

**ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ**

Р. В. Опарин, Т. В. Михалина

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ



 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

Р. В. Опарин, Т. В. Михалина

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2020

УДК 66.091(075.32)
ББК 35.61я723
О60

Авторы:

Опарин Роман Владимирович — кандидат педагогических наук, доцент, преподаватель Новосибирского химико-технологического колледжа имени Д. И. Менделеева;

Михалина Татьяна Васильевна — кандидат химических наук, преподаватель Новосибирского химико-технологического колледжа имени Д. И. Менделеева.

Рецензенты:

Качалова Г. С. — кандидат педагогических наук, доцент, профессор кафедры химии Института естественных и социально-экономических наук Новосибирского государственного педагогического университета;

Гузенок И. В. — кандидат технических наук, преподаватель Новосибирского химико-технологического колледжа имени Д. И. Менделеева.

Опарин, Р. В.

О60 Органический синтез : учебное пособие для среднего профессионального образования / Р. В. Опарин, Т. В. Михалина. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 119 с. — (Профессиональное образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-13698-2

Учебно-методическое пособие составлено на основе опыта проведения практикума по органическому синтезу в Новосибирском химико-технологическом колледже имени Д. И. Менделеева. Приводятся основные методы выделения, очистки и идентификации органических веществ. Описанию практических работ в каждой главе предшествует общая часть, знакомящая с современными представлениями о механизме рассматриваемых реакций и дающая характеристику основных синтетических методов. Содержит описание восьми лабораторных работ, контрольные вопросы и практические рекомендации при проведении работ. Пособие позволит студентам получить практические навыки при сборке установок для проведения органического синтеза, а также привить культуру работы с химическими веществами.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Учебное пособие предназначено для студентов химических специальностей среднего профессионального образования.

УДК 66.091(075.32)
ББК 35.61я723

ISBN 978-5-534-13698-2

© Опарин Р. В., Михалина Т. В., 2020
© ООО «Издательство Юрайт», 2020

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Правила проведения работ в процессе практикума по органическому синтезу	8
1.1. Общие правила поведения в лаборатории	8
1.2. Правила охраны труда.....	11
1.3. Правила противопожарной безопасности	13
1.4. Меры первой помощи при несчастных случаях	14
<i>Контрольные вопросы</i>	15
Глава 2. Приборы и оборудование, используемые при проведении органических синтезов, разделении и очистке веществ	17
2.1. Химическая посуда.....	17
2.2. Правила сборки приборов из стеклянной посуды и работы с ними.....	20
2.3. Некоторые требования к оборудованию и правила работы с ним.....	22
2.4. Выбор прибора для проведения химической реакции	26
<i>Контрольные вопросы</i>	31
Глава 3. Основные лабораторные операции, применяемые в органическом синтезе	32
3.1. Взвешивание	32
3.2. Перемешивание	32
3.3. Нагревание и охлаждение	34
3.4. Фильтрация.....	38
<i>Контрольные вопросы</i>	40
Глава 4. Определение индивидуальности и оценка чистоты органических веществ	41
4.1. Температура плавления.....	41
4.2. Определение температуры плавления в капилляре.....	42
Работа 1. Определение температуры плавления	45
4.3. Температура кипения.....	45

Работа 2. Определение температуры кипения по методу А. Сиволобова	48
4.4. Показатель преломления света.....	48
Работа 3. Определение показателя преломления.....	49
<i>Контрольные вопросы</i>	49
Глава 5. Методы разделения и очистки веществ	51
5.1. Перекристаллизация	51
Работа 4. Перекристаллизация бензойной кислоты	54
5.2. Перегонка	55
Работа 5. Разделение смеси двух жидкостей перегонкой.....	60
Работа 6. Очистка хинолина вакуумной перегонкой.....	63
Работа 7. Очистка вещества перегонкой с водяным паром	65
5.3. Возгонка (сублимация)	66
Работа 8. Очистка вещества возгонкой	67
5.4. Экстракция	67
Работа 9. Экстракционное выделение 1-аминоантрахинона	69
5.5. Колоночная хроматография	70
Работа 10. Хроматографическое разделение смеси кристаллического фиолетового и малахитового зеленого	72
5.6. Разделение смеси веществ	73
Работа 11. Разделение смеси веществ кислого, основного и нейтрального характера	73
<i>Контрольные вопросы</i>	74
Глава 6. Синтезы органических веществ	75
6.1. Реакции галогенирования	75
Работа 12. Синтез бромэтана	76
<i>Контрольные вопросы</i>	78
Работа 13. Синтез 1-бромбутана	79
Сборка приборов	80
<i>Контрольные вопросы</i>	82
6.2. Реакции окисления	82
Работа 14. Синтез ацетона	83
<i>Контрольные вопросы</i>	85
Работа 15. Синтез бензойной кислоты	86
<i>Контрольные вопросы</i>	89
6.3. Реакции ацилирования	89
Работа 16. Синтез уксусноэтилового эфира (этилацетата)	91
<i>Контрольные вопросы</i>	94

Работа 17. Синтез уксусноизоамилового эфира (изоамилацетата)	94
<i>Контрольные вопросы</i>	97
6.4. Реакции сульфирования.....	97
Работа 18. Получение натриевой соли пара-толуолсульфокислоты	99
<i>Контрольные вопросы</i>	101
6.5. Реакции диазотирования и азосочетания	101
Работа 19. Синтез β -нафтолоранжа.....	104
<i>Контрольные вопросы</i>	106
Тезаурус	108
Рекомендуемая литература	119

Введение

Посвящается светлой памяти доктора химических наук, профессора Александра Евгеньевича Просенко, известного в России и за рубежом специалиста в области химии фенольных соединений, высококвалифицированного преподавателя, талантливого ученого, основателя и бессменного руководителя НИИ химии антиоксидантов при Новосибирском государственном педагогическом университете.

Важнейшим видом учебной деятельности в курсе органической химии является практикум по органическому синтезу.

В результате прохождения практикума студент должен:

знать

- химические свойства основных классов органических соединений;
- методы получения органических соединений во взаимосвязи с механизмом реакций;
- особенности протекания химического процесса и механизма химической реакции в зависимости от условий;
- условия протекания возможных побочных реакций и меры их предотвращения;

уметь

- использовать современные методики при получении различных химических препаратов;
- выполнять химический эксперимент, собирать установки для синтеза органических веществ;
- обрабатывать и анализировать результаты лабораторных исследований;

владеть

- техникой лабораторного эксперимента, правилами выполнения лабораторного практикума с соблюдением требований охраны труда;

- важнейшими приемами работы (фракционной перегонкой, экстракцией, перекристаллизацией, определением температуры плавления и др.);
- методами очистки полученных веществ и определения их физических констант.

Дисциплина «Органический синтез» входит в профессиональный цикл. Для освоения дисциплины студенты используют знания, умения и виды деятельности, сформированные в процессе изучения учебных курсов и дисциплин в предыдущих семестрах, а также в ходе освоения дисциплин «Общая и неорганическая химия», «Органическая химия». Курс органического синтеза закрепляет и углубляет знания по систематическому курсу органической химии, расширяет и углубляет знания, полученные в процессе изучения базовых курсов химии, а также является основой для изучения таких областей знаний, как физико-химические методы исследования, прикладная химия, химическая технология и других видов практической деятельности.

Глава 1

ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ В ПРОЦЕССЕ ПРАКТИКУМА ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

1.1. Общие правила поведения в лаборатории

Прежде чем приступить к практической работе, необходимо ознакомиться с лабораторным оборудованием, методикой проведения основных лабораторных операций, правилами охраны труда.

Химия, как и любая экспериментальная наука, предъявляет к себе определенные требования. Поскольку безопасная работа в химической лаборатории и для себя, и для окружающих является основой проведения и успеха эксперимента, необходимо строго соблюдать правила организации работы и техники безопасности.

Наиболее вероятными источниками несчастных случаев являются неумелое обращение с химическими веществами (отравление, химические ожоги, пожары, взрывы, аллергии), лабораторными приборами (поражение электрическим током, термические ожоги и травмы), а также со стеклянными приборами и посудой (порезы и т. д.). Только хорошая организация и охрана труда, строгое соблюдение правил работы и мер безопасности, соблюдение трудовой и учебной дисциплины позволяют полностью исключить возможность несчастных случаев и аварий в лабораториях.

Допуск в лабораторию к занятиям студентов разрешается только после знакомства с инструкцией по технике безопасности, вводного инструктажа и сдачи зачета преподавателю, ведущему занятие в группе. Факт сдачи зачета фиксируется

в специальном журнале под личную подпись прошедших инструктаж.

Студенты, грубо нарушившие правила работы и техники безопасности в лаборатории, отстраняются преподавателем, лаборантом, обслуживающим занятия, или проверяющим от выполнения лабораторных работ до повторной сдачи зачета по технике безопасности.

Ответственность за хранение реактивов, приборов, оборудования и материалов, правила их выдачи возлагаются на лаборанта лаборатории.

Каждый работающий должен знать, где в лаборатории находятся аптечка для оказания первой медицинской помощи, индивидуальные средства защиты (маска, перчатки, противогаз, резиновые калоши, фартук), средства пожаротушения (ящик с песком, огнестойкое одеяло, огнетушитель), средства для оказания первой медицинской помощи (аптечка, растворы гидрокарбоната натрия (3 %), перманганата калия (1 %), уксусной кислоты (1 %)).

В конце занятий все студенты обязаны навести порядок на своем рабочем месте: внимательно осмотреть и проверить выключение электроэнергии, воды, приборов и аппаратов, убрать мусор, вымыть стеклянную посуду, сдать реактивы лаборанту. После этого сдать рабочее место дежурным по лаборатории, которые в свою очередь сдают лаборатории лаборанту.

Каждому студенту, работающему в лаборатории, предоставляется место, которое он должен содержать в порядке и чистоте. При выполнении работы не следует загромождать рабочее место лишними предметами.

При выполнении лабораторных работ необходимо **строго соблюдать** следующие правила.

1. Перед занятиями студенту необходимо заранее ознакомиться с ходом проведения опытов по учебному пособию, отчетливо уяснить цели и задачи работы, обдумывая каждое действие. Приступать к выполнению опытов можно только после того, как студент сдаст предварительный отчет (название, краткое описание хода опыта, реакции) и пройдет собеседование. Допуск к работе в виде росписи ведущего преподавателя отмечается в рабочем журнале студента (приложение 1).

2. Работающий должен знать основные свойства используемых и получаемых веществ, их действие на организм, правила

работы с ними и на основе этого принять все меры для безопасности проведения работ.

3. Запрещено проводить опыты в грязной посуде, а также пользоваться для проведения опытов веществами из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.

4. Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку. Сухие соли набирают чистым шпателем или ложечкой.

5. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.

6. Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.

7. После опытов остатки металлов в раковину не выбрасывают, а собирают в банку. Дорогостоящие реактивы (например остатки солей серебра) собирают в специально отведенную посуду. Нельзя выливать в раковину остатки растворителей, горючих веществ, реакционные смеси растворы кислот, щелочей и других вредных веществ. Они должны собираться в специальную посуду («слив органики»).

8. Запрещено засорять раковины и сливы в шкафах песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, что приводит к выходу канализации из строя. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.

9. При выполнении работ следует бережно расходовать реактивы, электричество и воду. Нельзя оставлять без надобности включенные электроприборы и горящие спиртовки. По окончании работ нужно немедленно отключить электроприборы и погасить спиртовки.

10. Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного опыта требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Опыт следует выполнять тщательно, аккуратно и без спешки.

11. Студентам **категорически запрещается** без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, или изменять порядок проведения опыта. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся внешне простым, опыт может оказаться при необдуманном выполнении опасным.

12. Если работа не может быть закончена в течение одного занятия, то необходимо заранее обсудить с преподавателем,

на каком этапе работа должна быть прервана и когда можно будет ее закончить.

13. Перед уходом из лаборатории рекомендуется тщательно вымыть руки.

1.2. Правила охраны труда

1. В лаборатории категорически запрещается работать одному, так как даже небольшая незамеченная неисправность в оборудовании или ошибка в выполнении эксперимента может привести к тяжелым последствиям.

2. Избегайте лишних движений и разговоров в лаборатории.

3. Избегайте непосредственных контактов кожи, глаз и дыхательных путей с химикатами. На занятиях постоянно носите лабораторный халат. Кроме того, если у вас длинные волосы, их следует аккуратно прибрать, чтобы они не могли соприкасаться с нагревательными приборами, реактивами и т. д.

4. Все работы с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, концентрированными растворами кислот, щелочей, а также упаривание их растворов следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18—20 см от его рабочей поверхности.

5. Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (щелочей, извести, йода и др.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т. п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками. Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно вливают кислоту в воду.

6. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся жидкости, вещества (эфир, бензины, спирты, ацетон и т. д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.

