоровую чашку помещается одна лопаточка сухого продукта и одна лопаточка оксида магния. Чашка накрывается воронкой, помещается на песчаную баню и нагревается (температура фиксируется с помощью термометра). Кофеин возгоняется при 180°C и представляет собой белые кристаллы.

#### **Вопросы коллоквиума:**

1. Каким образом проводят возгонку? Назовите преимущества возгонки в вакууме.
2. Как проводят перекристаллизацию смолистых окрашенных веществ?
3. В чем заключается метод фракционированной кристаллизации?
4. Правила подбора растворителя.
5. В каких единицах выражают растворимость вещества?
6. Какое практическое значение имеет возгонка?

### **4.1.3. Экстракция**

Для очистки веществ от примесей, а также для разделения смесей веществ, применяется *извлечение*, или *экстрагирование*. Способ этот основан на различной растворимости веществ в подходящем растворителе или же в двух несмешивающихся растворителях. Экстракцией называется перевод вещества из одной фазы, в которой оно растворено или суспензировано, в другую жидкую фазу.

**Экстрагирование растворов из жидкой фазы.** Распределение вещества между двумя жидкими фазами характеризуется законом распределения *Нернста*, согласно которому отношение концентраций растворенного вещества в двух жидких фазах является величиной постоянной:

$$C_a/C_b=K$$

Здесь  $C$  обозначает концентрацию в фазах А и В. Постоянная величина  $K$  называется *коэффициентом распределения*, зависит от температуры.

Экстрагирование растворов из жидкой фазы проводят с помощью делительной воронки, в которую помещают две несмешивающихся жидкости, одна из которой содержит извлекаемое или разделяемое вещества. В органической химии чаще всего экстрагируют из водных растворов. Из органических растворителей, обладающих плотностью меньшей, чем вода, для экстрагирования водных растворов применяют эфир, бензол. Однако эфир весьма летуч и огнеопасен, образует взрывоопасные пероксиды и заметно растворим в воде (около 8%). Из растворителей более тяжёлых, чем вода, применяют хлористый метилен, хлороформ, четырёххлористый углерод. Для уменьшения растворимости в воде веществ, относительно хорошо в ней растворимых, водные растворы таких соединений насыщают сульфатом аммония или поваренной солью. Такой приём называется *высаливанием*.

Поскольку распределение вещества между двумя фазами определяется коэффициентом распределения, при однократном экстрагировании извлечение вещества будет всегда неполным. Экстрагирование следует повторять 3-4 раза, лучше всего проводить его несколько раз малыми порциями, чем использовать всю экстрагирующую жидкость за один приём.

Хорошо растворимые вещества с трудом извлекаются из растворов. В таких случаях проводят экстрагирование с помощью непрерывно действующих экстракторов.

**Экстрагирование из смеси твёрдых веществ.** Для извлечения нужного продукта из смеси двух веществ иногда достаточно обработать тщательно измельчённую смесь растворителем при комнатной температуре или при нагревании с обратным холодильником. Оставшийся осадок отфильтровывают и из полученного раствора извлекают искомое вещество.

В тех случаях, когда приходится извлекать трудно растворимое соединение, применяют аппарат Сокслета или другие типы автоматически действующих экстракторов.

#### **Вопросы для контроля:**

1. На чем основан метод экстракции? Какие виды экстрагирования вы знаете? В чем их сущность (кратко)?
2. Техника экстракции водных растворов.

### **Практическая часть**

Один из методов состоит в проведении экстрагирования в делительной воронке, в которую наливают раствор, подлежащий экстракции, и экстрагирующую жидкость. При этом воронка должна быть заполнена не более чем на 2/3. Обычно объем экстрагирующей жидкости составляет от 1/5 до 1/3 объёма экстрагируемого раствора. Верхний тубус делительной воронки закрывают пробкой и осторожно встряхивают воронку, придерживая пробку и кран руками. Затем делительную воронку поворачивают пробкой вниз и для выравнивания давления в воронке осторожно открывают кран. Осторожное встряхивание и выравнивание

давления проводят до тех пор, пока воздушное пространство делительной воронки не будет насыщено парами растворителя и, следовательно, давление в воронке не будет больше изменяться. Лишь после этого воронку энергично встряхивают в течение 1-2 минут.

Затем делительную воронку закрепляют в вертикальном положении и оставляют стоять до полного разделения слоёв. Нижний слой спускают через кран, а верхний сливают через тубус. Следует помнить, что при спуске нижнего слоя отверстие делительной воронки должно быть открытым.

В том случае, если не ясно, какой из слоёв водный, каплю жидкости какого-либо слоя добавляют в пробирку с водой.

Если при встряхивании воронки образуется эмульсия, перемешивать слои следует лишь путём покачивания воронки. Эмульсию можно разрушить добавлением пентанола-1, насыщением водного раствора поваренной солью или фильтрованием. Однако лучше всего добиться разрушения эмульсии в результате длительного отстаивания.

Чтобы определить, закончилась экстрагирование или нет, несколько капель последней порции экстракта упаривают на часовом стекле досуха. Если проба испаряется без остатка, экстрагирование прекращают. Если экстракты содержат примеси, обладающие кислотными свойствами, то такие экстракты обычно промывают в делительной воронке щелочными или кислыми водными растворами, а затем водой.

**Задание 1)** Провести экстракцию эфирных масел из растительного сырья (цветки, лепестки, стебель, листья и т.д.) с помощью легколетучих растворителей (петролейный эфир, бензол, этанол, метилхлорид и др.). Полученный экстракт отфильтровывают и упаривают на водяной бане. То, что остаётся после удаления растворителя, называют конкретом, это смесь чистого масла с растительными восками. После охлаждения конкрет обрабатывают этиловым спиртом, чтобы отделить масло от воска. Таким образом, получается эфирный абсолют.

**2)** Провести выделение следующих веществ из природных объектов методом экстракции.

### **Пектин из цитрусовых**

Корочки апельсина, лимона или мандарина 50 г измельчают в мясорубке или на тёрке, помещают в марлю и заливают в стакане спиртом для удаления эфирного масла, пигментов и других примесей. стакан накрывают часом стеклом и ставят не менее чем на 1 час в водяную баню, нагретую до 60-70°C. После этого материал отжимают на воронке Бюхнера и опять заливают спиртом. Операцию повторяют до тех пор, пока спиртовой экстракт будет слабо окрашен в жёлтый цвет.

Отмытую массу помещают в колбу на 500 мл, заливают 200 мл 0,03 н. соляной кислоты и нагревают 1 час на кипящей водяной бане. Горячую вытяжку фильтруют через вату, остаток дважды промывают на фильтре небольшими порциями горячей воды. После охлаждения фильтрат частично

нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции (индикатор – лакмус) и упаривают на водяной бане (желательно в вакууме) до объёма 60-80 мл. К оставшемуся сиропу добавляют два объёма спирта. Выпавший пектин отделяют центрифугированием.

### **Кофеин из чая**

К тонкоизмельченному чаю или к чайной пыли 50 г приливают взвесь окиси магния (25 г MgO в 150 мл воды), 250 мл воды и кипятят 10-15 минут. Водный раствор декантируют через тампончик ваты. Кипячение повторяют ещё два раза с новыми порциями воды по 150 мл. Объединённую водную вытяжку подкисляют 25 мл разбавленной серной кислоты (проверяют по конго кислотность среды) и концентрируют в выпаривательной чашке на водяной бане до одной трети.

Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и 5 раз проводят извлечение хлороформом. На каждую экстракцию затрачивают 30 мл растворителя.

Хлороформную вытяжку промывают сначала несколькими миллилитрами разбавленной щелочи, а затем таким же количеством воды. Растворитель отгоняют на водяной бане. В остатке получают сырой кофеин, который перекристаллизовывают из 8-10 мл горячей воды.

Кофеин перекристаллизуется в тонких белых, шелковистых иглах, т. пл. 234°C. Выход 0,8 – 1 г.

### **Амигдалин из косточек**

Освобождённые от скорлупы ядра косточковых плодов (вишня, персик, горький миндаль) засыпают на 1-2 минуты в кипящую воду. Это даёт возможность без затруднения удалить с них оболочку. 100 г ядер измельчают в ступке и кипятят в 100 мл этилового спирта на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 мин. Экстракт сливают, повторяют обработку ещё раз. Объединённую вытяжку отфильтровывают и упаривают в вакууме до небольшого объёма. Добавляют к концентрату равный объём эфира. Почти сразу высаживается кристаллический амигдалин. Осадок промывают эфиром, растворяют в небольшом количестве горячей воды, раствор ставят в эксикатор над серной кислотой на кристаллизацию. Кристаллы отфильтровывают и высушивают.

*Амигдалин* – бесцветные кристаллы горького вкуса. Выход 2-4 г, т. пл. 200°C.

### **Вопросы коллоквиума:**

1. Закон распределения. Коэффициент распределения. Используемые растворители для экстракции водных растворов.

2. Приём высаливания. Почему экстракцию лучше проводить в несколько приёмов?



#### 4.1.4. Разделение жидких смесей и очистка жидкостей

**Перегонкой** называют процесс, в ходе которого вещество нагревают до кипения и образующийся пар конденсируют. Целью перегонки является разделение летучих жидких веществ.

Разделение смеси жидкостей перегонкой возможно тогда, когда образующийся пар имеет другой состав по сравнению с жидкостью. Смеси, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т.е. без разделения, называются нераздельнокипящими или *азеотропными*.

Способы перегонки разделяются на две группы: простая перегонка и ректификация.

Перегонка применяется: для удаления растворителей, для разделения нескольких продуктов реакции, имеющие различные температуры кипения, для очистки жидких или низкоплавких веществ от примесей (для очистки растворителей).

По условиям проведения различают три вида перегонки: при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме) и с водяным паром.

При *простой перегонке* пары кипящей жидкости непосредственно из перегонной колбы поступают в холодильник. Таким образом, разделение смеси жидкостей может происходить лишь на стадии испарения. Простая перегонка применяется в том случае, когда температуры кипения веществ, входящие в состав перегоняемой смеси, значительно отличается друг от друга (не менее 80°C).

*Перегонку в вакууме* проводят в том случае, если вещество разлагается до достижения температуры кипения, или имеет очень высокую температуру кипения. В вакууме давление пара становится равным внешнему давлению при более низкой температуре. Часто достаточно создать вакуум порядка 100-15 мм рт. ст.

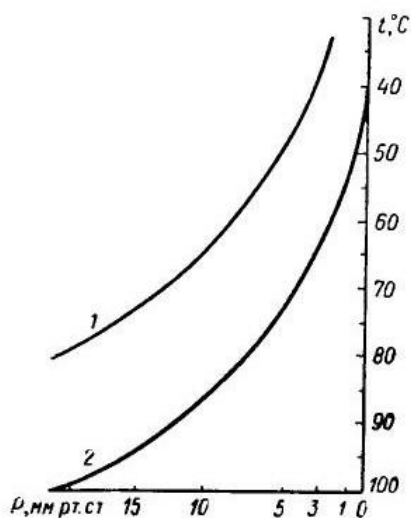


Рис. 37. Зависимость температур кипения бензойного альдегида (1) и нитробензола (2) от давления

Для большинства органических веществ понижение давления до 20 мм рт. ст., снижает температуру кипения на 100-120°C. Так, ацетоуксусный

эфир, кипящий при атмосферном давлении при 180°C, перегоняется при 20 мм рт. ст. остаточного давления при температуре около 80°C.

Известно и другое ориентировочное правило: уменьшение внешнего давления вдвое понижает температуру кипения примерно на 15°C. Следовательно, вещество, которое кипит при 760 мм рт. ст. при 180°C, будет закипать при 380 мм рт. ст. примерно при 165°C, при 190 мм рт. ст. - при 150°C и т. д. Количественная зависимость между остаточным давлением и температурой кипения для известных веществ приводится в справочниках в виде таблиц или графиков. На рис. 37 показано изменение температур кипения нитробензола (2) и бензойного альдегида (1) в зависимости от давления. Пониженное давление в приборах для перегонки создаётся вакуум-насосами. Простейшим из них является водоструйный насос, действующий по принципу инжектора. При достаточном избыточном давлении в водопроводной сети (1-3 атм) эффективность водоструйного насоса определяется скоростью тока воды в насосе и температурой воды. Максимальное разрежение, которого можно достигнуть, ограничено величиной давления водяного пара при данной температуре воды. Зимой, когда температура воды в водопроводной сети достигает 3-4°C, можно получить разрежение в 6 мм рт. ст. Летом удаётся достигнуть остаточного давления 15-20 мм рт. ст.

*Перегонка с водяным паром* является эффективным методом очистки органических соединений, нерастворимых или трудно растворимых в воде. Она особенно пригодна в тех случаях, когда продукт реакции загрязнён большим количеством труднолетучих смолистых примесей. Этот способ позволяет перегонять вещества при температуре, значительно меньшей, чем их температура кипения.

Сущность перегонки с водяным паром заключается в том, что высококипящие, не смешивающиеся или мало смешивающиеся, т.е. малорастворимые в воде вещества улетучиваются при пропускании в них водяного пара; затем они вместе с паром конденсируются в холодильнике.

Для того чтобы установить, летуче ли вещество с водяным паром, небольшое количество его надо нагреть в пробирке с 2 мл воды. Над этой пробиркой держат дно второй пробирки, в которую положен лёд. Если конденсирующиеся на холодном дне второй пробирки капли мутные, то вещество летуче с водяным паром.

Данные о некоторых веществах, перегоняемых с водяным паром

Вещество	Температура кипения, °С		Содержание вещества в дистиллате, %
	чистого вещества	смеси вещества с водяным паром	
Анилин	184,4	98,5	23
Бромбензол	156,2	95,5	61
Нафталин	218,2	99,3	14
Фенол	182,0	98,6	21
Нитробензол	210,9	99,3	15
о-Крезол	190,1	98,8	19

*Последовательность работы такова.* Рекомендуется сначала нагреть колбу с жидкостью и водой почти до кипения. Это предварительное нагревание имеет целью предотвратить слишком сильное увеличение объёма смеси в колбе за счёт конденсации паров воды в ходе перегонки. В дальнейшем перегонную колбу можно не нагревать. Когда из парообразователя пойдёт сильная струя пара, закрывают зажимом резиновую трубку, надетую на тройник, и начинают перегонку с паром. Через находящуюся в колбе жидкость должна проходить довольно сильная струя пара.

Признаком окончания перегонки является появление прозрачного дистиллата (чистой воды). Если перегоняемое вещество имеет заметную растворимость в воде (например, анилин), следует собрать небольшое количество прозрачного дистиллата. По окончании перегонки открывают зажим и лишь после этого гасят горелки (тем самым устраняется опасность вытягивания жидкости из перегонной колбы в парообразователь). В приёмнике после перегонки получают два слоя: воду и органическое вещество. Последнее отделяют от воды в делительной воронке, сушат обычным способом и перегоняют с целью окончательной очистки. Иногда для уменьшения потерь вещества за счёт его частичной растворимости в воде применяют *высаливание* и *экстракцию*. Высококипящие вещества, трудно перегоняющиеся с водяным паром, имеющим температуру 100°С, можно перегонять с перегретым водяным паром, если только нет опасности разложения вещества при более высокой температуре. Для образования перегретого пара применяют пароперегреватели различного устройства. Обычно пар из парообразователя поступает в металлический змеевик, имеющий патрубок для измерения температуры и обогреваемый пламенем сильной горелки. Необходимо поддерживать определённую температуру перегретого пара, чтобы контролировать скорость перегонки и избежать разложения вещества. Перегонную колбу следует погрузить в масляную или металлическую баню, нагретую до требуемой температуры, а горло колбы плотно обернуть асбестовым шнуром. Если перегонка ведётся при

температуре выше 120-130°C, необходимо к перегонной колбе присоединить последовательно сначала воздушный, а затем водяной холодильник. Применение перегретого пара позволяет во много раз увеличить скорость перегонки труднолетучих веществ (рис. 39).

В противоположность обычной, простой перегонке, во время которой пар и конденсат проходят через прибор один раз в направлении, при *противоточной перегонке*, или *ректификации*, часть конденсата постоянно стекает навстречу пару. Этот принцип реализуется в перегонных ректификационных колонках.

**Ректификация** – это способ разделения или очистки жидкостей с достаточно близкими температурами кипения путём перегонки с применением специальных колонок, в которых поднимающиеся пары взаимодействуют со стекающей навстречу им жидкостью (флегмой), образующейся в результате частичной конденсации паров. В результате многократного повторения процессов испарения и конденсации пары обогащаются легкокипящим компонентом, а флегма, обогащённая высококипящим компонентом, стекает в перегонную колбу.

На эффективных колонках, используемых в промышленности или в научных исследованиях, можно разделить жидкости, отличающиеся по температуре кипения менее чем на 1°C. Обычные лабораторные колонки позволяют разделять жидкости с разницей температур кипения не менее 10°C.

Ректификационная колонка должна быть термоизолирована, чтобы происходящие в ней процессы протекали в условиях, максимально приближенных к адиабатическим. При значительном внешнем охлаждении или перегревании стенок колонки правильная её работа невозможна.

Чтобы обеспечить тесное соприкосновение паров с жидкостью, ректификационные колонки заполняют насадкой. В качестве насадок используют стеклянные бусы, стеклянные или фарфоровые кольца, короткие обрезки стеклянных трубок или проволоки из нержавеющей стали, стеклянные спирали. Применяются ректификационные колонки и с ёлочной насадкой типа «звезда».

Эффективность работы колонки зависит от количества флегмы, поступающей на орошение. Для получения достаточного количества флегмы ректификационная колонка должна быть соединена с конденсатором. Роль конденсатора с частичной конденсацией паров может выполнять обычный дефлегматор. Простая установка для разделения смеси жидкостей изображена на рис. 38.

Широкое применение получили конденсаторы, в которых происходит полная конденсация всех паров, прошедших через колонку. Такие конденсаторы снабжены краном для отбора дистиллата.

Ректификацию можно вести как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Как правило, в вакууме ректификацию проводят высококипящих

или термически нестойких смесей.

**Вопросы для контроля:**

1. *Расскажите виды и способы перегонки.*
2. *В каких случаях применяют перегонку при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении (в вакууме) и с водяным паром. Почему?*
3. *Расскажите принцип работы и устройство перегонного прибора при атмосферном давлении.*
4. *Расскажите принцип работы и устройство перегонного прибора с водяным паром.*

## Практическая часть

### 4.1.4.1. Перегонка при атмосферном давлении

Реактивы: очищаемое вещество.

Оборудование: прибор для простой перегонки.

Собрать прибор для простой перегонки при атмосферном давлении как показано на рис. 38.

Перегонную колбу 1 с помощью воронки заполняют не более чем на две трети перегоняемой жидкостью. Перед заполнением прибора измеряют объем или вес жидкости.

Перегонный прибор собирают из сухих чистых деталей и закрепляют на штативах. Включают воду для охлаждения. В качестве нагревателя используют баню (водяная, масляная) или колбонагреватель.

Контролируя температуру бани с помощью второго, закреплённого на штативе термометра 2, устанавливают такой нагрев, который обеспечивает равномерное, медленное кипение содержимого колбы. В приёмник должно падать не более двух капель чистого и прозрачного дистиллата в секунду. Только при таких условиях термометр в колбе показывает температуру, соответствующую точке равновесия между паром и жидкостью; при слишком быстрой перегонке пары легко перегреваются. Температуру перегонки записывают в журнал.

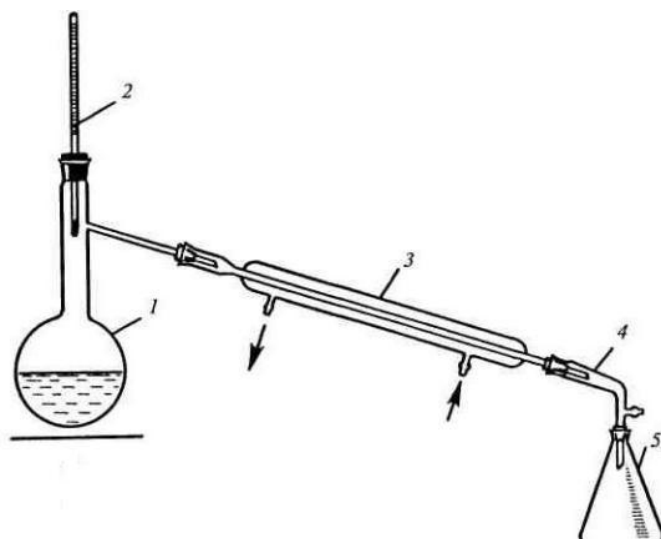


Рис. 38. Прибор для простой перегонки:

1 - колба Вюрца; 2 - термометр; 3 - нисходящий холодильник Либиха;  
4 - аллонж; 5 - приёмная колба

Перегонку нельзя продолжать досуха! Заканчивают её в тот момент, когда температура кипения окажется на 2-3 градуса выше той, при которой переходила основная фракция. По окончании перегонки определяют объем или вес дистиллата, а также остатка в перегонной колбе.

**Задание.** Провести очистку одного из предложенных растворителей по указанию преподавателя.

В органическом синтезе очень важна "чистота" используемых растворителей. Часто даже небольшие примеси препятствуют протеканию реакции, поэтому очистка растворителей является актуальной задачей для химика-синтетика.

### Хлороформ

$$T_{\text{кип.}}=61,2^{\circ}\text{C}; \quad n_{\text{d}}^{20}=1,4455; \quad d_4^{15}=1,4985$$

Азеотропная смесь (хлороформ-вода-этанол) содержит 3,5% воды и 4% спирта, она кипит при 55,5°C. Продажный хлороформ содержит спирт в качестве стабилизатора, связывающегося образующийся при разложении фосген.

*Очистка.* Встряхивают с концентрированной серной кислотой, промывают водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

*Внимание!* Вследствие опасности взрыва хлороформ нельзя приводить в соприкосновение с натрием.

### Четыреххлористый углерод

Азеотропная смесь с водой кипит при 66°C и содержит 95,9% четыреххлористого углерода. Тройная азеотропная смесь с водой (4,3%) и этанолом (9,7%) кипит при 61,8°C.

Очистка и сушка. Обычно достаточно перегонки. Вода при этом удаляется в виде азеотропной смеси (первые части дистиллата отбрасывают). Если к сушке и очистке предъявляются высокие требования, то четыреххлористый углерод кипятят с обратным холодильником 18 ч с оксидом фосфора (V), перегоняют с дефлегматором.