7. Обращение со спиртовкой. Перед использованием спиртовка должна быть заправлена этанолом (не более 2/3 объема спиртовки), диск плотно прикрывает отверстие резервуара спиртовки, фитиль в трубке должен входить не слишком плотно, но и не выпадать из трубки. Неиспользуемая спиртовка

должна быть закрыта колпачком. Спиртовку зажигают только от горячей спички или лучинки. Нельзя зажигать ее от другой спиртовки или от зажигалки. Никогда не следует дуть на горящую спиртовку. Тушат ее, накрыв колпачком. Регулировка пламени производится выдвиганием (увеличение пламени) или убираанием фитиля (уменьшение пламени). Нагревание на спиртовке производят следующим образом: сначала прогревают пробирку с содержимым в течение 15—20 с, затем приступают непосредственно к нагреванию содержимого пробирки. При нагревании нельзя прикасаться дном пробирки к фитилю. На спиртовке можно нагревать только посуду из тонкого (химического) стекла.

8. Пробирки при нагревании закрепляют либо в штативной лапке, либо в пробиркодержателе ближе к отверстию. Отверстие пробирки необходимо направлять от себя и окружающих во избежание выброса веществ из пробирки.

9. Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно направить рукой струю воздуха от отверстия сосуда к себе и сделать носом легкий вдох.

10. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или трубки любые вещества. Для этого следует пользоваться сифоном или резиновой грушей.

11. Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. При этом нельзя зажимать стеклянные изделия в лапке штативов без соответствующей мягкой прокладки. Особенно осторожно обращайтесь с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

12. Нельзя нагревать закупоренными любые аппараты и сосуды кроме тех, которые специально для этого предназначены. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде (она может лопнуть).

13. При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду. При использовании пробиркодержателя необходимо зажимать пробирку ближе к открытому концу. Нельзя также наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить.

14. В лаборатории запрещается пробовать на вкус реактивы, а также принимать пищу.

15. Щелочные металлы должны храниться под слоем керосина, толуола или ксилола, не содержащих следов воды. Нельзя работать с металлическим натрием поблизости от водопроводного крана. Приступая к работе, надо насухо вытереть стол и высушить посуду, в которой будет проводиться реакция с металлическим натрием. После окончания работы нельзя сразу мыть эту посуду водой, следует сначала уничтожить остатки натрия, растворяя их в спирте. Крупные остатки натрия или его обрезки следует поместить в отдельную банку с керосином (толуолом или ксилолом).

16. Категорически запрещается хранить бром в хрупкой посуде. Для этого применяют толстостенные склянки с притертыми пробками. Все работы с бромом следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу, в резиновых перчатках и защитных очках. При попадании брома на кожу необходимо немедленно протереть пораженный участок спиртом, а затем смазать глицерином.

17. Нельзя класть на лабораторные столы посторонние предметы (сумки, шапки и др.), а также вешать в лаборатории верхнюю одежду.

18. О любом происшествии в лаборатории, даже самом незначительном, необходимо сообщить преподавателю или лаборанту.

19. Не стесняйтесь спрашивать обо всем, в чем у вас есть сомнения!

1.3. Правила противопожарной безопасности

1. Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами. Запрещается работать с неисправным оборудованием и приборами. Категорически запрещается использовать для подключения электроприборы с оголенными проводами или с поврежденной изоляцией. При перегорании спирали электроплитки отключите плитку от электросети.

2. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под руками асбестовое одеяло, песок, совок и т. п.

3. В случае воспламенения горючих веществ быстро включите вентиляцию вытяжного шкафа, погасите спиртовку, обесточьте электронагревательные приборы, уберите сосуды с огнеопасными веществами и тушите пожар:

- а) горящие жидкости прикройте асбестом, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;
- б) загоревшийся фосфор гасите мокрым песком или водой;
- в) в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя только сухим песком, но не водой;
- г) в случае возгорания одежды на человеке необходимо накрыть его асбестовым одеялом;
- д) небольшие локальные пожары тушить при помощи углекислотного огнетушителя; при большом задымлении использовать противогаз.

4. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду по телефону «01» (за исключением воспламенения щелочных металлов) и, не ожидая прибытия пожарных, примите все меры к ликвидации пожара собственными силами и имеющимися средствами. Студенты должны покинуть лабораторию.

5. При использовании порошкового огнетушителя необходимо сорвать пломбу, выдернуть чеку, поднять основной рычаг и через 5 с направить сопло на огонь, нажать боковую ручку, можно тушить порциями.

1.4. Меры первой помощи при несчастных случаях

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, — порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. **В серьезных случаях необходимо пострадавшего сопроводить к врачу.**

Основные правила первой помощи сводятся к следующим.

1. При мелких порезах стеклом удалите осколки из раны, смойте кровь, продезинфицируйте раствором йода и перевяжите бинтом.

2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, затем в случае ожога щелочью — 1 %-ным раствором уксусной кислоты, в случае ожога кислотой — 3 %-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем опять водой. Одежду, соприкасавшуюся с реактивами, следует снять.

3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место промойте проточной холодной водой в те-

чение 5—10 мин. Затем следует немедленно доставить пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение.

4. При попадании химического вещества в глаза их необходимо обильно промыть в течение 10—15 мин струей холодной воды (или используя глазную промывалку) так, чтобы она стекала от носа к виску. Веки пораженного глаза во время промывания должны быть осторожно развернуты. Контактные линзы перед промыванием следует снять. Затем в любом случае пострадавшего незамедлительно доставить в глазную клинику.

5. При попадании яда внутрь необходимо вызвать рвоту принятием теплого раствора поваренной соли (три-четыре чайные ложки на стакан воды) и затем надавить пальцем на заднюю часть зева, следует давать пострадавшему пить большое количество теплой воды. Если пострадавший потерял сознание или же отравление вызвано проглатыванием растворителя, кислоты или щелочи, то рвоту вызывать нельзя. Пострадавшего перенести на свежий воздух и оставить в спокойном положении в тепле. Немедленно вызвать бригаду неотложной помощи.

6. При поражении электрическим током необходимо быстро освободить пострадавшего от действия тока путем отключения электроэнергии общим рубильником. Вынести пострадавшего на свежий воздух и при необходимости сделать ему искусственное дыхание и массаж сердца. Немедленно вызвать скорую помощь.

Контрольные вопросы

1. Назовите специфические правила работы в лаборатории органической химии.

2. Что следует предпринять, если в лаборатории возник очаг возгорания?

3. Какими нагревательными приборами разрешается пользоваться при перегонке легковоспламеняющихся жидкостей?

4. Расскажите о технике безопасности при работе с электрооборудованием в лаборатории органической химии.

5. Какие правила необходимо соблюдать при работе со щелочными металлами?

6. Каковы основные правила работы с токсичными соединениями? Перечислите меры безопасности и первой помощи при отравлении.

7. Какие действия следует предпринять при попадании в глаза щелочи (кислоты)?

8. Каковы правила неотложной помощи при ожогах кислотами?
9. В чем состоит неотложная помощь при ожогах щелочами?
10. Каковы основные меры предосторожности при работе с бромом?
11. В чем состоит первая помощь при термических ожогах?
12. Какова первая помощь при химических ожогах?
13. В чем состоит первая помощь при порезах, ушибах и иных травмах?
14. Расскажите о работе с приборами, находящимися при пониженном давлении.
15. Каковы правила работы с легковоспламеняющимися жидкостями?

Глава 2

ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ, РАЗДЕЛЕНИИ И ОЧИСТКЕ ВЕЩЕСТВ

2.1. Химическая посуда

В лаборатории органической химии большинство химических реакций и операций по разделению и очистке веществ проводятся в стеклянных приборах и посуде. Наиболее часто используют следующую стеклянную посуду (рис. 2.1).

Химические стаканы (1) применяют как вспомогательную посуду при работе только с водными растворами. Нагрев или проведение процессов, сопровождающихся разогреванием, можно проводить только в термостойких стеклянных стаканах.

Конические колбы (2) (колбы Эрленмейера) используют при работе с органическими растворами. *Колбы плоскодонные* (3) применяют обычно для хранения химических веществ и растворов. Помните: тонкостенные плоскодонные и конические колбы нельзя применять для работы в вакууме!

Колбы для отсасывания (4) (колбы Бунзена) изготавливают толстостенными и применяют исключительно для фильтрования растворов под вакуумом.

Конические воронки (5а) применяют для заливания жидкостей в узкие отверстия. Для фильтрования в органической лаборатории не используются!

Воронки Бюхнера (5б) применяют с бумажным фильтром для отделения твердых веществ от жидкостей фильтрованием в вакууме.

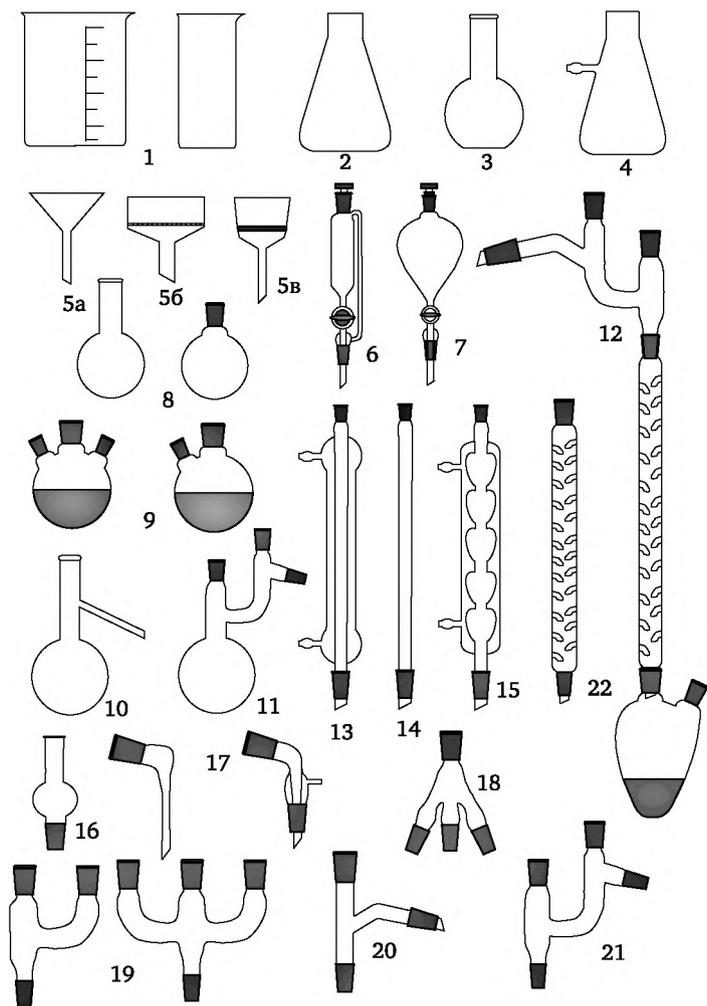


Рис. 2.1. Стекло́нная химическая посуда

1 — химический стакан; 2 — коническая колба; 3 — плоскодонная колба; 4 — колба для отсасывания; 5а — коническая воронка; 5б — воронка Бюхнера; 6 — капельная воронка; 7 — делительная воронка; 8 — колба круглодонная; 9 — двух- и трехгорлая колбы; 10 — перегонная колба Вюрца; 11 — перегонная колба Кляйзена; 12 — перегонная колба с дефлегматором; 13 — прямой холодильник (холодильник Либиха); 14 — воздушный холодильник; 15 — обратный шариковый холодильник; 16 — хлоркальциевые трубки; 17 — аллонжи; 18 — приемники-пауки; 19 — форштоссы (двурогие, трехрогие); 20 — насадка Вюрца; 21 — насадка Кляйзена; 22 — дефлегматор

Фильтры Шотта (5в) стеклянные цилиндрические воронки с впаянными пористыми пластинами. Используют для фильтрования сильноокислых растворов.

Капельные воронки (6) служат для постепенного прибавления жидкости в процессе реакции. *Делительные воронки* (7) служат для разделения несмешивающихся жидкостей и для экстракции.

Колбы круглодонные (8) применяют для нагревания веществ при повышенной температуре и работ под вакуумом.

Двух-, трех- и четырехгорлые колбы (9) применяют при проведении операций и синтезов, в том числе и при нагревании, когда необходимо одновременно производить перемешивание, измерение температуры реакционной массы, постепенное прибавление каких-либо веществ в ходе реакции и т. п.

Перегонные колбы Вюрца (10) применяют для перегонки жидкостей при атмосферном давлении. *Перегонные колбы Кляйзена* (11) применяют для перегонки жидкостей в вакууме. *Перегонные колбы с дефлегматором* (12) применяют для более эффективного разделения жидкостей с близкими температурами кипения (дефлегматор работает на основе принципа ректификации).

Прямой холодильник (холодильник Либиха) (13) применяют для перегонки низкокипящих жидкостей (температура кипения ниже 150°C).