Четыреххлористый углерод нельзя сушить натрием (опасность взрыва!).

### Этанол

$$T_{\text{кип.}} = 78,33^{\circ}\text{C}; \quad n_{\text{д}}^{20} = 1,3616; \quad d_4^{15} = 0,789$$

Этанол смешивается с водой, эфиром, хлороформом, бензолом в любых соотношениях. Азеотропная смесь с водой кипит при  $78,17^{\circ}\text{C}$  и содержит 96% этанола. Тройная азеотропная смесь с водой (7,4%) и бензолом (74,1%) кипит при  $64,85^{\circ}\text{C}$ .

*Примеси.* Синтетический спирт загрязнён уксусным альдегидом и ацетоном, этиловый спирт, полученный при брожении - высшими спиртами (сивушными маслами). Для денатурации добавляют пиридин, метанол и бензин.

*Сушка.* В 1 л продажного "абсолютного" спирта растворяют 7 г натрия, прибавляют 27,5 г диэтилового эфира фталевой кислоты и кипятят 1 ч с обратным холодильником. Затем перегоняют с небольшой колонкой. Отгоняющийся спирт содержит менее 0,05 воды. Из продажного "абсолютного" спирта следы воды можно удалить и другим способом: 5 г магния 2-3 ч кипятят с 50 мл "абсолютного" спирта, к которому добавлен 1 мл четыреххлористого углерода, затем прибавляют 950 мл "абсолютного" спирта, кипятят ещё 5 ч с обратным холодильником. В заключении перегоняют.

*Обнаружение воды.* Спирт, содержащий более 0,05% воды, осаждает объёмистый белый осадок из бензольного раствора триэтилата алюминия.

#### 4.1.4.2. Перегонка с водяным паром

*Реактивы:* очищаемое вещество.

*Оборудование:* прибор для простой перегонки.

Собрать прибор перегонки с паром как показано на рис. 39.

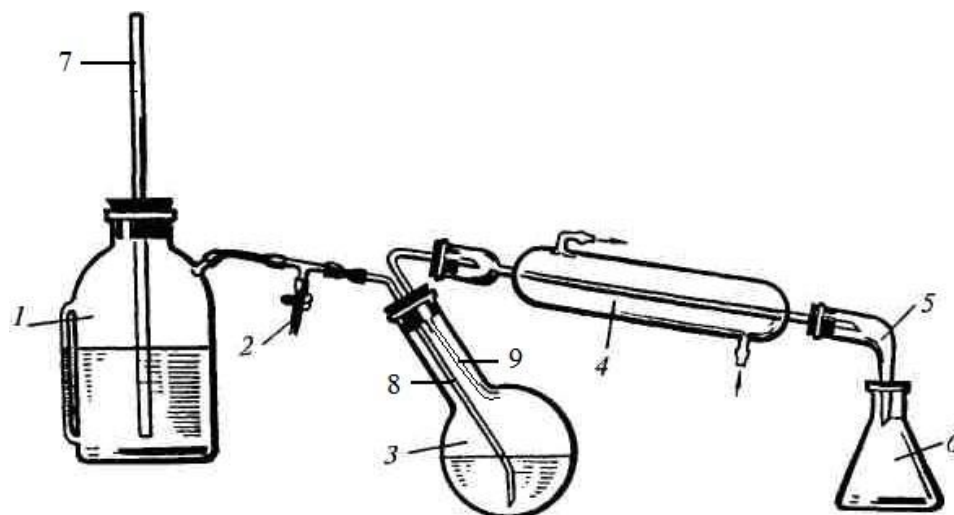


Рис. 39. Прибор для перегонки с водяным паром:

1 — паровик; 2 — тройник с зажимом; 3 — перегонная колба;  
 4 — холодильник; 5 — аллонж; 6 — приёмная колба; 7 — предохранительная трубка; 8 — подводящая трубка; 9 — трубка, отводящая пар

Пар образуется в паровике 1 (вместо него пригодна и колба). Предохранительная трубка 7 служит для выравнивания давления, соединительное звено - для выпуска конденсата. Пар через подводящую трубку 8 входит в перегонную колбу 3, в которой находится разделяемая смесь. Обычно эту колбу также нагревают. Дистиллат поступает в холодильник 4, конденсируется и через аллонж 5 стекает в приёмник 6.

Небольшие количества вещества можно перегонять, не пользуясь паровиком, а добавляя некоторое количество воды непосредственно в перегонную колбу.

**Задание 1.** Провести перегонку с водяным паром природного сырья (лепестки роз, еловые иголки) с целью получения водной вытяжки эфирного масла. Для этого в колбу загружается природное сырьё, заливается водой и осуществляется перегонка с водяным паром.

**Задание 2.** Получить безводную щавелевую кислоту из её смеси с водой, путём азеотропной отгонки воды.

Перегонка смеси двух жидкостей, нерастворимых друг в друге, применяется также для высушивания органических веществ путём так называемой *азеотропной отгонки воды*. С этой целью осушаемое вещество смешивают с органическим растворителем, например, бензолом или четыреххлористым углеродом, и подвергают смесь нагреванию в приборе для перегонки. При этом происходит отгонка воды с паром органического вещества (при температуре, лежащей ниже, чем температура кипения самого низкокипящего компонента смеси, например, бензола или  $\text{CCl}_4$ ). При достаточно большом количестве органического растворителя может быть достигнуто полное обезвоживание осушаемого вещества.



#### 4.1.4.3. Ректификация

Реактивы: очищаемое вещество.

Оборудование: Прибор для фракционной перегонки. Ректификация при атмосферном давлении

Собрать прибор для перегонки смеси как показано на рис. 40.

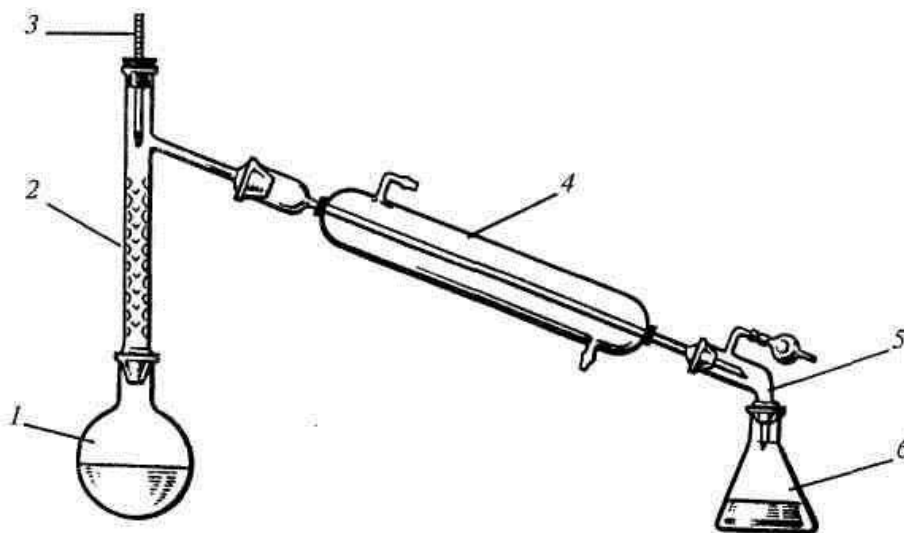


Рис. 40. Прибор для фракционной перегонки:

1 — перегонная колба; 2 — дефлегматор; 3 — термометр;  
4 — холодильник; 5 — аллонж; 6 — приёмная колба

**Задание.** Разделите на компоненты смесь этанола и бутанола путём ректификации при атмосферном давлении. Соберите следующие фракции:  
а) до 82°C («чистый этанол»); б) от 83 до 110°C (промежуточная фракция);  
в) остаток.

Измерьте объем фракции и остатка.

#### 4.1.4.4. Перегонка в вакууме

Реактивы: очищаемое вещество.

Оборудование: Прибор для перегонки при пониженном давлении.

**Задание.** Осуществить перегонку хинолина при пониженном давлении. Т кип. хинолина при атмосферном давлении -237,7°C, а при 17 мм рт. ст. -114°C.

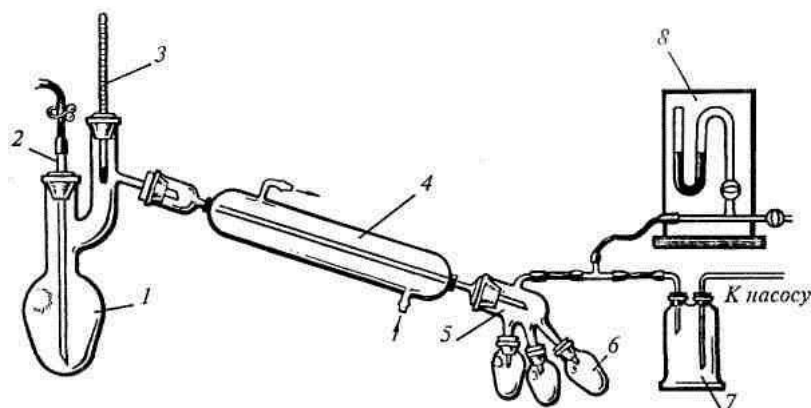


Рис. 41. Прибор для перегонки при пониженном давлении:

- 1 — колба Кляйзена или круглодонная колба с насадкой Кляйзена; 2 — капилляр, соединенный с резиновым шлангом с зажимом; 3 — термометр; 4 — холодильник; 5 — аллонж; 6 — приёмная колба; 7 — предохранительная склянка; 8 — манометр

### Вопросы для коллоквиума:

1. Для чего используют дефлегматор при фракционной перегонке?
2. Что такое азеотропные смеси? Какие существуют методы их разделения?
3. При какой температуре (выше или ниже  $100^{\circ}\text{C}$ ) будет кипеть вода в горах? Ответ поясните.
4. Где остаются примеси при очистке органических соединений методом перегонки?

## 4.1.5. Тонкослойная хроматография (ТСХ)

*Хроматографией* называют целую группу физико-химических методов разделения, основанных на работах Цвета (1903 г.) и Куна (1931 г.). Различают хроматографию в колонках, тонкослойную, на бумаге, газовую. Разделение веществ в этих случаях происходит либо в результате распределения между двумя жидкими фазами (*распределительная хроматография*), либо вследствие различной адсорбируемости вещества каким-либо адсорбентом (*адсорбционная хроматография*).

Хроматография в тонком слое заключается в использовании, например, оксида алюминия в качестве сорбента. В данном случае в разделии играет роль как распределение, так и адсорбция.

Подвижную фазу, в потоке которой перемещается разделяемая смесь, называют *элюентом*, а раствор, выходящий из слоя неподвижной фазы и содержащий растворенные компоненты смеси, - *элюатом*.

В зависимости от того, в каком направлении перемещается *элюент* по пластинке, различают:

- восходящую тонкослойную хроматографию
- нисходящую тонкослойную хроматографию

- горизонтальную тонкослойную хроматографию
- радиальную тонкослойную хроматографию.