Воздушный холодильник (14) — используют при перегонки высококипящих жидкостей (температура кипения выше 150°C).

Обратный шариковый холодильник (15) используют при кипячении, длительном нагревании всех жидкостей, а также при любом нагревании низкокипящих жидкостей (температура кипения ниже 150°C).

Хлоркальциевые трубки (16) применяют с влагопоглощающим (обычно прокаленный хлористый кальций) наполнителем для предотвращения взаимодействия содержимого колбы с атмосферной влагой.

Аллонжи (17) применяют для соединения наклонного холодильника с приемником.

Приемники-пауки (18) применяют при фракционной вакуумной перегонке жидкостей.

Форштоссы (двурогие, трехрогие) (19) применяют для увеличения числа вводов в реакционную колбу.

Насадки Вюрца (20), *Кляйзена* (21), *дефлегматоры* (22), присоединенные к круглодонным колбам (8), позволяют ис-

пользовать последние в качестве колб Вюрца (10), Кляйзена (11) или колб для фракционной перегонки (12).

Помните: многие отсутствующие виды посуды при некоторой изобретательности могут быть заменены несложными конструкциями из имеющейся посуды.

2.2. Правила сборки приборов из стеклянной посуды и работы с ними

Соединение стеклянных деталей осуществляется при помощи резиновых пробок, резиновых шлангов, а также с помощью шлифов (при наличии посуды со шлифами). Детали установки монтируют на штативах и стендах с помощью лапок, зажимов, колец.

Соединение деталей всегда должно быть плотным и исключаящим подтекание жидкостей или газов (при работе в вакууме) в местах соединений.

Резиновые пробки и шланги разрушаются под действием сильных кислот и галогенов, набухают при контакте с органическими растворителями. Кроме того, органические вещества извлекают из пробок растворимые соединения и загрязняются ими. По возможности необходимо производить соединение таким образом, чтобы исключить непосредственный контакт жидкостей с местом соединения. При соединении на пробках конец входящей в пробку детали должен выступать из пробки на 20—25 мм, тогда стекающая жидкость не будет касаться пробки (в отдельных случаях пробку может заменить короткий отрезок гладкой резиновой трубки соответствующего диаметра).

Наиболее удобна в работе стеклянная посуда с нормальными (взаимозаменяемыми) конусными шлифами, которые обеспечивают герметичность прибора.

Шлифы бывают трех типов: основной ряд нормальных шлифов, укороченные нормальные шлифы и короткие нормальные шлифы. Шлифы последнего типа применяются главным образом для бюксов.

Конусность нормальных шлифов 1:10. Номер шлифа численно равен размеру его наибольшего диаметра a в миллиметрах (рис. 2.2).

Шлифы бывают не только конические, но и плоские (например у эксикаторов), цилиндрические и шаровые (рис. 2.3).

С нормальными шлифами изготавливаются колбы плоскодонные и круглодонные, двух- и трехгорлые круглодонные колбы, аллонжи и форштоссы различных типов, тройники, насадки, пробки, капельные воронки, холодильники, затворы, каплеуловители, приемники для работы в вакууме.

Для соединения химической посуды со шлифами разных размеров применяются стеклянные переходы (см. рис. 2.3).

При использовании шлифов необходимо помнить о том, что сильно щелочные растворы быстро разъедают стекло, особенно развитую поверхность шлифа, и шлифованные соединения «заедает». Для разъединения такого соединения нужно осторожно постучать по диаметру шлифа, смочить шлиф растворителем и осторожно попытаться, раскачивая керн шлифа, разъединить его.

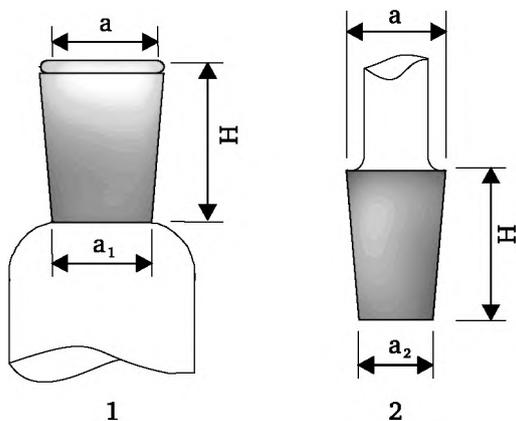


Рис. 2.2. Нормальный (конусный) шлиф

1 — муфта; 2 — керн

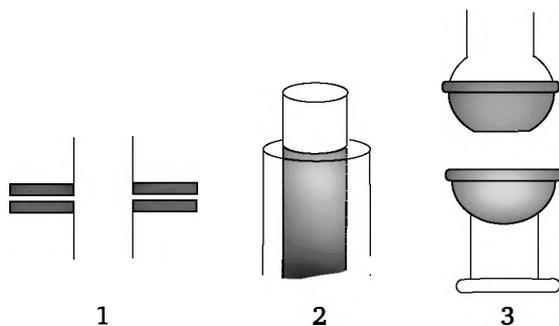


Рис. 2.3. Виды стеклянных шлифов

1 — плоский; 2 — цилиндрический; 3 — шаровой

При соединении с помощью пробок вначале вставляют трубку в отверстие пробки вращательными движениями, предварительно смазав внутреннюю часть пробки и трубку глицерином, а затем вставляют пробку с трубкой в отверстие другой детали, также применяя вращательные движения. Вставляя трубку в пробку или шланг, необходимо держать ее пальцами как можно ближе к тому месту, которое вставляется, иначе можно сломать трубку и поранить руки. Гораздо легче надевается шланг, предварительно выдержанный некоторое время в толуоле или кипящей воде.

При сборке прибора на пробках для работы в вакууме пробку смазывают в центральной части небольшим количеством вазелина или вакуумной смазки, вращением добываясь образования сплошного кольца смазки по месту соединения пробки с внутренней поверхностью отверстия (рис. 2.4).

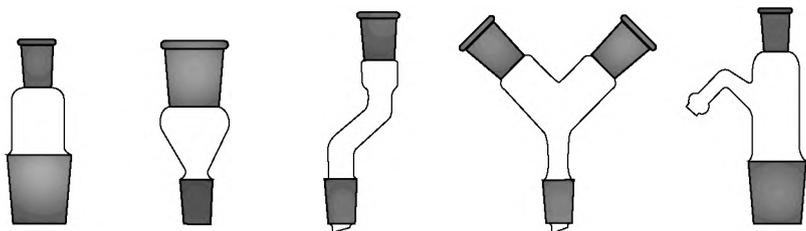


Рис. 2.4. Стекланные переходы на нормальных (взаимозаменяемых) конусных шлифах

Перед сборкой приборов на шлифах как при работе в вакууме, так и при атмосферном давлении, шлифы необходимо смазывать. Небольшое количество смазки наносят узким кольцом на центральную часть керна, и, соединив kern с муфтой, легким вращением равномерно распределяют смазку до образования прозрачного кольца.

2.3. Некоторые требования к оборудованию и правила работы с ним

Весьма ответственной операцией при проведении синтеза органических соединений является сборка приборов, предназначенных для проведения реакций, выделения и очистки конечных продуктов.

Лабораторные приборы для проведения синтезов в основном собираются из отдельных стеклянных частей с пробками или шлифами в соответствии с выбранной и нарисованной схемой.

При получении от лаборанта набора посуды, в первую очередь, необходимо убедиться в том, что пробки и отверстия подходят друг к другу, а посуда не имеет трещин и сколов.

Сборку прибора и крепление его деталей всегда необходимо начинать с «головы», т. е. с колбы, в которую первоначально загружают вещество. При работе при атмосферном давлении любой прибор обязательно должен иметь сообщение с атмосферой.

Если реакцию проводят при нагревании и (или) перемешивании, на основание штатива ставят нагревательный прибор: треногу с сеткой, под которую помещают газовую горелку, плитку, колбонагреватель или магнитную мешалку (с подогревом или без). В случае проведения реакции с охлаждением на основание штатива или на магнитную мешалку ставят водяную или ледяную баню. Затем на стержне штатива крепят первую лапку, которая будет удерживать основной реакционный сосуд — как правило колбу. Правый фиксирующий винт муфты регулирует движение лапки вверх-вниз по стержню штатива, а левый — угол поворота и движение лапки вперед-назад.

При закреплении стеклянных частей прибора (колб, холодильников, насадок и т. п.) с помощью лапок необходимо помнить, что при нагревании стекло расширяется и при сильной фиксации может лопнуть. Поэтому после зажима колбы в лапке до упора необходимо отпустить винт на пол-оборота назад.

Затем в соответствующие отверстия колбы вставляют остальные части прибора и при необходимости крепят лапками на этом же или на других штативах (например, нисходящий холодильник).

Холодильник подключают таким образом, чтобы перемещение воды в рубашке было противоположно направлению движения конденсируемой жидкости.

После сборки осматривают все соединения, чтобы убедиться в отсутствии в собранном приборе напряжений, которые могут привести к его поломке уже в процессе синтеза. Помещают в собранный прибор реагенты, в холодильник подают воду (не сильно, только для обеспечения охлаждения). Готовую

установку показывают преподавателю или лаборанту и только после этого включают мешалку и нагревательный прибор.

Размер реакционной колбы выбирают с тем расчетом, чтобы ее объем был заполнен не более чем на $2/3$. Если предстоящая реакция проводится с интенсивным перемешиванием или может сопровождаться выделением газообразных продуктов и, как следствие, вспениванием реакционной смеси, объем жидкости в колбе может составлять $1/3$.

Схема последовательной сборки приборов показана на рис. 2.5.

После окончания синтетической работы в первую очередь выключают газ и приборы, которые работают от электросети. После прекращения кипения прекрывают подачу воды в холодильник. Перед разборкой прибор должен остыть. Затем начинают разбирать прибор в порядке, обратном его сборке. Отдельные части разбирают осторожным покручиванием и раскачиванием пробок или шлифов. Шланги, которые не удастся легко снять при разборке прибора, лучше срезать, так как при снятии прилипшего к стеклу шланга можно сломать стекло и поранить руки.

Ненужные остатки веществ в колбах выливают в специальные емкости для утилизации отходов (сливать отходы в канализацию строго запрещено).

Особое внимание следует обратить на мытье химической посуды. Стеклянную посуду целесообразнее мыть сразу же после использования, иначе со временем осадки и налеты реакционной массы стареют, и их отмывание становится весьма затруднительно. Растворители для мытья следует подбирать соответственно типу загрязнений: кислые осадки отмывают разбавленными растворами соды или щелочи, основные — разбавленными минеральными кислотами. Особенно эффективны хромовая смесь и спиртовой раствор гидроксида калия. В некоторых случаях оправдано использование органических растворителей. Твердые остатки, прочно приставшие к стенкам, можно удалить щеткой (ершом). После мытья посуду ополаскивают водой (по хорошо промытой стеклянной поверхности вода стекает сплошной пленкой) или, для ускорения процесса сушки, ацетоном (под тягой, вдали от нагревательных приборов!). В последнем случае для полного высушивания достаточно продуть посуду воздухом из резиновой груши.