### **Восходящая тонкослойная хроматография**

Этот вид хроматографии наиболее распространён и основан на том, что фронт хроматографической системы поднимается по пластинке под действием капиллярных сил, т.е. фронт хроматографической системы движется снизу-вверх. Для этого метода используется наиболее простое оборудование, так как в качестве хроматографической камеры можно использовать любую ёмкость с плоским дном и плотно закрывающейся крышкой, в которую свободно помещается хроматографическая пластинка. Метод восходящей тонкослойной хроматографии имеет ряд своих недостатков. Например, скорость поднятия фронта по пластинке происходит неравномерно, т.е. в нижней части она самая высокая, а по мере поднятия фронта уменьшается. Это связано с тем, что в верхней части камеры насыщенность парами растворителя меньше, поэтому растворитель с хроматографической пластинки испаряется интенсивнее, следовательно, уменьшается его концентрация и скорость движения замедляется. Для устранения этого недостатка по стенкам хроматографической камеры прикрепляют полоски фильтровальной бумаги, по которым поднимающаяся хроматографическая система насыщает парами камеру по всему объёму.

Некоторые хроматографические камеры имеют на дне разделение на две ванночки. Это усовершенствование позволяет не только уменьшить расход хроматографической системы (для получения необходимой высоты хроматографической системы требуется меньший объем) но и использовать дополнительную кювету для растворителя, увеличивающего давления насыщенных паров в камере.

Недостатком также можно считать необходимость следить за фронтом растворителя, так как возможно "убегание" линии фронта растворителя до верхнего края. В таком случае определить действительное значение  $R_f$  уже не представляется возможным.

### **Нисходящая тонкослойная хроматография**

Этот метод хроматографии основан на том, что фронт хроматографической системы опускается по пластинке в основном под действием сил тяжести, т.е. фронт подвижной фазы движется сверху вниз. Для этого метода в верхней части хроматографической камеры крепится кювета с хроматографической системой из которой с помощью фитиля на хроматографическую пластинку поступает растворитель, который стекает и происходит хроматографирование исследуемого образца.

К недостаткам этого метода можно отнести усложнение оборудования. Этот метод используется в основном в бумажной хроматографии.

### **Горизонтальная тонкослойная хроматография**

Этот метод наиболее сложен в аппаратурном оформлении но наиболее удобен. Так, в хроматографической камере пластинка размещается

горизонтально и подача системы происходит на один край пластинки с помощью фитиля. Фронт растворителя движется в противоположную сторону.

Есть ещё один приём, позволяющий предельно упростить камеру. Для этого хроматографическую пластинку на алюминиевой основе слегка изгибают и помещают в камеру. В данном случае система будет поступать с двух сторон одновременно. Для этой цели подходят только пластины с алюминиевой подложкой, так как пластиковая и стеклянная основа "несгибаема", т.е. не сохраняет форму.

К достоинствам этого метода можно отнести то, что в горизонтальной кювете насыщение парами системы происходит гораздо быстрее, скорость движения фронта постоянная. А при хроматографировании с двух сторон, фронт не "убегает".

### Радиальная тонкослойная хроматография

Радиальная тонкослойная хроматография заключается в том, что в центр пластинки наносится исследуемое вещество и туда же подаётся элюент, который движется от центра к краю пластинки.

Распределение компонентов смеси происходит между водой, поглощённой носителем<sup>1</sup>, и перемещающимся через эту неподвижную фазу растворителем (*подвижная фаза*). При этом действует закон Нернста. Компонент смеси, который легче растворяется в воде, перемещается медленнее, чем тот, который легче растворим в подвижной фазе.

Адсорбция заключается в том, что между носителем и компонентами смеси устанавливаются адсорбционные равновесия - для каждого компонента своё, результатом чего является разная скорость перемещения компонентов.

Количественной мерой скорости переноса вещества при использовании определённого адсорбента и растворителя является величина  $R_f$  (*фактор замедления* или *коэффициент подвижности*). Величину  $R_f$  определяют как частное от деления расстояния от пятна до стартовой линии на величину пробега растворителя (линия фронта) от стартовой линии:

$$R_f = \frac{\text{Расстояние от пятна до стартовой линии}}{\text{Расстояние от фронта растворителя до старта}}$$

Величина  $R_f$  всегда меньше единицы, она не зависит от длины хроматограммы, но зависит от природы выбранного растворителя и адсорбента, температуры, концентрации вещества, присутствия примесей. Так при низкой температуре вещества перемещаются медленнее, чем при более высокой. Загрязнения, содержащиеся в смеси используемых растворителей, неомогенность адсорбента, посторонние ионы в анализируемом растворе могут изменять величину  $R_f$ .

<sup>1</sup> Носитель – адсорбент, например окись алюминия, крахмал, целлюлоза, и вода образуют *неподвижную фазу*.

Иногда используют фактор  $R_s$ :

$$R_s = \frac{\text{Расстояние, пройденное веществом от линии до старта}}{\text{Расстояние, пройденное веществом, принятым за стандарт, от линии до старта}}$$

В отличие от  $R_f$  величина  $R_s$  может быть больше или меньше 1.

Значение  $R_f$  определяется тремя основными факторами.

**ПЕРВЫЙ ФАКТОР** - степень сродства хроматографируемого органического соединения к сорбенту, которая возрастает в следующем ряду:

алканы < алкены < простые эфиры < нитросоединения < альдегиды < нитрилы < амиды < спирты < тиофенолы < карбоновые кислоты

По мере увеличения числа функциональных групп энергия адсорбции возрастает ( $R_f$  уменьшается). Наличие внутримолекулярных взаимодействий, например водородных связей, наоборот уменьшает её способность к адсорбции ( $R_f$  увеличивается). Так, *o*-нитрофенолы и *o*-нитроанилины имеют большее значение  $R_f$ , чем *m*- и *n*-изомеры. Плоские молекулы адсорбируются лучше, чем неплоские.

**ВТОРОЙ ФАКТОР** - свойства самого сорбента, которые определяются не только химической природой вещества, но и микроструктурой его активной поверхности. В качестве сорбентов чаще всего используются оксид алюминия, силикагель, гипс с размером гранул 5-50 мкм.

*Оксид алюминия* обладает удельной поверхностью 100- 200 м<sup>2</sup>/г, имеет несколько адсорбционных центров. Одни из них избирательно сорбируют кислоты, другие - основания. При этом для кислот с  $pK_a < 5$  и оснований с  $pK_a > 9$  характерна хемосорбция. Оксид алюминия эффективен также для разделения ациклических углеводов с различным числом двойных и тройных связей.

*Силикагель* ( $SiO_2 \times H_2O$ ), обладает значительно большей сорбционной емкостью, чем оксид алюминия. В ТСХ применяются крупнопористые марки силикагеля с размером пор 10-20 нм и удельной поверхностью 50-500 м<sup>2</sup>/г. Силикагель химически инертен к большинству активных органических соединений, однако благодаря кислым свойствам (pH 3-5) достаточно прочно сорбирует основания с  $pK_a > 9$ .

*Гипс* - сорбент, обладающий небольшой сорбционной емкостью и малой активностью. Используется для хроматографирования полярных соединений, а также соединений, содержащих большое число различных функциональных группировок.

**ТРЕТИЙ ФАКТОР** - природа элюента, вытесняющего адсорбированные на активных центрах молекулы исследуемых веществ. По возрастанию элюирующей способности элюенты могут быть расположены в следующий ряд:

фторзамещенные алканы < н-пентан < н-октан < циклогексан < четыреххлористый углерод < бензол < хлороформ < хлористый метилен < диэтиловый эфир < тетрагидрофуран < ацетон < диоксан < этилацетат < нитрометан < пропанол < этанол < метанол < уксусная кислота < вода

Элюотропный ряд сохраняет этот порядок практически для всех полярных адсорбентов. Для активированного угля и графитовой сажи, которые адсорбируют преимущественно неполярные молекулы, элюотропный ряд имеет обратный порядок - элюирующая способность в этом ряду от воды к бензолу возрастает.

Элюотропный ряд для неполярных адсорбентов:

вода < метанол < этанол < ацетон < диэтиловый эфир < этилацетат < *n*-гексан < бензол

Элюент выбирают таким образом, чтобы значение  $R_f$  исследуемых веществ находилось в пределах 0,2-0,85. При этом приходится учитывать не только свойства элюента, но и свойства сорбента, а также природу подвергаемых исследованию соединений. Например, если вещество обладает слабым сродством к сорбенту (алканы, галогенопроизводные, простые эфиры), то используют слой с возможно большей активностью и применяют растворители с минимальной элюирующей способностью. При хроматографировании аминов, спиртов, фенолов, карбоновых кислот применяют слабоактивные сорбенты и высокоактивные элюенты.

Преимуществами тонкослойной хроматографии по сравнению с другими методами хроматографии являются:

- ◆ высокая селективность;
- ◆ большая чувствительность;
- ◆ незначительная затрата времени;
- ◆ возможность использования агрессивных реактивов для проявления пятен.

## ТЕХНИКА РАБОТЫ

**Приготовление хроматографических пластинок с незакрепленным слоем сорбента** осуществляют непосредственно перед работой. Для этого используют специальный валик (с утолщениями по краям), проводя которым (но не прокатывая) по сорбенту, насыпанному на стеклянную пластинку, получают слой определённой толщины. Такой слой сорбента легко повреждается и может ссыпаться со стекла, что является неудобством в работе.

Пластинки с закреплённым слоем сорбента более удобны в

обращении. В качестве фиксатора сорбента к стеклу (или иной основе) применяют обычно гипс. Приготовленную кашицу сорбента в воде с добавкой около 10% гипса наносят на пластинку и оставляют на горизонтальной поверхности до высыхания. С помощью специальных приборов можно наносить слой заданной толщины. Пластинку активируют путем нагревания при 110-150<sup>0</sup>С в сушильном шкафу.

Существуют готовые пластинки с закреплённым слоем, например пластинки «Sorbfil», «Silufol» и д.р.

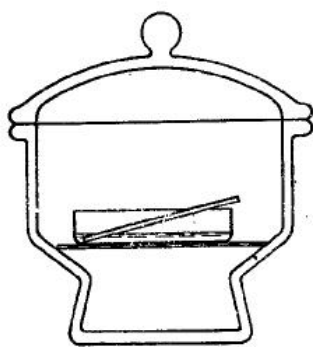


Рис. 42. Хроматограмма, полученная при разделении смеси трёх компонентов методом тонкослойной хроматографии

На рис. 42 показано, как обозначают *стартовую линию* на краях пластинки (подумайте, почему её не следует проводить через всю пластинку?), *четыре стартовых точки* и линию, на которой заканчивают пробег растворителя (*линия финиша*). Стартовые точки должны находиться на расстоянии 6-8 мм от края пластинки и от друг друга.

**Нанесение пробы** – важный этап, обеспечивающий качество хроматограммы. С помощью микропипетки или капилляра на стартовые точки наносят по одной капле 1-3%-ного раствора исследуемых веществ. Диаметр пятен при нанесении не должен быть больше 0,5-0,7 см, так как важными факторами являются количество наносимого вещества и компактность пятна наносимого раствора. В случае слишком большого количества образца адсорбционной ёмкости сорбента может оказаться недостаточно. И вещество, которое не может полностью сорбироваться, будет просто растворяться в элюенте, а не десорбироваться в процессе хроматографирования. В этом случае, как и при нанесении раствора в виде большого пятна, получают слишком вытянутые пятна, а вещества с близкой хроматографической подвижностью могут слиться в одно вытянутое пятно. Минимальное количество нанесённого образца лимитируется порогом чувствительности метода обнаружения пятна на

пластинке. Обычно для анализа достаточно 0,1-20 мкг вещества.



а)

Рис. 43. а) Эксикатор, оборудованный для тонкослойной хроматографии;



б)

б) использование стакана и чашки Петри для тонкослойной хроматографии

**Разделение веществ** осуществляют в хроматографических камерах. Пластинку с нанесёнными образцами высушивают и помещают в камеру (рис. 43), на дно которой слоем в 1 см налит растворитель. Пластинку с закреплённым слоем можно располагать под любым углом наклона, а с незакрепленным слоем - под небольшим углом (15-20°). При помещении пластинки в камеру нанесённые пробы не должны оказаться ниже уровня жидкости.

Под действием капиллярных сил растворитель поднимается по слою и увлекает с собой компоненты нанесённой смеси - каждый с характерной для него скоростью. Для наилучшего проведения хроматографирования в стаканчике, используемом в качестве камеры, несколько раз взбалтывают растворитель, чтобы создать насыщенную парами растворителя атмосферу.

После того, как фронт растворителя доходит до конечной линии, пластинку вынимают и сушат на воздухе или в сушильном шкафу.

**Обнаружение веществ на хроматограммах** осуществляют по пятнам. Если вещество окрашено, то результат хроматографирования может быть виден сразу. Бесцветные пятна обнаруживают с помощью *химических* или *оптических* методов.

Для проявления высушенную от растворителя пластинку с помощью распылителей опрыскивают соответствующими реактивами, дающими окрашенные продукты с анализируемыми веществами. Бесцветные пятна флуоресцирующих веществ можно обнаружить, освещая пластинку УФ-светом. Универсальным проявителем для очень многих веществ служит йод. Для проявления хроматограмму помещают в эксикатор, заполненный парами йода; для этого на дно эксикатора кладут некоторое количество йода. Через 15 минут пластинку вынимают, избытку йода дают испариться на воздухе. На месте органических веществ остаются желто-коричневые



пятна. Некоторые вещества, например углеводы, обугливаются при нагревании до 250-300°C, что так же может быть использовано при их обнаружении.

**Доказательством идентичности** исследуемого вещества заведомому стандарту является совпадение величин  $R_f$ . С этой целью вещество известного строения, называемое свидетелем, хроматографируют одновременно с анализируемым веществом или смесью. Несовпадение величин  $R_f$  анализируемого вещества и свидетеля полностью исключает их тождественность, в то же время совпадение ещё не является полной гарантией идентичности двух веществ. Надёжность идентификации значительно повышается, если одинаковые значения  $R_f$  анализируемого вещества и свидетеля получены при хроматографировании в нескольких различных растворителях.

Путём сравнения значения  $R_f$  со справочными данными достаточно точно доказать идентичность нельзя, так как значение  $R_f$  в заметной степени зависит от условий хроматографирования (природы и качества растворителя и сорбента, температуры и т.д.)

#### Изучение влияния растворителей на величину $R_f$ .

На пластинке размером 25x75 мм отточенным мягким карандашом без нажима проводят осевую линию. Короткими поперечными штрихами на расстоянии 10 мм от начала линии и с интервалом 18 мм отмечают места нанесения проб. С помощью микропипетки с оттянутым концом или калиброванного капилляра в эти точки вносят по 0,005-0,01 мл раствора смеси изучаемых веществ (для освоения метода ТСХ удобно использовать красители – азобензол, *n*-метоксиазобензол), диаметр образующегося пятна не должен превышать 2 мм. Затем на центр каждой нанесённой пробы из пипетки с оттянутым концом непрерывно подают выбранный элюент с такой скоростью, чтобы он впитывался в сорбент без образования на его поверхности слоя жидкости. Помимо индивидуальных растворителей из элюотпропного ряда можно взять их смеси: гексан – хлороформ (1:1), гексан – хлороформ – этилацетат (2:1:1) и др. Измеряют диаметр колец, образованных веществом и фронтом элюента, и вычисляют величину  $R_f$ .

$$R_f = \frac{\text{Диаметр кольца вещества}}{\text{Диаметр фронта элюента}}$$

Наиболее подходящим является элюент, обеспечивающий разделение при значениях  $R_f$  в пределах 0,2-0,8.

Этот метод, получивший название *микроциркуляционного*, широко используется для подбора элюентов в ТСХ и колоночной хроматографии.

### **Вопросы для контроля:**

1. Основной принцип ТСХ. Как происходит разделение веществ в ТСХ. Понятие подвижной и неподвижной фазы.
2. Дать понятие фактора замедления или коэффициента подвижности. Какими факторами определяется его величина?
3. На чем основываются при выборе элюента и сорбента при проведении ТСХ?

## **Практическая часть**

### **4.1.5.1. Обнаружение аскорбиновой кислоты (витамин С) во фруктовых соках.**

Реактивы: сок апельсина (лимона, мандарина, рябины, граната и др.), элюент (этанол – гексан 3:1), 1%-ный раствор аскорбиновой кислоты.

Оборудование: чашки Петри, стаканы, адсорбент Sorbfil, капилляры.

На стартовую линию пластинки наносят пробы отфильтрованного сока апельсина (лимона, мандарина, рябины, граната и др.) и 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты так, чтобы расстояние пятен от боковых краев и между собой было не менее 1 см. Когда пятна подсохнут, пластинку помещают в стакан, на дно которого наливают 2 мл элюента (этанол – гексан 3:1). Чтобы элюент не испарялся с поверхности пластинки, накрывают стакан чашкой Петри. После достижения элюента финишной линии, вынимают пластинку и высушивают её на воздухе. Для обнаружения соединений помещают пластинку в эксикатор с парами иода. Отмечают проявившиеся пятна и определяют значение  $R_f$  аскорбиновой кислоты.

### **4.1.5.2. Обнаружение лимонной кислоты в лимоне.**

Реактивы: сок лимона, раствор лимонной кислоты, элюент (этанол – гексан 3:1).

Оборудование: чашки Петри, стаканы, адсорбент Sorbfil, капилляры.

Аналогично предыдущему опыту на пластинку наносят пробы сока лимона и раствора лимонной кислоты («свидетель»). Выполняют хроматографирование и обнаружение аналогично 4.1.5.1. Определяют значение  $R_f$  лимонной кислоты.

### **4.1.5.3. Обнаружение кофеина в чае и кофе.**

Реактивы: растворы чая, кофе и кофеина, элюент этанол.

Оборудование: чашки Петри, стаканы, адсорбент Sorbfil, капилляры.

На линию старта пластинки наносят капли водного раствора чая, кофе и кофеина («свидетель»). Пластинку помещают в хроматографическую систему с этанолом в качестве элюента. Детектирование кофеина проводят парами иода. Определяют величину  $R_f$  кофеина.

#### **4.1.5.4. Выделение кофеина и качественная реакция на него.**

*Реактивы:* сухой чай, 30%-ный водный раствор пероксида водорода, концентрированный раствор аммиака, 10%-ный раствор соляной кислоты.

*Оборудование:* фарфоровая чашка, воронка, вата, асбестовая сетка, сухоегорючее, предметное стекло.

Кофеин можно получить из листьев чая. Для этого в фарфоровую чашку насыпают около 0,5 - 1 г сухого чая, накрывают её воронкой с заткнутым ватным тампоном отверстием и нагревают на асбестовой сетке около 10 мин. Сначала на внутренней части воронки конденсируются капельки воды, а затем начинает возгоняться кофеин, белые тонкие кристаллы которого осаждаются на холодных стенках воронки. Нагревание прекращают и после полного охлаждения фарфоровой чашки кристаллы кофеина счищают со стенок воронки и растворяют в 1 мл воды.

Для проверки наличия кофеина 1 каплю полученного раствора наносят на предметное стекло, добавляют 1 каплю 30%-ного водного раствора пероксида водорода и 1 каплю 10%-ной соляной кислоты. Смесь осторожно выпаривают досуха над пламенем сухого горючего. Стекло охлаждают и добавляют 1 каплю концентрированного раствора аммиака, а затем стекло вновь нагревают до полного испарения воды. Пурпурно-красный цвет пятна указывает на наличие кофеина.

*В отчёте делают вывод об обнаружении заявленных компонентов в соках, фруктах и чае (кофе).*

#### ***Вопросы коллоквиума:***

1. Какова классификация хроматографических методов исследования.
2. Какие существуют методы для обнаружения веществ на хроматограммах?
3. Чем мешает нанесение слишком большого количества образца на пластинку?
4. Как с помощью ТСХ можно доказать идентичность исследуемого вещества заведомому стандарту?
5. Преимущества тонкослойной хроматографии по сравнению с другими методами хроматографии.

#### **4.1.6. Колоночная хроматография**

Препаративное разделение смеси веществ удобнее всего осуществлять в хроматографических колонках, заполненных неподвижной фазой. Этот приём используется в адсорбционной, распределительной и ионообменной хроматографии. Приводимое ниже описание касается наиболее часто используемого адсорбционного варианта.

Простейшая колонка представляет собой стеклянную трубку с оттянутым концом (верхний конец трубки может быть снабжен шлифом): можно использовать также аналитическую бюретку (рис. 44). Оптимальное отношение высоты колонки к её диаметру составляет 10-15:1. Для колоночной хроматографии используют сорбенты с размером частиц 40-400 мкм. Соотношение количества разделяемой смеси и сорбента должно составлять примерно 1:50-100. Подбор растворителя для элюирования осуществляют предварительно методом ТСХ на том же сорбенте.

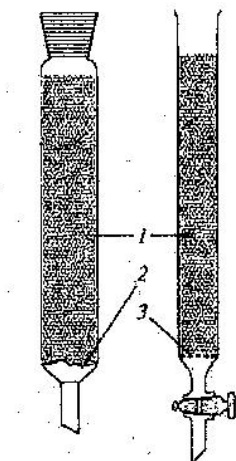


Рис.44. Хроматографические колонки:

- 1- сорбент;
- 2- тампон;
- 3- фильтр

После пропускания раствора, содержащего смесь веществ, через колонку, заполненную адсорбентом, происходит их распределение по высоте. Если вещества окрашены, то можно разрезать колонку и из соответствующего слоя адсорбента экстрагировать отдельное вещество. Иногда можно проявить бесцветные вещества, добавляя определённые реагенты, вызывающие появления окраски.

**Разделение** ведут *фронтальным*, *элюентным* или *вытеснительным* методами. *Фронтальный метод* заключается в постоянном пропускании через колонку раствора, содержащего смесь веществ. По мере продвижения раствора по колонке происходит накопление легко адсорбирующегося вещества в верхней части, а первая порция прошедшего раствора будет содержать только вещество с малой склонностью к адсорбции. Этот метод удобно применять для очистки вещества от небольшого количества примеси. Адсорбент подбирают экспериментально.