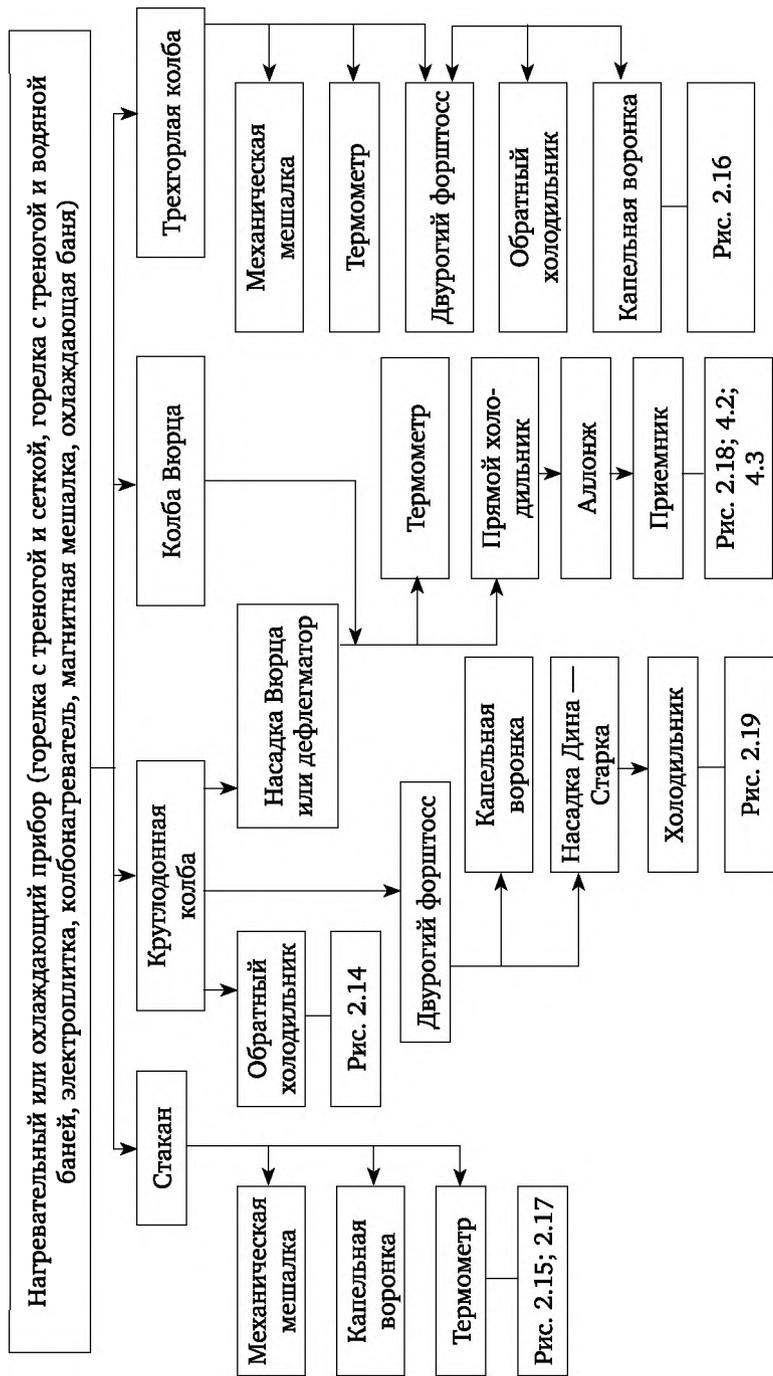


Рис. 2.5. Схема последовательности сборки приборов для проведения синтезов

Мелкую посуду сушат в сушильном шкафу или с помощью специальной лабораторной сушилки при 100—110°C, а крупную — просто на воздухе.

2.4. Выбор прибора для проведения химической реакции

При выборе конструкции прибора для проведения конкретного синтеза необходимо руководствоваться схемой, представленной на рис. 2.6.

Способ проведения реакции и выбор прибора определяются условиями ее проведения:

- а) при нагревании, без нагревания или при охлаждении;
- б) компоненты реакции образуют одну фазу, состоят из нескольких не смешивающихся жидкостей или образуют суспензию твердого и жидкого веществ;
- в) обратимой или необратимой является реакция, и какой способ смещения равновесия предусмотрен методикой в случае обратимой реакции.

Если компоненты реакции образуют одну фазу (гомогенная система), то реакцию с нагреванием проводят в круглодонной колбе с обратным холодильником (рис. 2.7). Если необходим контроль температуры реакционной смеси, используют двугорлую колбу или измеряют температуру теплоносителя нагревательной бани. При комнатной температуре или при охлаждении синтез проводят в химическом стакане или широкогорлой плоскодонной колбе. Для контроля за температурой используют термометр. При постепенном добавлении в реакцию одного из реагирующих компонентов используют капельную воронку (рис. 2.8) или ведут добавление реактива прямо в стакан или через верхнее отверстие обратного холодильника. При осуществлении реакции в химическом стакане в случае необходимости перемешивания реакционной смеси используют стеклянную палочку или магнитную мешалку.

Если реакционная смесь представляет собой двухфазную (гетерогенную) систему, то для увеличения поверхности соприкосновения реагирующих частиц необходимо обеспечить интенсивное перемешивание. В этом случае реакцию проводят в многогорлых колбах, которые снабжают мешалкой, термометром, капельной воронкой. При необходимости нагревания реакционной смеси капельную воронку заменяют на обратный

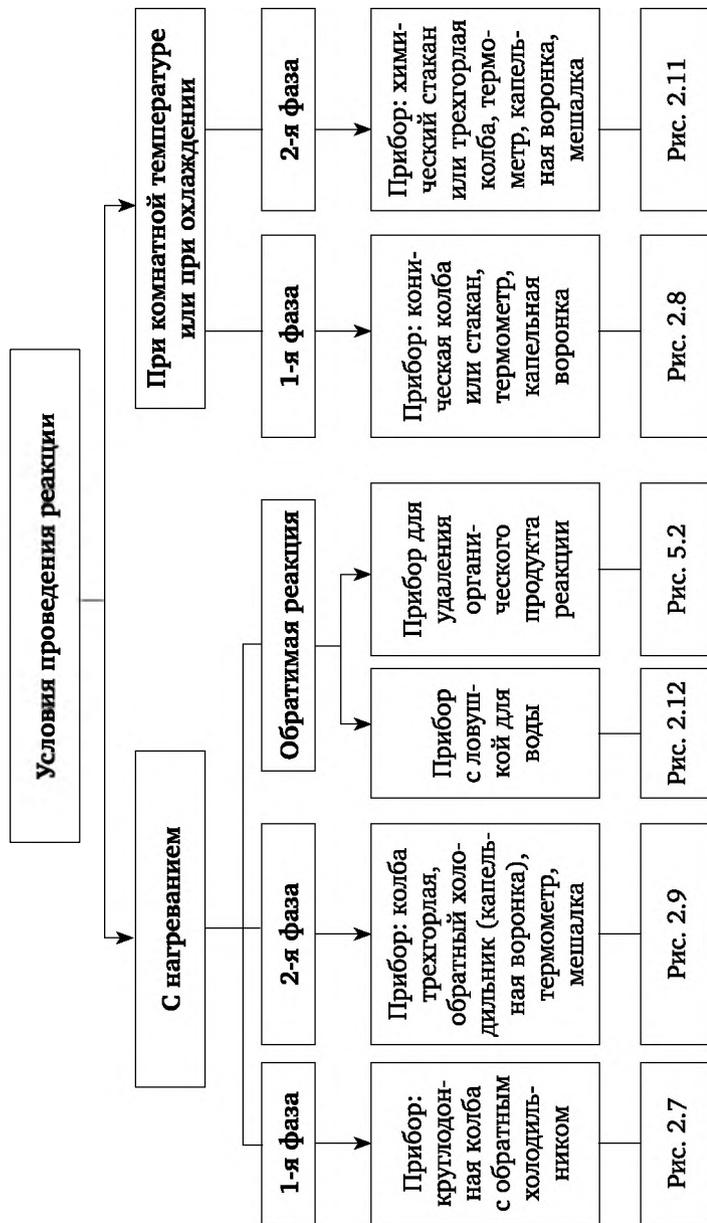


Рис. 2.6. Схема выбора прибора для проведения химической реакции

холодильник, а реагент добавляют порциями через верхнее отверстие холодильника (рис. 2.9) или используют четырехгорлую колбу.

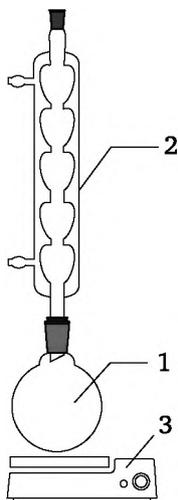


Рис. 2.7. Прибор для проведения однофазных реакций с нагреванием
1 — круглодонная колба; 2 — шариковый обратный холодильник;
3 — электроплитка

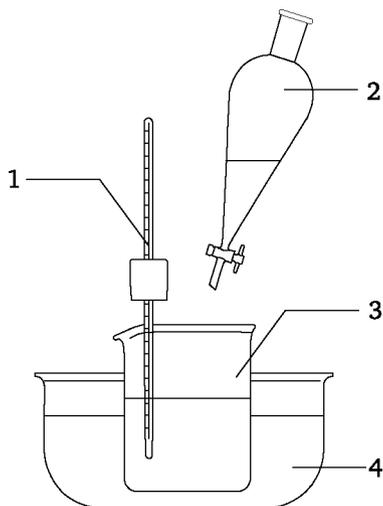


Рис. 2.8. Прибор для проведения однофазных реакций с охлаждением
1 — термометр; 2 — капельная воронка; 3 — химический стакан;
4 — охлаждающая баня

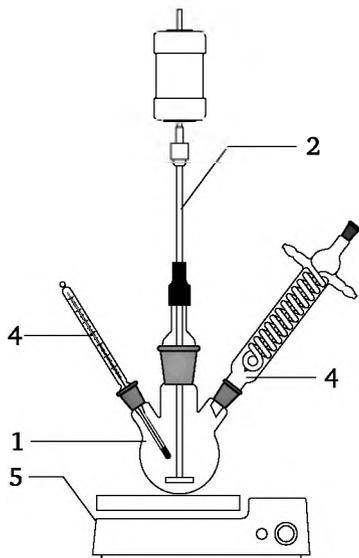


Рис. 2.9. Прибор для проведения двухфазных реакций с нагреванием и перемешиванием

1 — трехгорлая колба; 2 — мешалка с мотором; 3 — обратный холодильник; 4 — термометр; 5 — электроплитка

Если реакцию проводят при комнатной или пониженной температуре с нетоксичными безопасными веществами, то прибор может состоять из химического стакана, мешалки, капельной воронки и термометра (рис. 2.10).

При осуществлении обратимых реакций для смещения равновесия необходимо использовать значительный избыток одного из реагирующих веществ или удалять из реакционной зоны один из продуктов реакции. Удаление органического продукта реакции по мере его образования достигается простой перегонкой реакционной смеси при атмосферном давлении. Прибор состоит из перегонной колбы Вюрца (или круглодонной колбы с насадкой Вюрца) с термометром или капельной воронкой, холодильника Либиха, аллонжа и приемника (рис. 2.10). Этот способ возможен только тогда, когда температура кипения выделяемого вещества меньше температуры кипения исходных реагентов.

Второй способ проведения обратимых реакций — отбор воды. Удаление воды из реакционной смеси основано на возможности

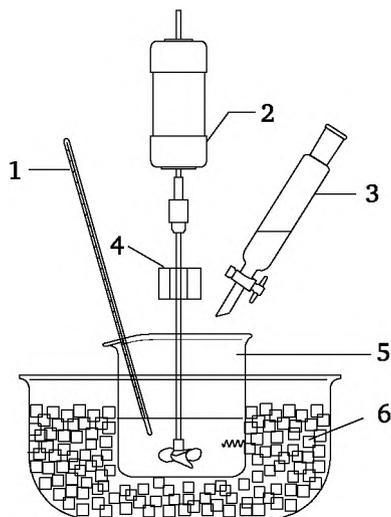


Рис. 2.10. Прибор для проведения двухфазных реакций с охлаждением и перемешиванием

1 — термометр; 2 — мешалка с мотором; 3 — капельная воронка;
4 — пробка с отверстием; 5 — химический стакан; 6 — баня со льдом

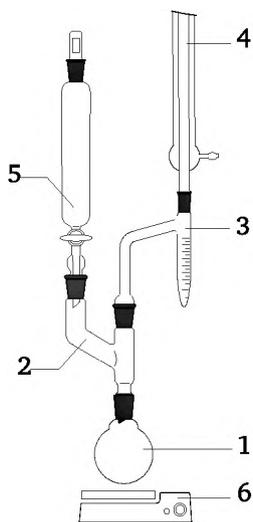


Рис. 2.11. Прибор для проведения обратимых реакций с отбором воды

1 — круглодонная колба; 2 — форштосс двурогий; 3 — насадка Дина — Старка; 4 — холодильник обратный; 5 — капельная воронка;
6 — электроплитка

образования азеотропной (нераздельнокипящей) смеси — жидкой смеси, которая характеризуется равенством составов равновесных жидкой и паровой фаз. При перегонке такой смеси образуется конденсат того же состава, что и исходный раствор. Для проведения таких реакций используют приборы, в состав которых входят: реакционная колба, соединенная через двугорлую насадку (форштосс) с ловушкой для воды (насадка Дина — Старка), холодильник и капельная воронка (рис. 2.11). Азеотроп после конденсации в холодильнике попадает в ловушку, где разделяется на воду и органический слой. Вода остается в ловушке, а органический слой стекает обратно в реакционную колбу.

Контрольные вопросы

1. Какие сорта стекол применяются в химических лабораториях, и каковы области их использования?
2. Какие вам известны виды химической посуды, используемой для проведения лабораторных работ? Назовите их области применения по отдельности.
3. В каких случаях применяются плоскодонные и круглодонные колбы?
4. В чем состоит отличие капельных воронок от делительных воронок?
5. Какие холодильники вам известны и в чем их отличие?
6. Для каких целей применяются колбы Бунзена, Вюрца, Кляйзена?
7. В каких случаях используются хлоркальциевые трубки?
8. Для каких целей применяются дефлегматоры? Какова их классификация?
9. В каких случаях используют приборы на шлифах?
10. В каких случаях используют аллонжи и форштоссы?
11. Для каких целей в лаборатории применяют переходники?
12. Каким образом можно освободить заклинившие шлифы?

Глава 3

ОСНОВНЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЕРАЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

3.1. Взвешивание

Взвешивание — одна из простых, но и самых ответственных операций в химической лаборатории, и поэтому, несмотря на простоту, она требует особой тщательности при выполнении.