*Элюентный метод* заключается в пропускании раствора смеси веществ через колонку, в результате чего происходит их адсорбция, и последующем промывании колонки чистым растворителем (элюентом). При этом происходит разделение веществ по зонам в соответствии с их способностью к адсорбции. После осторожного выталкивания всего слоя адсорбента из колонки его разделяют по границам зон, если они видны, и экстрагируют индивидуальные вещества подходящим растворителем при нагревании. Если зоны не видны, то во многих случаях их можно проявить, подвергая обработке определёнными реагентами или облучая

ультрафиолетовым светом. При невозможности проявления весь слой адсорбента делят на несколько равных частей, из каждой экстрагируют вещество и опять хроматографируют. Иногда промывание проводят последовательно рядом растворителей или их смесей с постепенно повышающейся растворяющей способностью или полярностью, тогда разделение происходит более полно. При применении полярного адсорбента, например, оксида алюминия, растворитель необходимо выбирать в соответствии с так называемым «элюотропным рядом», где они располагаются в порядкевозрастания их полярности:

петролейный эфир < бензин < сероуглерод < четыреххлористый углерод < бензол < хлористый метилен < хлороформ < диэтиловый эфир < этилацетат < ацетон < пропанол < метанол < вода < ледяная уксусная кислота < пиридин

Для нанесения вещества на адсорбент следует брать растворитель, стоящий по возможности ближе к началу ряда, а для проявления и элюирования - повышать полярность путём постепенного примешивания следующего в данном ряду растворителя или полной замены первоначально взятого растворителя следующим. В случае неполярного адсорбента, например активированного угля, выбирать растворители следует в обратном порядке.

При *вытеснительном методе* предварительно адсорбированную смесь веществ промывают в колонке раствором другого вещества, которое адсорбируется легче всех остальных. Это приводит к последовательному вытеснению и разделению остальных веществ в соответствии с их способностью к адсорбции. Так, при вытеснении двух веществ третьим, собирая порции вытекающего из колонки раствора, получают сначала раствор трудно адсорбирующегося вещества, затем смеси обоих веществ с постепенным повышением концентрации второго.

## ТЕХНИКА РАБОТЫ

**Заполнение колонки** сорбентом необходимо проводить тщательно и аккуратно; это - важное условие успешного разделения. Если колонка не снабжена пористым стеклянным фильтром, в сужающуюся часть колонки помещают неплотный тампон изобычной или стеклянной ваты. Заполнение колонки сорбентом осуществляют двумя способами. Тяжёлые сорбенты, например оксид алюминия, постепенно всыпают в колонку, заполненную неполярным растворителем, постукивая по колонке резиновой пробкой. Лёгкие сорбенты (силикагель) вносят в виде суспензии в неполярном растворителе. Растворителю дают вытекать из колонки, при этом сорбент уплотняется. Суспензию добавляют до достижения необходимой высоты столбика сорбента. В обоих способах заполнения необходимо следить, чтобы уровень растворителя не оказался ниже слоя сорбента. В противном случае в сорбенте возникнут трещины или воздушные пузыри.

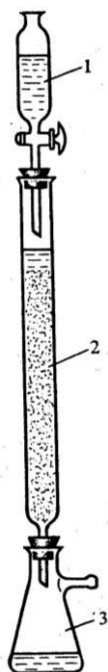


Рис. 45.  
Лабораторная  
хроматографическая  
установка:  
1-капельная воронка;  
2-колонка;  
3-приемник.

**Разделение смеси** веществ осуществляется в колонке (рис. 45), заполненной сорбентом. Смесь, подлежащую разделению, вносят в колонку в виде концентрированного раствора желательно в растворителе менее полярном, чем тот, которым будет производиться элюирование. Как только раствор впитается, начинают подавать выбранный заранее элюент.

Элюент подают в верхнюю часть колонки, и он вытекает самотёком. Регулировать скорость вытекания можно краном, а при его отсутствии скорость потока уменьшают с помощью надетого на носик колонки полиэтиленового шланга меньшего диаметра, который может пережиматься винтовым зажимом. Увеличить скорость потока можно путём повышения давления в колонке. С этой целью верхний конец колонки герметизируют, закрывая его шлифом, который далее присоединяют к сосуду с элюентом, расположенному выше колонки. Давление можно создать и специальными насосами, подающими элюент в герметизированную колонку.

Вытекающий из колонки элюат собирают по фракциям (удобны автоматические коллекторы фракций, отбирающие равные объемы элюата в пробирки). Разделение заканчивают после анализа всех фракций элюата.

**Анализ элюата** в редких случаях хроматографирования смеси окрашенных веществ проводят визуальным путём (так, кстати, поступал автор метода хроматографии М. С. Цвет при разделении экстракта из листьев растений). Обычно же каждую фракцию элюата анализируют методом ТСХ, сравнивая ее с разделяемой смесью.

Более удобным является такой способ, когда элюат сразу из колонки проходит через кювету, где он анализируется (зачастую с регистрацией на самописце) каким-либо физическим методом, например рефрактометрическим, фотометрическим, потенциометрическим.

### **Вопросы для контроля:**

1. Как осуществляют заполнение колонки сорбентом?
2. Как проводят выбор растворителя для хроматографирования?
3. Каким образом можно регулировать скорость потока элюата?

## **Практическая часть**

### **4.1.6.1. Разделение смеси моно- и полинитрофенолов.**

Реактивы: смесь моно- и полинитрофенолов, хлористый метилен, безводный сульфат натрия, оксид алюминия, бензол.

Оборудование: бюретка вместимостью 50 мл, воронка с оттянутым концом, колба.

Часть темной маслянистой массы, полученной при нитровании фенола (4.2.4.2.3) растворяют в 30 мл хлористого метилена. Образовавшийся раствор промывают водой до тех пор, пока промывные воды не будут иметь рН 2,5-3, сушат 1 ч безводным сульфатом натрия и после упаривания до объема 5-6 мл подвергают хроматографированию.

В качестве хроматографической колонки используют бюретку вместимостью 50 мл, которую заполняют оксидом алюминия и хлористым метиленом. После того как хроматографическая колонка будет заполнена и над верхней частью слоя адсорбента остаётся около 0,5 мл хлористого метилена, в колонку через воронку с оттянутым концом наливают сконцентрированный раствор смеси нитросоединений и одновременно открывают кран бюретки. Колбу, в которой находился сконцентрированный раствор нитросоединений, ополаскивают 1-2 мл хлористого метилена и полученный раствор вливают в хроматографическую колонку. После того как раствор впитается в слой сорбента, в колонку подают элюент – хлористый метилен. Вначале наблюдают размывание окрашенной зоны, а затем её разделение на отдельные зоны чистых компонентов. После появления первых жёлтых капель элюата начинают отбирать фракции. Основные фракции элюата, соответствующие зонам чистых компонентов, отбирают отдельно от фракций, соответствующих промежуточным зонам. Всего получают четыре основные фракции: первая содержит *o*-нитрофенол; вторая – *n*-нитрофенол; третья – 2,4-динитрофенол; четвёртая – 2,4,6-тринитрофенол.

Контроль эффективности разделения осуществляют на пластинках Sorbfil, элюент – бензол.

После упаривания основных фракций и высушивания остатков определяют массу каждой фракции, её температуру плавления, другие физико-химические константы.

По аналогичной схеме можно разделять изомерные нитроанилины, полученные при нитровании ацетанилида азотной кислотой в среде уксусной кислоты. Гидролиз ацетильной защиты целесообразно проводить путём кипячения в 25%-ной серной кислоте до полного растворения

исходных соединений с последующей нейтрализацией избытка кислоты 15%-ным раствором NaOH.

Хроматографическую колонку заполняют суспензией оксида алюминия в петролейном эфире, нитроанилины в виде раствора в минимальном объеме хлороформа элюируют смесью хлороформа и петролейного эфира 1:4, 1:2, 1:1. Контроль – визуальный.

**Вопросы коллоквиума:**

1. На чем основан метод колоночной хроматографии?
2. Какие методы разделения компонентов смеси существуют? За счет чего происходит разделение смеси в колонке?

### 4.1.7. Качественный элементный анализ

Принадлежность органических веществ к определенным классам устанавливается *функциональным анализом*, их чистота - хроматографией, строение - всеми существующими физико-химическими методами исследования с учётом способа получения, а в случае необходимости и результатов встречного синтеза.

*Качественный элементный анализ* позволяет определить, из атомов каких элементов построены молекулы органического вещества; количественный элементный анализ устанавливает состав соединения и простейшую формулу.

При выполнении *элементного анализа* органические вещества «минерализуют», т.е. разлагают таким образом, чтобы углерод превратился в CO<sub>2</sub>, водород – в H<sub>2</sub>O, азот – в N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> или цианид - ионы CN<sup>-</sup> и т.п. Дальнейшее определение проводят обычными методами аналитической химии.

В *функциональном анализе* применяются химические, физические и физико-химические методы.

Для качественных проб на функциональные группы выбирают реакции, при которых происходит изменение окраски или разделение фаз (выпадение осадка, выделение газа). Реакций, характерных только для какой-нибудь одной функциональной группы, известно немного, и для того, чтобы установить, к какому классу соединений относится данное вещество, нужно проделать несколько качественных реакций.

**Вопросы для контроля:**

1. Что такое качественный анализ?
2. Какие существуют виды качественного анализа? Кратко опишите, что позволяет определить каждый из них?
3. Какое основное условие при проведении элементного анализа органических веществ?



## Практическая часть

**4.1.7.1. Открытие углерода и водорода сожжением вещества с оксидом меди (II).**

*Реактивы:* порошок оксида меди (II), сахараза, безводный медный купорос, известковая вода.

*Оборудование:* пробирки, пробка с газоотводной трубкой, вата, сухое горючее.

Для проведения эксперимента в пробирку «а» (рис. 46) насыпают чёрного порошка оксида меди (II) на высоту около 10 мм. Добавляют одну лопаточку сахаразы, тщательно перемешивают, энергично встряхивают пробирку.

В верхнюю часть пробирки «а» вводят в виде пробки небольшой комочек ваты. Насыпают на вату тонкий слой белого порошка - безводного медного купороса. Закрывают пробирку «а» пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в вату с  $\text{CuSO}_4$ . Нижний конец трубки помещают в пробирку «б», предварительно наливают в неё около 1-2 мл известковой воды. Конец газоотводной трубки должен быть погружен в известковую воду.



Нагревают пробирку «а» на пламени горелки. Если пробка плотно закрывает пробирку, то через несколько секунд из газоотводной трубки начнут выходить пузырьки газа. Как только известковая вода помутнеет, вследствие выделения белого осадка  $\text{CaCO}_3$ , пробирку «б» убирают. Пробирку «а» продолжают нагревать по всей длине до ваты, пока пары воды не достигнут белого порошка – сульфата меди, находящегося на ватном тампоне, и не вызовут посинения его вследствие образования кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Если кусок ваты слишком большой, то она поглотит выделившиеся пары воды и посинения может не произойти.

### 4.1.7.1. Открытие азота сплавлением вещества с металлическим натрием.

*Реактивы:* мочевины, металлический натрий, этиловый спирт, спиртовой раствор фенолфталеина, раствор  $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и раствора  $\text{HCl}$ .

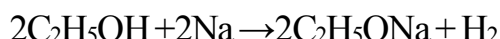
*Оборудование:* сухое горючее, пробирки.

Для открытия азота 5-10 мг испытуемого вещества, например, несколько

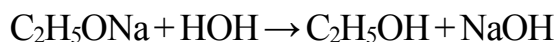
кристаллов мочевины, помещают в сухую пробирку. Прибавляют к мочеvine небольшой кусочек металлического натрия.

Нагревают осторожно смесь в пламени горелки, пробирку вносят и выносят из пламени, не нагревая её постоянно! Когда мочеvина расплавится, следят, чтобы она смешалась с натрием (для успеха опыта необходимо чтобы натрий плавился вместе с веществом, а не отдельно от него - не на стенке пробирки!). При этом иногда наблюдается небольшая вспышка. Нагревают до тех пор, пока не получится однородный сплав.