Перед началом взвешивания необходимо убедиться в исправности весов. Легко летучие или неприятно пахнущие жидкости необходимо взвешивать в закрытой посуде, добавление или удаление избытка жидкости производить под тягой. Твердые вещества взвешивают в химическом стаканчике либо специально изготовленной коробочке из плотной бумаги, лучше из кальки. Нельзя помещать вещество непосредственно на чашку весов или производить взвешивание просто на листочке бумаги, тем более на фильтровальной. Взвешивание тары производят до помещения в нее взвешиваемого вещества.

Если в ходе взвешивания вещество просыпано или пролито, надо немедленно убрать его с чашки весов и рабочего стола.

По окончании взвешивания необходимо выключить весы, а также убедиться в том, что чашки весов и другие поверхности весов и стола не загрязнены случайно просыпанным веществом.

3.2. Перемешивание

Перемешивание во всех случаях способствует более равномерному нагреву, охлаждению реакционной массы, ускоряет

растворение веществ, протекание реакции, уменьшает возможность локальных перегревов и повышений концентраций веществ и т. п. и всегда благоприятно сказывается на химическом процессе.

Перемешивание можно производить вручную и механически. Перемешивание вручную можно производить, когда реакция идет достаточно быстро (несколько минут) и проводится в открытых сосудах. Если жидкость находится в колбе, перемешивают плавным вращением колбы, держа ее за горло. Перемешивание в стакане лучше осуществлять стеклянной палочкой, в случае водных растворов на кончик стеклянной палочки следует надеть кусочек резиновой трубки.

Значительно чаще в лаборатории органического синтеза применяют механическое перемешивание с помощью разнообразных мешалок, соединяемых с валом электродвигателя с регулируемым числом оборотов.

При перемешивании жидкостей при температуре, далекой от их температуры кипения, а также тогда, когда непосредственный контакт реакционной массы с атмосферой не влияет на ход реакции, стержень мешалки помещают в резиновую пробку с отверстием, немного большим диаметра стержня. Пробку либо вставляют в горло колбы (если горл несколько, то в центральное), либо закрепляют зажимом на штативе. Чтобы обеспечить плавное вращение мешалки, на стержень перед его входом в отверстие пробки вносят одну-две капли глицерина или немного вазелина для смазывания трущихся поверхностей пробки и стержня.

При перемешивании жидкостей в приборах, снабженных обратным холодильником, а также если содержимое реакционного сосуда не должно сообщаться с атмосферой, ввод стержня мешалки в сосуд необходимо уплотнить. С этой целью применяют мешалки с затворами, лучше всего использовать затворы с цилиндрическими шлифами (рис. 3.1) или уплотнителями (рис. 3.2).

Часто используют резиновое уплотнение (см. рис. 3.2). В пробку вставляют направляющую трубку, имеющую диаметр на 2—3 мм больше, чем диаметр стержня мешалки, на эту трубку надевают кусочек резинового вакуумного шланга, который, с одной стороны, плотно облегает стержень, а с другой стороны, при наличии смазки (глицерин, вазелин) не препятствует свободному вращению стержня.

Работу мешалки необходимо проверить до загрузки в прибор веществ. Перед включением мешалки ее предварительно прокручивают рукой, чтобы убедиться в свободном вращении и в том, что она не касается стенок сосуда или термометра. Включение электродвигателя производят плавно, придерживая вначале стержень рукой. Перемешивание должно быть достаточно энергичным, но без разбрызгивания жидкости.

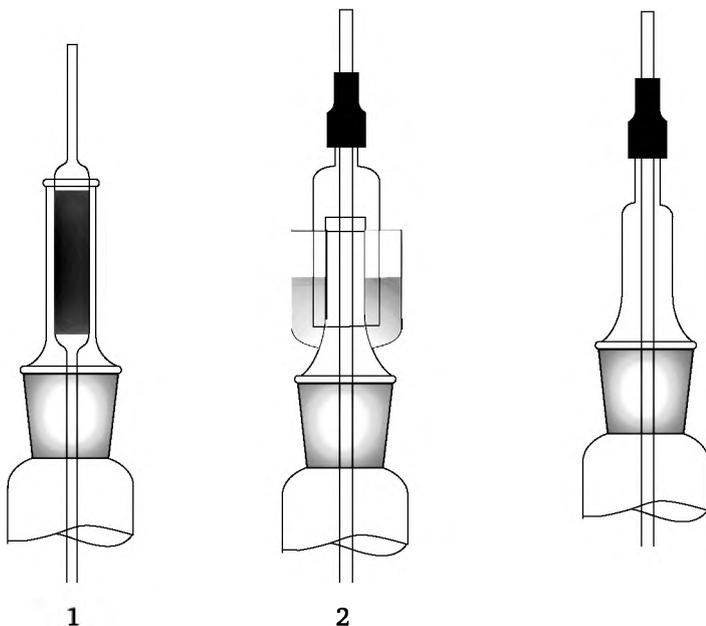


Рис. 3.1. Затворы с цилиндрическим шлифом (1) жидкостный (2)

Рис. 3.2. Резиновое уплотнение

3.3. Нагревание и охлаждение

Все органические реакции и процессы, протекающие при выделении и очистке веществ, существенно зависят от температуры, и поэтому во многих случаях оказывается необходимо применять нагревание или охлаждение реакционного сосуда.

При выборе способа *нагревания* и нагревателя учитывают цель нагревания (проведение реакции при повышенной темпе-

ратуре, доведение раствора до кипения, длительное кипячение и т. д.), а также степень, скорость, длительность, вид нагреваемой жидкости. **Помните:** применение нагревателей и работа с органическими веществами при повышенных температурах требуют тщательного соблюдения правил техники безопасности и осторожности в работе!

В качестве источников нагрева в лаборатории используют электроплитки (только с закрытой спиралью!) и электрические колбонагреватели. Возможны два способа нагрева: прямой и посредством бани.

Во всех случаях нагревание низкокипящих (с температурой кипения до 60—70°C) можно осуществлять только на водяной бане, предварительно нагретой в другом месте.

Для нагревания жидкостей, кипящих при температуре около 80°C, пользуются кипящей водяной баней или колбонагревателем. При кратковременном нагревании жидкостей, кипящих выше 100°C, а также при их перегонке, можно пользоваться плиткой с закрытой спиралью. При пользовании плиткой с закрытой спиралью надо помнить, что плитка обладает очень большой инерционностью нагрева и охлаждения, и оперативно регулировать ее нагрев с помощью переключателя невозможно. Нельзя допускать непосредственное соприкосновение нагретой поверхности плитки с нагреваемым сосудом — между ними обязательно должны быть либо воздушный зазор, либо асбестовая прокладка или сетка.

Наиболее хороший и безопасный способ нагревания — использование нагревательных жидкостных бань. Жидкостные бани позволяют избегать перегрева (тем более локального) и обеспечивают равномерное нагревание, а также дают возможность поддерживать необходимый температурный режим в течение достаточно длительного времени. Температура жидкости в бане должна быть на 20—30°C выше необходимой температуры в нагреваемом сосуде. В большинстве случаев нагрев бани до заданной температуры осуществляется заранее. Температуру нагрева в некоторых пределах можно регулировать глубиной погружения колбы в жидкость бани. Температуру бани контролируют техническим термометром, закрепленным зажимом на штативе так, чтобы он не касался стенок и дна бани.

В качестве жидкости в жидкостных банях используют вещества, не способные легко воспламеняться, обладающие достаточно высокой температурой кипения. Так, при нагревании

колбы до температур порядка 80—90°C, используют водяные бани (однако их нельзя использовать при работе с металлическим натрием!). При нагревании от 100 до 200°C удобны глицериновые и гликолевые (этиленгликоль, диэтиленгликоль и т. д.) бани. Попадание в такую баню воды не опасно, а остающаяся на поверхности колбы жидкость легко смывается водой. Для нагревания до 250°C применяют масляные (лучше всего силиконовое масло) и парафиновые бани. При высоких температурах жидкостные бани начинают «дымить» и с ними необходимо работать только под тягой.

В ряде случаев можно применять воздушную баню из термостойкого стекла (рис. 3.3). Такая баня обладает малой тепловой инерцией, однако не позволяет передавать большие количества тепла.

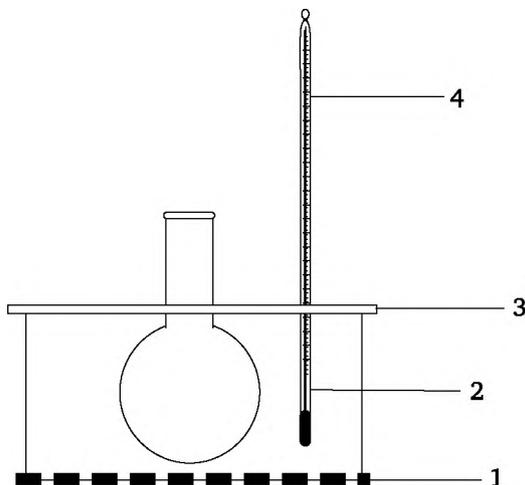


Рис. 3.3. Воздушная баня

1 — асбестовая сетка; 2 — металлический кожух; 3 — круглая пластина из листового асбеста; 4 — термометр

При нагревании жидкостей необходимо соблюдать ряд правил, основные из которых приведены ниже.

1. При нагревании жидкостей любым способом с целью равномерного нагрева и во избежание перегрева необходимо их перемешивание (ручное или механическое).

2. При кипячении жидкостей во избежание их перегрева и выброса в нагреваемую жидкость обязательно помещают

«кипелки». Если кипячение было остановлено, то перед его возобновлением необходимо в нагреваемую жидкость добавить несколько новых «кипелок». Обычно в качестве «кипелок» используют кусочки фарфоровой посуды, размером в поперечнике 2—3 мм. *«Кипелки» нельзя помещать в горячие жидкости во избежание их резкого вскипания!*

3. Нагреваемый сосуд обязательно должен сообщаться с атмосферой. *Категорически запрещается нагревать плотно закрытые колбы (даже пустые!).*

4. При нагревании легколетучих или легковоспламеняющихся жидкостей обязательно применение обратных холодильников (в зависимости от температуры кипения жидкости — водяных или воздушных), с тем чтобы исключить попадание паров нагреваемой жидкости (а они часто тяжелее воздуха) на нагревающую поверхность и даже просто в атмосферу. Сообщение с атмосферой при этом должно быть только через холодильник, все остальные отверстия в колбе должны быть плотно закрыты.

5. Обязательно измерение температуры нагреваемой жидкости, даже если контролируется температура бани. Ртутный резервуар термометра должен быть полностью погружен в нагреваемую жидкость (за исключением перегонки жидкости) и не касаться стенок колбы.

Выбор способа охлаждения зависит от температуры, до которой необходимо охладить сосуд с реакционной смесью. Для охлаждения до 15—20°C чаще всего используют воду. Для охлаждения до 0°C используют тонко измельченный лед или снег. Лед лучше всего измельчать, предварительно завернув в полотенце, с помощью деревянного молотка. Затем в мелко измельченный лед добавляют немного воды до образования кашицы с целью повышения теплопередачи. Для того чтобы вынуть лед из кастрюли, достаточно подставить дно перевернутой кастрюли под струю теплой воды.

Чтобы достичь температур ниже 0°C, обычно используют смеси тонко измельченного льда или снега с солями. Наиболее часто применяют смесь льда и поваренной соли в соотношении 3:1, дающей возможность охлаждать до -20°C. Такую смесь готовят отдельно, затем покрывают ею дно бани, помещают в баню охлаждаемый сосуд и обкладывают затем его со всех сторон охладительной смесью. Чтобы охлаждающая смесь действовала дольше, баню рекомендуется обернуть асбестовой тканью или хотя бы укутать полотенцем.

3.4. Фильтрование

В лаборатории органической химии отделение осадка от раствора чаще всего проводят фильтрованием с применением вакуума. Создание вакуума в приемном сосуде позволяет резко сократить время фильтрования и более полно отделить осадок от жидкости, а также облегчает процесс промывки твердого продукта. Реализация всех достоинств фильтрования с применением вакуума (отсасывания) возможна, однако, только при соблюдении ряда правил. Так, не рекомендуется фильтровать под вакуумом легко летучие жидкости, поскольку при достаточно сильном разрежении они могут закипеть даже при комнатной температуре. Недопустимо фильтровать в горячем виде концентрированные растворы и легкокипящие жидкости.

Обычный прибор для фильтрования под вакуумом состоит из фарфоровой или стеклянной воронки с дырчатой перегородкой (воронка Бюхнера) и толстостенной конической колбы с боковым отводом (колба Бунзена), подключенной к водоструйному насосу через предохранительную склянку (рис. 3.4).

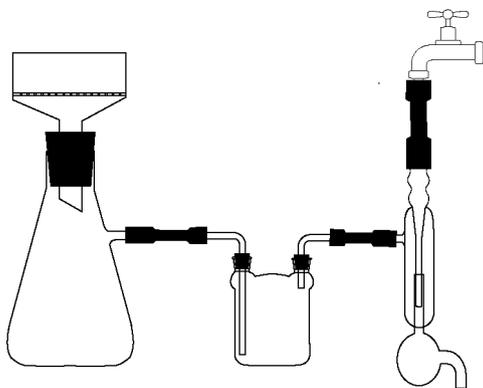


Рис. 3.4. Прибор для фильтрования под вакуумом (нутч-фильтр)

Удобны в работе стеклянные воронки с впаянными пластинками из пористого стекла (воронки Шотта). Колбы Бунзена можно заменить и обычными круглодонными двугорлыми колбами или одnogорлыми с применением насадок с отводами (но ни в коем случае не плоскодонными колбами!).

Размер воронки должен соответствовать количеству осадка. Желательно, чтобы осадок в конце фильтрования покрывал фильтр не более чем на половину высоты воронки, более толстый слой затрудняет промывание и отсасывание. Для фильтрования различных осадков (состоящих из крупных, средних или мелких частиц) желательно использовать фильтровальную бумагу соответствующей плотности. Правильно подобранная бумага обеспечивает максимальную скорость фильтрования без прохождения осадка через фильтр.

Скорость фильтрования можно также повысить, взяв воронку большего диаметра. На перегородку накладывают бумажный фильтр, диаметр которого должен быть чуть меньше диаметра перегородки. Фильтр должен ложиться без складок и закрывать все отверстия. При постоянной работе с одними и теми же воронками удобно при вырезании бумажного фильтра пользоваться картонными шаблонами, подогнанными заранее к каждой воронке. Подогнанный фильтр смачивают чистым растворителем, подключают вакуум и убеждаются, что фильтр плотно прилегает к перегородке (о неплотном прилегании фильтра свидетельствует характерный свистящий звук, вызванный подсосом воздуха).

Первоначально на фильтр наливают небольшое количество раствора с осадком, затем доливают суспензию в воронку по мере фильтрования. В тех случаях, когда осадок является целевым продуктом, его необходимо тщательно промыть чистым растворителем. Чтобы избежать потерь осадка за счет его растворимости, используют минимальное количество промывной жидкости. Для повышения эффективности промывания взятое количество растворителя используют не в один прием, а несколькими порциями.

Перед приливанием каждой новой порции растворителя необходимо как можно более полно отжать жидкость из осадка. С этой целью осадок на фильтре разглаживают и сильно прижимают с помощью стеклянной пробки, ликвидируя образующиеся трещины. После того, как жидкость из очередной порции растворителя перестает стекать с носика воронки, отключают вакуум, пропитывают осадок следующей порцией растворителя и опять отсасывают его с отжиманием.

Если осадок склонен к слипанию, то он не очень хорошо промывается подобным образом. В этих случаях осадок следует осторожно перемешать в воронке (а еще лучше перенести его

для этого с фильтра в стакан) с небольшим количеством растворителя, после чего провести фильтрование.

По окончании фильтрования осадок отжимают до полного отсасывания жидкости из осадка (жидкость не должна отсасываться из осадка при сильном нажатии на него стеклянной пробкой). Хорошо отжатый осадок по консистенции должен напоминать «халву» и легко отделяться от фильтра.

Для высушивания осадок переносят во взвешенную посуду (бюкс, стаканчик, чашку Петри или коробочку из кальки). Сушат осадок на воздухе или в сушильном шкафу до постоянной массы. Гигроскопичные и легко окисляющиеся вещества следует сушить в вакуум-эксикаторах или в эксикаторах с поглотителями влаги (концентрированная серная кислота, хлористый кальций, силикагель и др.).

Контрольные вопросы

1. Какие правила взвешивания веществ на аналитических весах вы знаете?
2. Какие способы перемешивания применяют в лаборатории органической химии?
3. Какие типы затворов применяются при перемешивании реакционной смеси в органическом синтезе? Какие правила техники безопасности необходимо соблюдать при работе с ними?
4. Какие источники нагрева используются в лаборатории органического синтеза? Каковы правила техники безопасности работы с ними?
5. Какие правила техники безопасности нужно соблюдать при нагревании низкокипящих жидкостей (с температурой кипения до 60—70°C)?
6. В каких случаях при нагревании веществ нельзя применять водяную баню?
7. Что такое «кипелки» и в каких случаях они применяются?
8. Какие методы фильтрования используются в лаборатории органического синтеза?
9. Что такое «нутч-фильтр»? Каковы ограничения использования данного метода в органическом практикуме?

Глава 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОСТИ И ОЦЕНКА ЧИСТОТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

4.1. Температура плавления

Одной из важнейших задач, стоящих перед химиком-органиком, является доказательство индивидуальности и оценка чистоты полученных химических соединений. Только химически индивидуальное вещество с известной чистотой может быть использовано в дальнейших синтезах, только такие образцы новых, впервые полученных соединений могут быть использованы для подтверждения или установления их структуры, и только для образца такого соединения может быть поставлена задача изучения его свойств.

К числу основных методов, используемых для определения индивидуальности и чистоты химических веществ, относится определение физических констант: температуры плавления, температуры кипения, показателя преломления (для жидких веществ), а также тонкослойной хроматографии.

Температура плавления является одной из важнейших и в то же время легко определяемой характеристикой твердого органического вещества, дающей во многих случаях достаточную информацию о чистоте вещества.

Термином «температура плавления» в органической химии обычно обозначают *интервал температур*, в котором твердое тело переходит в жидкость. С помощью простых методов, используемых в лабораториях органической химии, плавление чистого вещества наблюдается в интервале от нескольких десятых градуса до целого градуса. Если полученное вещество

имеет постоянную температуру плавления в интервале не более одного градуса, не изменяющуюся при дальнейшей очистке (чаще всего путем перекристаллизации), то оно может с высокой степенью достоверности считаться чистым.

Важным методом идентификации вещества является сравнение его температуры плавления с известной в литературе, а еще лучше с температурой плавления имеющегося в наличии образца соединения. Если температура плавления чистого вещества отличается от описанной в литературе более чем на несколько градусов, то можно с очень высокой степенью вероятности утверждать, что данное вещество и описанное в литературе — разные соединения. Однако, в случае совпадения температуры плавления с литературной, обратное утверждение (оба вещества одинаковы) имеет значительно меньшую силу, поскольку существует много соединений с одинаковыми или близкими температурами плавления.

Существенно более надежно идентичность двух веществ с одинаковой или близкой температурой плавления можно установить методом плавления смешанной пробы. Во многих случаях даже незначительные загрязнения, в том числе и более высокоплавкими соединениями, приводят к заметному понижению температуры, а также увеличению интервала плавления. Поэтому, если тщательно перемешанная смесь двух имеющих одинаковые температуры плавления веществ, взятых в простом варианте метода примерно в равных количествах, дает депрессию (т. е. понижение с увеличением интервала) температуры плавления, то эти вещества разные. Если при этом температура плавления смеси остается неизменной, то можно сделать заключение об идентичности обоих веществ.

4.2. Определение температуры плавления в капилляре

Подготовка образца. Для определения температуры плавления применяют тонкостенные капиллярные трубки длиной около 4 см и внутренним диаметром 0,6—1 мм, запаянные с одного конца. Края не запаянного конца капилляра должны быть ровно обрезаны. Если имеется не запаянная капиллярная трубка, то для изготовления капилляра гладко обрезают ее конец и, вращая капилляр между большим и указательным пальцами

и стараясь сохранить ось вращения неподвижной, осторожно вводят конец капилляра в соприкосновение с краем пламени спиртовки. Образовавшееся дно капилляра должно быть как можно более тонким и ровным.

Одной из причин получения заниженных температур плавления с широкими интервалами является применение недостаточно чистых капилляров. Поэтому необходимо обязательно контролировать хотя бы визуально чистоту применяемых капилляров.

Небольшое количество вещества (или смеси веществ при плавлении смешанной пробы) помещают на чистую гладкую стеклянную поверхность, тщательно растирают кончиком скальпеля и, постукивая открытым концом капилляра по горке растертого вещества, вводят вещество внутрь капилляра. Затем капилляр бросают 10—15 раз открытым концом вверх внутри стеклянной трубки диаметром 1 см и длиной 40—50 см на твердую поверхность для уплотнения образца вещества. Чем более плотно набито вещество в капилляре, тем определение температуры плавления будет легче и точнее. Количество вещества для плавления должно быть таким, чтобы его уплотненный столбик в капилляре имел высоту 2—3 мм. Если вещество легко возгоняется, можно после набивки капилляр запаять и сверху.

Определение температуры плавления. Важнейшим фактором, определяющим точность определения температуры плавления, является скорость подъема температуры. Достаточно удовлетворительные результаты могут быть получены, если температуру поднимают не быстрее, чем на 1°C за 30 с.

Капилляр с веществом закрепляют на термометре с помощью резинового колечка соответствующего диаметра так, чтобы столбик вещества приходился на центр ртутного резервуара. При некотором навыке на термометре можно укрепить несколько капилляров с различными веществами и последовательно определить температуры их плавления.

С целью экономии времени проводят предварительное определение температуры плавления при достаточно быстром подъеме температуры, либо, при определенном навыке, просто над плиткой. Пробное определение температуры плавления можно провести, насыпав небольшую горку тонкоизмельченного вещества непосредственно на ртутный резервуар горизонтально расположенного термометра и нагревая

термометр над плиткой. Определенная таким образом температура бывает на несколько градусов завышена по сравнению с истинной. После того как установлено примерное значение температуры плавления, проводят второе определение в приборе, быстро поднимая температуру до значения примерно на 10—15°C ниже приблизительно найденной температуры плавления. Дальнейший подъем температуры уже осуществляют медленно. На рис. 4.1 изображен прибор для более точного определения температуры плавления в интервале температур от 40 до 210°C. В колбу 1, заполненную глицерином, вазелиновым маслом (или другим теплоносителем), вставляется специальная пробирка 2, в которой закреплен термометр 4. Отверстия 3 на внешнем и внутреннем шлифе должны совпадать, чтобы в пробирке 2 не создавалось давление при нагревании. Существуют и другие типы приборов для определения температуры плавления, например с регулируемой нагревательной спиралью на внутренней пробирке.

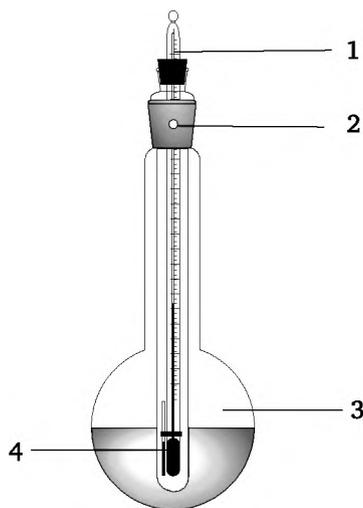


Рис. 4.1. Прибор для определения температуры плавления

1 — термометр; 2 — отверстие; 3 — капилляр с пробой исследуемого вещества; 4 — жидкий теплоноситель

Началом температуры плавления считают момент появления первых капель жидкости, концом — образование прозрачного расплава и исчезновение последней крупинки твердого вещества.

До появления необходимых навыков следует проводить не менее чем двукратное определение температуры плавления (до совпадающих результатов). Для каждого определения берут свежезаполненный капилляр. При работе использовать защитные очки!

Работа 1 Определение температуры плавления

Реактивы:

- бензойная кислота (ч);
- коричная кислота (ч)

Приборы и посуда:

- прибор (рис. 4.1);
- ртутный термометр (0—150°C);
- фарфоровая ступка с пестиком;
- шпатель (скальпель);
- стеклянные капилляры;
- стеклянная трубка ($d = 10$ мм, $h = 50$ см);
- электроплита лабораторная;
- спиртовая горелка

Необходимо определить температуры плавления образцов индивидуальных веществ и сравнить с приведенными в справочнике, а также определить температуру смеси данных веществ. Полученные результаты проанализировать.

4.3. Температура кипения

Температура кипения, в отличие от температуры плавления, менее существенно зависит от присутствия в исследуемом веществе незначительных количеств примесей и поэтому не имеет такого же значения в качестве критерия чистоты вещества, как температура плавления.

Чаще температуру кипения определяют в целях идентификации веществ, однако при этом следует иметь в виду, что температура кипения, в отличие от температуры плавления, сильно зависит от давления. Кроме того, для определения температуры кипения требуется достаточно большое количество жидкости и ее точное определение связано с определенными трудностями.