Когда пробирка остынет, добавляют в неё 5 капель этилового спирта для устранения остатков металлического натрия, который реагирует со спиртом не так бурно, как с водой. При этом происходит образование алкоголята натрия с выделением водорода:



Убедившись, что остаток натрия прореагировал со спиртом (прекращается шипение от выделения пузырьков газа), добавляют в пробирку 5 капель воды и нагревают её на пламени горелки, чтобы все растворилось. При этом цианид натрия переходит в раствор, а алкогольта натрия с водой образует едкую щелочь:

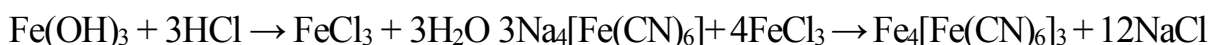


Добавляют в пробирку 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Появление малиново-красного окрашивания показывает, что в растворе образовалась щелочь. После этого внести в пробирку 1 каплю раствора железного купороса  $\text{FeSO}_4$  обычно содержащего примесь сульфата железа (III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . В присутствии щелочи немедленно образуется грязно-зелёный осадок гидроксида железа (II) в смеси с жёлтым осадком гидроксида железа (III).

При наличии в растворе избытка цианида натрия гидроксид железа (II) образует комплексную жёлтую кровяную соль:



Пипеткой наносят в центр фильтровальной бумажки каплю жидкости из пробирки. Как только капля впитается, на неё наносят 1 каплю 2 н раствора  $\text{HCl}$ . После подкисления грязно-зелёный или желтоватый осадок гидроксидов железа (II) и (III) растворяется и при наличии азота немедленно появляется синее пятно образовавшейся берлинской лазури:



#### 4.1.7.2. Открытие серы сплавлением органического вещества с металлическим натрием.

Реактивы: тиомочеvина или сульфаниловая кислота, металлический натрий, этиловый спирт, раствора ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

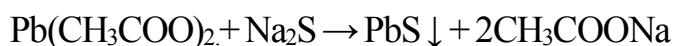
Оборудование: сухое горючее, пробирки.

Для открытия серы испытуемое вещество, например, тиомочеvину или сульфаниловую кислоту, помещают в сухую пробирку. Достаточно взять всего несколько кристаллов вещества (5-10 мг).

Добавляют к веществу кусочек металлического натрия (столбик длиной около 1 мм). Пробирку нагревают, следя за тем, чтобы натрий плавился не отдельно, а вместе со свеществом, иначе, опыт не удастся. Наблюдаемая небольшая вспышка натрия не опасна (см. 4.1.7.2.). При этом органическое вещество (тиомочевина) переходит в неорганическое соединение - сульфид натрия.

Когда пробирка остынет, прибавляют в неё 5 капель этилового спирта для устранения остатков металлического натрия, который со спиртом образует, алкоголят натрия  $C_2H_5ONa$ . После окончания реакции (прекращение выделения пузырьков газа - водорода) добавляют для растворения сплава 5 капель воды и кипятят, чтобы ускорить растворение. Сульфид натрия при этом перейдёт в раствор вместе с гидроксидом натрия, который, однако, не мешает дальнейшей реакции.

Для открытия серы добавляют несколько капель раствора ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ . При этом выпадает тёмно-коричневый осадок сульфида свинца:



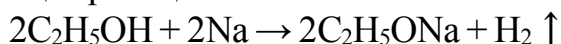
Это качественная реакция на ион двухвалентной серы  $S^{-2}$ .

#### 4.1.7.3. Открытие хлора при действии водорода на органическое вещество.

Реактивы: хлороформ  $CHCl_3$ , этиловый спирт, металлический натрий, концентрированная азотная кислота  $HNO_3$ .

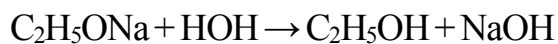
Оборудование: сухое горючее, пробирки.

Помещают в пробирку 1 каплю хлороформа  $CHCl_3$ . Добавляют 5 капель этилового спирта и кусочек металлического натрия (столбик длиной 1 мм). При этом происходит следующая реакция:



Обращают внимание на выделяющийся водород. Его можно зажечь у отверстия пробирки, если предварительно закрыть это отверстие пальцем, чтобы накопить водорода потом поднести отверстие к пламени горелки.

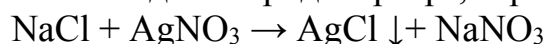
После того, как прекращается выделение водорода, для растворения образующегося белого осадка, нерастворимого в этиловом спирте, добавляют 2-3 капли воды. При этом избыток алкоголята натрия реагирует с водой, образуя щелочь:



В присутствии щелочи нельзя отрывать ион хлора, так как добавление растворяющего осадка хлорида серебра немедленно даёт коричневый осадок оксида серебра, маскирующего осадок хлорида серебра:



Поэтому добавляют к раствору сначала 2-3 капли концентрированной азотной кислоты  $HNO_3$  (в вытяжном шкафу) для нейтрализации щелочи, а затем уже 2 капли 0,1 н раствора  $AgNO_3$ . При наличии хлора немедленно выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в  $HNO_3$ :



Ни в коем случае не следует брать для реакции больше 1 капли

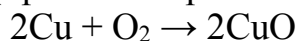
хлороформа, так как это только вредит чувствительности реакции. Остаток не вступившего в реакцию хлороформа ещё до прибавления нитрата серебра даёт с водой прочную эмульсию в виде беловатой мутной жидкости, которая будет маскировать появление белой мути от хлорида серебра.

#### 4.1.7.4. Открытие хлора по зелёной окраске пламени (проба Бейльштейна)

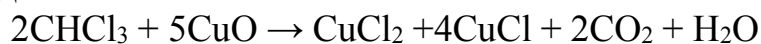
*Реактивы:* хлороформ  $\text{CHCl}_3$ .

*Оборудование:* сухое горючее, медная проволока.

Берут медную проволоку длиной около 10 см, загнутую на конце петлей и вставленную другим концом в небольшую корковую пробку. Держа за пробку, прокаливают петлю в пламени горелки до исчезновения посторонней окраски пламени (признак загрязнения медной петли).



Остывшую петлю, покрывшуюся чёрным налётом оксида меди (II), опускают в пробирку, на дно которой помещают испытуемое вещество, например хлороформ. Смоченную веществом петлю вновь вносят в пламя горелки. Немедленно появляется характерная ярко-зелёная окраска пламени вследствие образования летучего соединения меди с хлором. Подобную же окраску пламени дают, помимо хлористых и другие галогенсодержащие органические соединения.



Для очистки проволоку можно смочить соляной кислотой и прокалить.

*В отчёте пишут уравнения соответствующих реакций и делают вывод о наличии анализируемых элементов в веществах.*

#### **Вопросы коллоквиума:**

1. В какие неорганические соединения переводят углерод-, водород-, азот-, серо- и хлорсодержащие органические соединения для качественного определения соответствующих элементов? Почему именно в эти неорганические соединения?
2. Для чего при открытии таких элементов, как азот, сера, хлор, добавляют этиловый спирт и воду?
3. В чем смысл пробы Бейльштейна?

#### 4.1.8. Качественные реакции различных классов органических соединений

**Углеводороды.** Известны некоторые качественные реакции, позволяющие отличить одни группы углеводородов от других. Так, например, если вещество обесцвечивает бром и восстанавливает перманганат калия, то оно ненасыщено. Для того, чтобы отличить

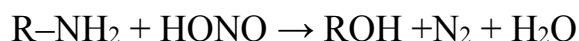
*ароматические углеводороды* от *алифатических*, можно использовать цветную реакцию ароматических углеводородов с хлороформом в присутствии  $AlCl_3$ . Для этого к 1 капле хлороформа прибавляют 2-3 капли бензола и на стенки пробирки наносят несколько кристаллов  $AlCl_3$ . Обращают внимание на окраску порошка на стенке пробирки и на цвет раствора. По цвету раствора можно идентифицировать некоторые ароматические соединения. Например, в реакции с бензолом возникает красно-оранжевая окраска, с дифенилом – пурпурная, с нафталином – синяя, с антраценом – зелёная.

**Спирты.** Чтобы различить *первичные* и *вторичные спирты*, можно воспользоваться окислением их хромовой смесью. *Первичные спирты* превращаются при этом в альдегиды, *вторичные* в кетоны. Если полученный дистиллат восстанавливает раствор Фелинга, то карбонильное соединение представляет собой альдегид и спирт был первичный, если же дистиллат не восстанавливает раствор Фелинга, то карбонильное соединение является кетоном и спирт был вторичный.

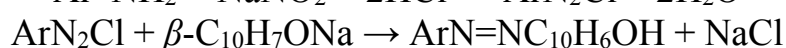
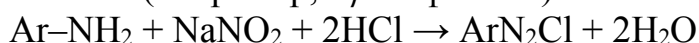
**Альдегиды и кетоны** в различных реакциях замещения и присоединения ведут себя почти одинаково. В некоторых случаях существует, однако, различие в скорости протекания реакций, чем и пользуются для того, чтобы различать альдегиды и кетоны, альдегиды жирного ряда и ароматические и т.д.

В анализе **сложных эфиров** используется их способность к гидролизу и замещению алкоксильной группы другими остатками.

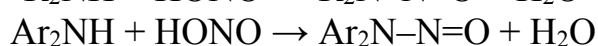
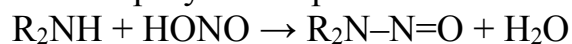
**Амины.** *Первичные алифатические амины* при действии азотистой кислоты выделяют азот:



*Ароматические амины* превращаются в диазосоединения, которые дают азокрасители (например, с  $\beta$ -нафтолом):

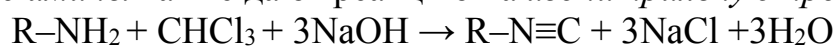


*Вторичные амины*, как *алифатические*, так и *ароматические*, при действии азотистой кислоты образуют нитрозамины:



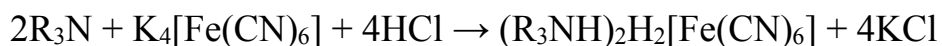
Для обнаружения *анилина* используют его реакцию с лигнином, 0,5 н  $K_2Cr_2O_7$  или с насыщенным раствором хлорной извести  $CaOCl_2$ .

*Первичные амины* также дают реакцию на *изонитрильную пробу*:



Появление характерного неприятного запаха свидетельствует об образовании изонитрила.

*Алифатические* и *ароматические третичные амины* не реагируют с азотистой кислотой. Для *третичных аминов* всех типов характерна реакция с комплексными солями, в частности с гексацианоферратом (II) калия (железисто-синеродистый калий):



Кислый гексацианоферрат (II) алкил- или ариламмония выпадает в осадок.

**Вопросы для контроля:**

1. Что такое качественная реакция?
2. Каким требованиям должна удовлетворять качественная реакция?
3. Как можно отличить ароматические углеводороды от алифатических?

## Практическая часть

### 4.1.8.1. Алифатические углеводороды

Реактивы: ацетат натрия, натронная известь, этиловый спирт, серная кислота, песок, карбид кальция, бромная вода, раствор перманганата калия, аммиачный раствор оксида меди (I).

Оборудование: пробирка с газоотводной трубкой, штатив, лапка штатива, горелка.