Температуру кипения обычно определяют при перегонке жидкости. Чтобы получить удовлетворительные результаты, необходимо соблюдать ряд правил:

- для определения температуры кипения необходимо использовать уже предварительно очищенную перегонкой жидкость;
- термометр должен быть вставлен так, чтобы его ртутный резервуар находился на 5 мм ниже бокового отвода;
- скорость перегонки должна быть достаточно медленной (одна-две капли в секунду);
- снимать показания термометра можно только после установления стационарного режима перегонки после отгонки первой фракции;
- жидкость должна кипеть без перегрева.

В качестве температуры кипения принимают интервал между температурами начала и окончания равномерной отгонки основной фракции, при этом всегда указывают давление, при котором проводилось определение.

Для высококипящих жидкостей иногда требуется вносить поправку в найденную величину температуры кипения. Это связано с тем, что в некоторых случаях при перегонке не весь ртутный столбик термометра находится в парах жидкости и часть столбика охлаждается внешним воздухом. При температурах до 100°C эта ошибка незначительна, но она может доходить до 3—5°C при температуре 200°C и до 6—10°C при 250°C. Ошибка может быть исправлена прибавлением «поправки на выступающий столбик ртути».

Более точно определяют температуру кипения с помощью *збулиметров*. Этот метод применяется в точных физико-химических исследованиях при достаточном количестве вещества.

При наличии малых количеств жидкости используют *метод А. Сиволобова*. В стеклянную пробирку диаметром 5—10 мм, прикрепленную к термометру прибора для определения температуры плавления, помещают открытым концом вниз капилляр для определения температуры плавления и наливают в пробирку такое количество анализируемой жидкости, чтобы ее верхний уровень был выше уровня нижнего конца капилляра на 3—5 мм. Затем медленно поднимают температуру в приборе до тех пор, пока из отверстия капилляра не начнет выходить быстрая и равномерная струя пузырьков пара, проходящих через слой жидкости. После этого нагревание прекращают и дают прибору медленно охлаждаться до такой температуры, при которой пузырьки пара перестанут выходить из отверстия капилляра. Данная температура и считается *температурой кипения*.

При идентификации веществ по температуре кипения необходимо учитывать поправку на разницу в давлениях, при которых определялись сравниваемые значения температур. Определение температуры кипения повторяют несколько раз, применяя каждый раз новый капилляр и новую порцию испытуемого вещества. Полученные результаты усредняют, затем эту величину приводят к нормальному давлению и принимают за температуру кипения. Для этого сначала наблюдаемое давление приводят к температуре 0°С, вычитая из показаний барометра: 2 мм рт. ст. при температуре окружающей среды 13—20°С, 3 мм рт. ст. при температуре окружающей среды 21—28°С, 4 мм рт. ст. при температуре окружающей среды 29—35°С.

Затем, пользуясь таблицей (табл. 4.1), в значение определенной температуры кипения вносят поправку на каждый мм рт. ст. отклонения давления от нормального (760 мм рт. ст.). При давлении ниже нормального поправку прибавляют, при давлении выше вычитают.

Таблица 4.1

Поправки для значений температур кипения в зависимости от давления

Температурные пределы кипения, °С	Поправка, °С на каждый мм. рт. ст.
10...30	0,035
30...50	0,038
50...70	0,040
70...90	0,042
90...110	0,045
110...130	0,047
130...150	0,050
150...170	0,052
170...190	0,054
190...210	0,057
210...230	0,059
230...250	0,062

Работа 2

Определение температуры кипения по методу А. Сиволобова

Реактивы:

- набор растворителей;
- ацетон;
- этиловый спирт;
- толуол

Приборы и посуда:

- прибор для определения температуры кипения;
- стеклянные пробирки ($d = 3$ мм, $h = 5$ см);
- запаянные капилляры;
- барометр-анероид

Определить температуру кипения каждого из данных растворителей путем трехкратного измерения, привести усредненную температуру к нормальному давлению и сравнить с приведенной в справочнике.

4.4. Показатель преломления света

Показатель преломления, также как и температуры плавления и кипения, применяют для идентификации и проверки чистоты веществ (в первую очередь, жидких). Для жидких органических веществ показатель преломления обычно лежит в пределах от 1,3 до 1,8.

Показатель преломления сильно зависит от температуры. У большинства органических жидкостей он падает с ростом температуры на 1°C примерно на 0,0004. Также величина показателя преломления зависит от длины волны света. Обычно показатель преломления дается для спектральной *D*-линии паров натрия (589 нм). Температуру и длину волны отмечают при значении показателя преломления индексами: n_D^{20} или n_D^{20} .

Прибор для измерения показателя преломления называется рефрактометром. В лаборатории органической химии применяют рефрактометр Аббе. Во время измерения следует поддерживать с помощью термостата постоянную температуру (с точностью не ниже $\pm 0,2^\circ\text{C}$).

Открывают верхнее полушарие рефрактометра и протирают ватой, смоченной эфиром, грани осветительной и измерительной призм. На плоскость измерительной призмы наносят стеклянной палочкой или пипеткой каплю исследуемого веще-

ства. (Пипетка и палочка не должны касаться призмы!) Осторожно закрывают верхнее полушарие. Устанавливают с помощью зеркала освещение поля зрения в окуляре, фокусируют его на шкалу прибора. Вращая маховичок прибора, находят границу раздела света и тени и устанавливают ее в перекрестье сетки. Затем снимают отсчет с точностью до четвертого знака (четвертый знак оценивают приблизительно). Результат измерения записывают как nd . После измерения призмы прибора осторожно протирают ватным тампоном, смоченным толуолом или гексаном (нельзя применять ацетон). Растворяющиеся в воде жидкости можно удалять дистиллированной водой.

Работа 3 Определение показателя преломления

Реактивы:

- набор жидких органических веществ;
- дистиллированная вода

Приборы и посуда:

- рефрактометр Аббе (ИРФ 22);
- вата;
- пипетки

Определить показатель преломления каждого из полученных жидких веществ. Сопоставить полученные значения со справочными величинами. Обсудить возможное отклонение от табличных характеристик.

Контрольные вопросы

1. Какие физические методы идентификации веществ используют в лаборатории органической химии?
2. Что понимают под термином «температура плавления» и какое значение имеет данная константа в идентификации органических соединений?
3. Каков порядок проведения определения температуры плавления щавелевой кислоты?
4. На чем основан принцип определения температуры кипения органических веществ? Какое значение имеет данная константа в идентификации органических соединений?
5. Почему при идентификации веществ по температуре кипения необходимо учитывать поправку на разницу в давлениях?
6. В чем сущность определения температуры кипения по методу Сиволобова?

7. Каковы принципы, лежащие в основе определения коэффициента преломления органических веществ? Какое значение имеет данная константа в идентификации органических соединений?

8. На чем основан принцип работы рефрактометра Аббе? Объясните последовательность действий на примере определения коэффициента преломления ацетона.

Глава 5

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

5.1. Перекристаллизация

Перекристаллизация является важнейшим методом очистки твердых веществ. Этим методом можно отделять как более растворимые, так и менее растворимые примеси. Однако следует иметь в виду, что перекристаллизация как метод очистки эффективна только для отделения небольших количеств примесей, т. е. является методом очистки, но не методом разделения. При содержании основного вещества менее 90—95 % перекристаллизация проходит с большими потерями и не дает высокой степени очистки. В этих случаях до перекристаллизации желательно избавиться от основной части загрязнений с помощью других методов. Необходимо также учитывать, что перекристаллизация всегда сопровождается потерей вещества, при этом потери тем больше, чем больше загрязнено вещество.

Выбор растворителя. Правильный выбор растворителя для перекристаллизации в большинстве случаев определяет успешную очистку вещества этим методом. Даже в тех случаях, когда есть литературные данные, необходимо провести предварительные опыты в пробирках с малыми количествами веществ, поскольку растворимость грязного вещества может существенно отличаться от растворимости чистого вещества.

Подходящим растворителем для перекристаллизации будет такой, который плохо растворяет вещество на холоде, хорошо растворяет при кипячении, и при охлаждении полученного раствора выпадают кристаллы очищенного вещества. При подборе растворителя обычно стремятся, в первую очередь, использовать наименее токсичные, представляющие наименьшую опас-

ность в пожарном отношении и доступные жидкости. Если вещество можно перекристаллизовать из нескольких растворителей, то следует помнить, что кристаллизация из растворов меньшей концентрации обеспечивает большую степень чистоты. В том случае, если не удастся подобрать подходящий растворитель, используют смеси растворителей. Для этого берут две жидкости: одну, которая хорошо растворяет вещество, и другую, неограниченно смешивающуюся с первой и плохо растворяющую очищаемое вещество. Растворяют вещество в первом растворителе и приливают второй растворитель до выпадения осадка, затем нагревают смесь до кипения. Если осадок при нагревании растворяется, а затем при охлаждении опять выпадает, то из такой смеси можно перекристаллизовать (то такую смесь можно использовать для перекристаллизации).

Подбор растворителя для перекристаллизации проводят путем пробирочных опытов, для которых обычно достаточно 5—10 мг вещества и нескольких капель растворителя. Соотношение вещества и растворителя в пробирочных опытах оценивают приблизительно. Подбор смеси растворителей лучше проводить на укрупненных пробах, чтобы иметь возможность оценивать количественно оптимальный состав смеси. Удобен растворитель, 5—10 мл которого растворяют примерно 0,1—0,5 г вещества (или, при необходимости, 1 л должен растворять около 200 г вещества).

Нередко процесс кристаллизации протекает медленно и для появления кристаллов требуется достаточно длительное время.

Для ускорения появления кристаллов применяют быстрое и сильное охлаждение раствора, внесение затравки — один-два кристаллика вещества. Очень эффективно растирание раствора стеклянной палочкой на стенках пробирки или колбы. Чтобы вещество не выделялось в виде масла, следует выбирать растворитель с температурой кипения на 10—15°C ниже температуры плавления перекристаллизуемого вещества. На основе приблизительной оценки количества растворителя, необходимого для перекристаллизации всего вещества, подбирают колбу такого размера, чтобы максимальное ее заполнение растворителем не превышало $2/3$ ее объема (убедитесь в чистоте колбы и отсутствии на ней трещин!). До перекристаллизации вещество надо взвесить, а также определить степень его чистоты ($t_{пл.}$, ТСХ).

Проведение перекристаллизации. В кристаллизационную колбу вносят основное количество вещества (~90 %), приливают около 2/3 требуемого количества растворителя, осторожно нагревают раствор до кипения и кипятят его некоторое время, пока процесс растворения не остановится (часто растворение, особенно крупных кристаллов, идет медленно, и поэтому нельзя спешить быстро прекращать кипячение раствора). Затем приливают еще часть оставшегося растворителя и снова кипятят раствор. После полного растворения присыпают остальное вещество (**осторожно! возможно вспенивание!**) и добавляют еще растворитель до полного растворения (при кипячении) вещества (в конце растворитель необходимо добавлять как можно более малыми порциями). Чтобы знать объем использованного растворителя, лучше всего приливать растворитель из мерного цилиндра.

При перекристаллизации из любых растворителей, кроме воды, колба обязательно должна быть снабжена обратным холодильником (воздушным или водяным, в зависимости от летучести растворителя). Приливать растворитель к горячему раствору можно только через холодильник. **При работе с легколетучими и легковоспламеняющимися жидкостями необходима повышенная осторожность: работать только под тягой, вдали от возможных источников воспламенения, нагревание производить соответствующими приборами.**

Часто после растворения вещества в растворе остаются нерастворимые примеси. Отличить их от недорастворенного вещества можно как по внешнему виду, так и по прекращению уменьшения их количества при прибавлении очередных порций растворителя. Для их удаления применяют горячее фильтрование раствора, лучше с применением вакуума. При проведении этой операции необходима особая осторожность — обязательно работать под тягой! Воронку перед фильтрованием надо нагреть, так как на холодной воронке сразу же может начаться кристаллизация вещества. Фильтровать горячие растворы на воронке Бюхнера нельзя, поскольку бумажный фильтр в этом случае легко рвется! Надежнее использование пористых стеклянных фильтров. Лучше применить обогреваемую коническую воронку со складчатым фильтром.

Для уменьшения кристаллизации вещества на фильтре (при этом возможно забивание его пор) часто используют несколько большее количество растворителя, чем необходимо для про-

стой перекристаллизации. После отделения от нерастворимых примесей колбу охлаждают водопроводной водой. Для более полного выпадения вещества используют охлаждение ледяной водой. Нередко для полного отделения осадка даже при хорошем охлаждении требуется длительное время (до нескольких часов).

Одна из наиболее частых причин неудач при перекристаллизации — использование излишних количеств растворителя.

По окончании кристаллизации выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством чистого растворителя и высушивают до постоянной массы.

Перекристаллизованный продукт взвешивают, определяют его температуру плавления и хроматографическую чистоту и сравнивают с этими характеристиками до перекристаллизации. Если в результате перекристаллизации вещество стало чище, но примеси еще присутствуют, повторяют перекристаллизацию еще раз.