А) В пробирку с газоотводной трубкой помещают смесь, состоящую из одной части обезвоженного тонкоизмельченного ацетата натрия и двух частей натронной извести (NaOH и CaO). Общий объем смеси - около 1/3 по высоте пробирки. Закрепляют пробирку в штативе в горизонтальном положении, нагревают её в пламени горелки. Выделяющийся газ пропускают через растворы бромной воды, перманганата калия и аммиачного раствора оксида меди (I).

Б) В пробирку с газоотводной трубкой помещают 1 мл этилового спирта, 3 мл серной кислоты и добавляют немного «кипелок» для равномерного кипения (песок). Нагревают пробирку в пламени горелки. Выделяющийся газ пропускают через растворы бромной воды, перманганата калия и аммиачного раствора оксида меди (I).

В) В сухую пробирку помещают кусочек карбида кальция и приливают воду, быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и выделяющийся газ пропускают через растворы бромной воды, перманганата калия и аммиачного раствора оксида меди (I).

*Изменяется ли окраска растворов? Почему?*

### 4.1.8.2. Спирты

Реактивы: пропиловый спирт, изопропиловый спирт, раствор Бекмана, раствор 2,4-динитрофенилгидразина, раствор Фелинга.

Оборудование: круглодонные колбы, обратный холодильник, колбы на 100 мл.

Студенту выдаётся пропиловый или изопропиловый спирты в пронумерованных пробирках. Задача студента определить в какой пробирке какой спирт находится. Для этого в течение 5 мин кипятят с обратным холодильником 1 мл спирта с 10 мл раствора Бекмана. Реакционную смесь

перегоняют, собирая несколько миллилитров дистиллата в приёмник с раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Выпадение осадка указывает на то, что окисление прошло и образовалось карбонильное соединение. Другую часть дистиллата собирают в приёмник с раствором Фелинга. Выделение красного или жёлтого осадка при нагревании свидетельствует о том, что образовавшееся карбонильное соединение является альдегидом.

#### 4.1.8.3. Фенолы и нафтолы

*Реактивы:* фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирагаллол,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы, универсальная индикаторная бумага, 10%-ный раствор  $\text{FeCl}_3$ .

*Оборудование:* пробирки, пипетки.

Студенту выдается набор веществ: фенола, пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирагаллола,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтола. Задача студента идентифицировать вещества, используя качественную реакцию водных растворов фенолов и нафтолов с хлоридом железа (III), а так же с едким натром и нитратом серебра. Реакции с едким натром и нитратом серебра проводят следующим образом: на фильтровальную бумагу капают по 1 капле исследуемых растворов и в центр каждого пятна наносят по 1 капле 2н NaOH или по 1 капле нитрата серебра. По окраске растворов идентифицируют вещества, используя таблицу 7. Так же обращают внимание на скорость восстановления серебра различными фенолами.

Таблица 7

Название фенола	Окрашивание водных растворов хлорным железом	Окрашивание водных растворов едким натром	Окрашивание водных растворов нитратом серебра
фенол	темное (чёрное)	-	-
пирокатехин	зелёное	зелёное (сразу же), которое со временем переходит в жёлтое (образование <i>o</i> -хинона)	коричневое (быстро)
резорцин	фиолетовое	слабо выраженное кольцо коричневого цвета (только через некоторое время)	побурение раствора (очень слабо и медленно)

гидрохинон	зелёное, очень быстро переходящее в жёлтое (окисление гидрохинона в хинон)	жёлтое с зелёной каёмкой по периферии (постепенно)	коричневое (быстро)
пирогаллол	красное	тёмно-коричневое(сразу же)	коричневое, на поверхности плёнка металлического серебра (быстрее всего)
$\alpha$ -нафтол	бело-сиреневый	-	-
$\beta$ -нафтол	жёлтый	-	-

#### 4.1.8.4. Карбонильные соединения

*Реактивы:* кетон (ацетон), альдегид (глюкоза, *пара*-диметиламинобензальдегид, салициловый альдегид, коричный альдегид), фенилгидразин, гидросульфит натрия, реактив Фелинга.

*Оборудование:* пробирки, пипетки.

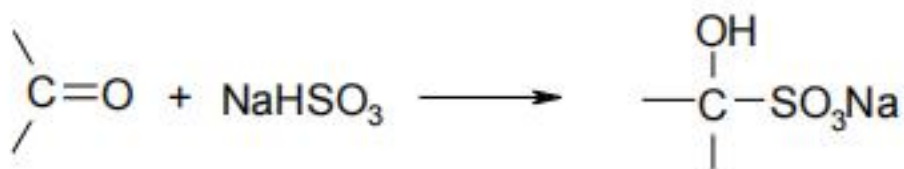
Студенту выдаётся набор растворов, среди которых имеются карбонильные соединения (например, ацетон) и соединения, не содержащие карбонильную группу. Задача студента провести качественные реакции на карбонильную группу и определить, в какой пробирке находится кетон.

**А) Реакция с фенилгидразином.** К пробам исследуемых растворов наливают по 1 мл фенилгидразина. Осадок фенилгидразона выпадает только в случае карбонильного соединения:



**Б) Реакция с гидросульфитом натрия.** К пробам исследуемых растворов наливают по 1 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия и взбалтывают. В случае карбонильного соединения вскоре появляются бесцветные кристаллы гидросульфитного производного.





**В) Реакция с реактивом Фелинга.** К пробам исследуемых растворов приливают по 1 мл реактива Фелинга. Верхнюю часть содержимого пробирки нагревают в пламени горелки до начала кипения и наблюдают. Появление жёлтого или красного осадка оксида меди (I) свидетельствует о наличии альдегидной группы.

#### 4.1.8.5. Качественная реакция на сложные эфиры

*Реактивы:* этиловый (метиловый) эфир монохлоруксусной кислоты, метиловый эфир коричной кислоты, гидроксилламин, раствор  $\text{FeCl}_3$ , насыщенный спиртовой раствор едкого кали, раствор соляной кислоты

*Оборудование:* пробирки, пипетки.

В пробирке нагревают 2-3 капли сложного эфира с 2 каплями насыщенного раствора солянокислого гидроксилламина в метиловом спирте и оставляют **стоять** на 1 мин. Затем добавляют 1 каплю насыщенного спиртового раствора едкого кали и осторожно нагревают до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляют 3-5 каплями соляной кислоты и добавляют 1 каплю раствора  $\text{FeCl}_3$ . В зависимости от природы сложного эфира и его количества возникает розовая, красная или фиолетовая окраска.

#### 4.1.8.6. Амины

*Реактивы:* первичный амин (анилин, раствор сульфаниловой кислоты в  $\text{NaOH}$ ), третичный амин (пиридин, хинолин, диметиланилин), газетная бумага,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , хлорная известь ( $\text{CaOCl}_2$ ),  $\beta$ -нафтол, гексацианоферрат (II) калия,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$ .

*Оборудование:* пробирки, пипетки, предметные стекла.

Студенту выдаётся набор двух растворов: первичный и третичный амин. Задача студента провести цветные реакции на анилин, реакцию с гексацианоферратом (II) калия и с азотистой кислотой, а так же изонитрильную пробу и установить, в какой пробирке какой амин находится.

**А) Цветная реакция на анилин с лигнином.** Каплю исследуемых растворов помещают на кусочек газетной бумаги, которая всегда содержит много лигнина. В случае анилина немедленно появляется жёлто-оранжевое пятно. При нанесении раствора, содержащего анилин, на образец другой бумаги окраска пятна меняется. Это зависит от того, что, чем лучше сорт бумаги, тем меньше в ней древесной массы и тем слабее окраска пятна. На фильтровальной бумаге или на ватмане, которые представляют собой чистую клетчатку и не содержат лигнина, окрашивания не возникает.

**Б) Цветная реакция на анилин с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .** По капле исследуемых растворов помещают на предметное стекло и добавляют каплю 0,5 н

$K_2Cr_2O_7$  и каплю  $H_2SO_4$ . В случае анилина (вследствие его окисления) появляется темно-синее окрашивание.

**В) Цветная реакция на анилин с хлорной известью ( $CaOCl_2$ ).** По капле исследуемых растворов помещают на предметное стекло и добавляют каплю хлорной извести ( $CaOCl_2$ ). В случае анилина появляется тёмно-фиолетовое окрашивание, переходящее в тёмно-синее.

**Г) Реакция с азотистой кислотой.** К небольшой пробе исследуемых растворов добавляют несколько кристаллов  $NaNO_2$  и 0,5 мл  $HCl$ . В случае ароматического первичного амина при дальнейшем добавлении  $\beta$ -нафтола образуются азокрасители.

**Д) Реакция с гексацианоферратом (II) калия.** К 2 каплям исследуемых растворов добавляют 2 мл воды и взбалтывают. К полученным смесям добавляют по 1-2 мл концентрированного раствора гексацианоферрата (II) калия. В случае третичного амина при подкислении соляной кислотой выпадает осадок гексацианоферрата (II) ариламмония.

**Е) Изонитрильная проба.** К пробам исследуемых растворов добавляют по 0,5 мл  $CHCl_3$  и 0,5 мл  $NaOH$ . Только в случае первичного амина появляется характерный неприятный запах изонитрила.

*В отчёте пишут наблюдения, уравнения всех проделанных реакций и называют полученные вещества. Делают вывод о сходстве и различии свойств алифатических углеводов. Описывают принцип, который использовался при идентификации веществ.*

**Вопросы коллоквиума:**

1. Как можно различить альдегиды и кетоны?
2. Как можно отличить ароматические карбонильные соединения от алифатических?
3. С помощью каких реакций можно отличить первичные, вторичные и третичные амины?

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

1. Гинзбург О.Ф., Завгородний В.С., Зубрицкий Л.М., Павлова Л.А., Ралль К.Б., Севбо Д.П., Стадничук М.Д. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений. - М.: Высшая школа, 1989.
2. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии. Органический синтез. – М.: Высшая школа, 1991.
3. Голодников Г.В., Мандельштам Т.В. Практикум по органическому синтезу. – Л.: изд-во Ленинградского университета, 1976.
4. Грандберг И.И. Органическая химия. –М.: Дрофа, 2002.
5. Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии. -М.: Академия, 2000.
6. Д.Г. Ким, Е.А. Вершинина, А.В.Рыбакова, Т.В.Фролова. Лабораторные работы по органической химии: учебное пособие. - Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010.- 230 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	3
1.1. Техника безопасности	3
1.2. Правила оформления, ведения рабочего (лабораторного) журнала и составление отчёта	14
2. ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА	15
2.1. Перечень и краткое описание лабораторной посуды	15
2.2. Правила сборки установок для выполнения органических синтезов	22
3. ОСНОВНЫЕ ПРИЁМЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ	23
3.1. Перемешивание	23
3.2. Нагревание и охлаждение	25
3.3. Центрифугирование	28
3.4. Высушивание	29
3.5. Концентрирование растворов	32
4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	34
4.1. Изучение состава органических соединений, их очистка, разделение и определение физических констант	34
4.1.1. Определение физических констант органических соединений	34
4.1.2. Разделение и очистка твёрдых органических соединений	43
4.1.3. Экстракция	50
4.1.4. Разделение жидких смесей и очистка жидкостей	53
4.1.5. Тонкослойная хроматография	63
4.1.6. Колоночная хроматография	72
4.1.7. Качественный элементный анализ	77
4.1.8. Качественные реакции различных классов органических соединений	81
Список использованных литератур	89