Если же при перекристаллизации (первой или последующих) содержание примесей не изменяется (о чем можно судить по температуре плавления и ТСХ), надо перекристаллизовать вещество из другого растворителя.

Обычно перекристаллизация из двух-трех различных растворителей позволяет очистить вещество от любых примесей.

Работа 4 **Перекристаллизация бензойной кислоты**

Реактивы:

- загрязненная бензойная кислота;
- дистиллированная вода

Приборы и посуда:

- колбы Эрленмейера (2 шт.);
- коническая воронка;
- фильтры;
- нутч-фильтр;
- часовое стекло

В колбе Эрленмейера нагревают 0,5 г загрязненной бензойной кислоты и 25 мл воды. После растворения проводят горячее фильтрование. Для этого в другую колбу Эрленмейера наливают 2—3 мл воды так, чтобы она полностью покрывала дно колбы; вставляют коническую воронку со складчатым фильтром и нагревают воду до кипения. После того, как пары воды нагреют воронку, на фильтр наливают горячий раствор кислоты. Фильтрат охлаждают, а выпавшую бензойную кисло-

ту отсасывают на нутч-филтре, помещают на часовое стекло и сушат на воздухе. Определяют количество и рассчитывают выход бензойной кислоты после перекристаллизации. Измеряют температуру плавления очищенной и исходной бензойной кислоты и сравнивают полученные значения между собой и с приведенным в справочнике.

5.2. Перегонка

Перегонка — один из самых древних и широко используемых методов разделения и очистки веществ. Перегонке могут подвергаться не только жидкие, но и твердые при комнатной температуре вещества. В отличие от большинства других методов, эффективность применения перегонки возрастает при увеличении абсолютного количества вещества.

Способы перегонки разделяются на две группы: простая перегонка и ректификация. При *простой перегонке* пары кипящей жидкости (индивидуального вещества или смеси веществ) непосредственно из колбы поступают в холодильник, превращаются там в конденсат, который собирают затем в приемнике. При *ректификации* между перегонной колбой и холодильником имеется ректификационная колонка, в которой поднимающиеся пары взаимодействуют со стекающей им навстречу жидкостью (флегмой), образующейся в результате частичной конденсации паров, вследствие чего попадающие в холодильник пары обогащаются легкокипящим компонентом, а высококипящие компоненты стекают вместе с флегмой обратно в перегонную колбу.

Удовлетворительное разделение веществ простой перегонкой возможно при условии, если разница в температурах кипения разделяемых жидкостей не менее 80°C, в противном случае при простой перегонке происходит только постепенное обогащение конденсата более высококипящими компонентами. Поэтому простую перегонку применяют обычно только для очистки веществ от неорганических примесей, смол или труднолетучих примесей.

Ректификация позволяет разделять вещества уже с достаточно близкими температурами кипения. Эффективность ректификации зависит от ректификационной колонки, в первую очередь от ее конструкции и правильной эксплуатации. Прак-

тически при любых типах колонок возможность разделения жидкостей пропорциональна размерам колонок (до определенной степени), поэтому эффективная ректификация мало применима для разделения небольших количеств веществ.

На колонках, используемых в промышленности (где ограничения по размерам не существенны), можно разделить жидкости, отличающиеся по температуре кипения менее чем на 1°C . Лабораторные колонки позволяют делить жидкости с разницей температур не менее 10°C .

В лабораторной практике для повышения эффективности разделения веществ перегонкой часто используют дефлегматоры — простейшие ректификационные колонки. Хорошие дефлегматоры должны обеспечивать как можно большую поверхность соприкосновения поднимающихся паров со стекающей навстречу флегмой.

Широкое применение нашли елочные дефлегматоры. Однако следует иметь в виду, что даже самые хорошие лабораторные дефлегматоры обладают весьма ограниченной разделяющей способностью и пригодны лишь для грубого фракционирования. С их помощью можно удовлетворительно разделять лишь вещества с разницей в температурах кипения более 30°C .

Несмотря на все свои достоинства, перегонка не является универсальным методом очистки и разделения веществ. Так, есть смеси, которые при определенном составе компонентов не могут быть разделены перегонкой (*азеотропные смеси*). Встречаются такие случаи, когда высококипящее вещество перегоняется с парами других, низкокипящих веществ.

Однако эти ограничения могут быть использованы при очистке веществ перегонкой. Например, за счет образования азеотропных смесей воды с бензолом, хлороформом и другими растворителями возможно удаление воды путем отгонки азеотропа (азеотропная сушка). На втором отмеченном ограничении основан такой эффективный во многих случаях метод очистки высококипящих веществ, как перегонка с водяным паром.

Очень существенным ограничением перегонки является то, что многие вещества разлагаются при нагревании, и не только до температуры кипения, но и значительно раньше. Однако, поскольку температура кипения жидкостей сильно зависит от давления, при понижении давления возможно снижение температуры кипения ниже температурного предела разложе-

ния. Перегонка при пониженном давлении называется вакуумной перегонкой.

Для жидкостей с температурой кипения до 150°C перегонку осуществляют при атмосферном давлении. Если жидкость кипит выше 150°C , рекомендуется ее перегонять при уменьшенном давлении (в вакууме). Изменение температуры кипения при уменьшении давления для различных жидкостей незначительно зависит от их природы, поэтому перегонка в вакууме позволяет только снизить температуру кипения и слабо сказывается на эффективности разделения. При оценке снижения температуры кипения при пониженном давлении можно руководствоваться эмпирическим правилом: *при понижении давления вдвое температура кипения снижается на 15°C .*

Например, вещество, кипящее с разложением при 350°C и 760 мм рт. ст., можно перегнать при $160\text{—}210^{\circ}\text{C}$ и 10 мм рт. ст. или при $40\text{—}50^{\circ}\text{C}$ и 0,0001 мм рт. ст. Существуют номограммы для пересчета температуры кипения при различных давлениях. Перегонкой в вакууме иногда удается предотвратить образование азеотропных смесей.

Ход любой перегонки можно охарактеризовать графиком зависимости между количеством дистиллята, собранного к определенному моменту времени, и температурой кипения в этот момент (рис. 5.1).

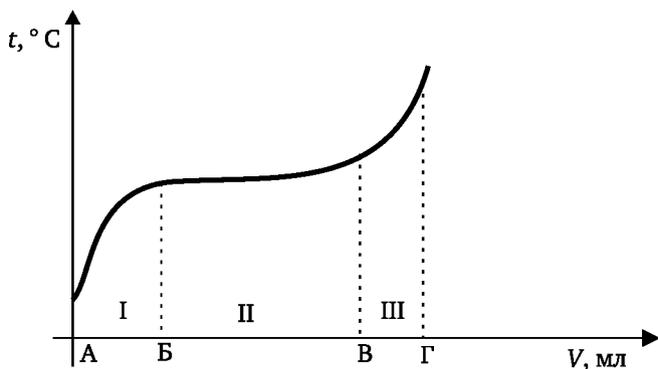


Рис. 5.1. График зависимости между количеством дистиллята и температурой перегонки

Такой график легко построить, собирая дистиллят в мерный цилиндр и регистрируя температуру кипения через равные объемы собранного дистиллята. Различные участки на этом

графике соответствуют различным фракциям, которые собирают при перегонке. Так, на рис. 5.1 участок БВ соответствует фракции дистиллята с постоянным составом (чистое вещество или азеотроп), участки АВ и ВГ — фракциям с переменным составом.

На практике при перегонке собирают в отдельные приемники обычно три-четыре фракции — основные и промежуточные. К основным фракциям относят такие фракции, в ходе сбора которых температура перегонки остается практически постоянной (участок БВ на рис. 5.1). Промежуточными считаются фракции, соответствующие участкам быстрого повышения температуры на графике перегонки (участки АВ и ВГ на рис. 5.1).

Следует иметь в виду, что в ходе перегонки даже чистого вещества (или фракции, содержащей только чистое вещество) температура к концу вследствие перегрева может подниматься на 1—3°C. Скорость перегонки регулируют таким образом, чтобы за 1 с стекло не более одной-двух капель дистиллята. Однако при простой перегонке, особенно когда ведется очистка от сиропообразных примесей, скорость может быть увеличена.

При проведении перегонки любого вида всегда необходимо предварительно определить вес исходного вещества, а по окончании перегонки определить вес и характеристики всех отдельно собранных фракций, а также записать температурные интервалы, в которых отобрана каждая фракция, и указать давление, при котором осуществлялась перегонка.

В зависимости от вида перегонки, количества вещества и его физических констант существуют разнообразные конструкции перегонных установок. Ниже будут рассмотрены основные из них, а также основные правила проведения перегонок.

5.2.1. Перегонка при атмосферном давлении

Стандартная установка для простой перегонки изображена на рис. 5.2. На рис. 5.3 приведена установка для перегонки с дефлегматором.

Объем перегонной колбы должен соответствовать объему исходной жидкости: нельзя заполнять колбу полностью (возможны выбросы), но и нельзя брать слишком большую колбу (будет сильный перегрев жидкости). Колба должна быть заполнена жидкостью не менее чем на 1/2 и не более чем на 2/3 объема.

Прибор обязательно должен иметь сообщение с атмосферой. Если перегоняемый продукт необходимо предохранить от влаги воздуха, применяют аллонж с отводом, к которому присоединена хлоркальциевая трубка (но это должно быть единственное место контакта с атмосферой!).

Существенное значение для правильного определения температуры кипения имеет расположение термометра. Шарик термометра должен полностью омываться парами, его верхний край должен быть на 0,5 см ниже нижнего края отводной трубки (при более низком расположении он будет показывать завышенное значение). Установку закрепляют на штативах таким образом, чтобы можно было убрать нагревающий элемент и заменить приемник, не разбирая установку.

Общие правила сборки прибора, типы нагревателей и холодильников описаны ранее в соответствующих разделах.

При перегонке обязательно использование «кипелок». Если «кипелки» перестали действовать, то добавлять свежие в кипящую жидкость нельзя, необходимо перед этим охладить жидкость ниже температуры кипения. Нельзя отгонять жидкость из перегонной колбы досуха, надо оставлять в колбе несколько миллилитров перегоняемой жидкости.

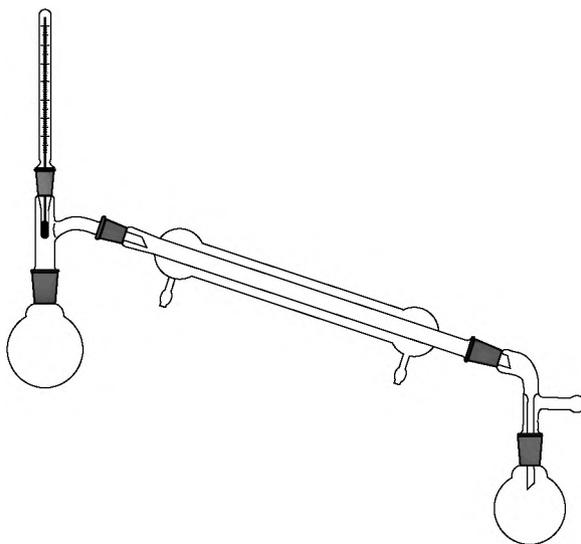


Рис. 5.2. Установка для простой перегонки

Начинать нагрев можно только после пуска воды в холодильник. При перегонке с дефлегматором необходима его термоизоляция (укрыть асбестом и т. п.). При интенсивном кипении и сильном охлаждении дефлегматора он может «захлабываться». При перегонке надо следить, чтобы конденсат был холодным, в противном случае увеличивают интенсивность охлаждения либо ослабляют нагрев.

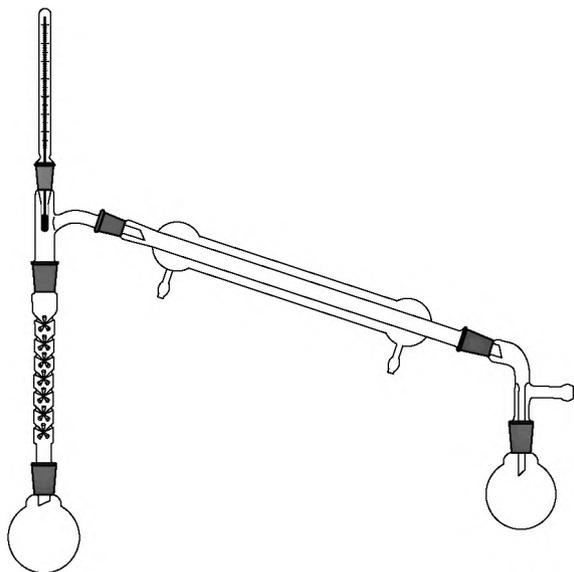


Рис. 5.3. Установка для перегонки с дефлегматором

Работа 5

Разделение смеси двух жидкостей перегонкой

Реактивы:

рекомендуемые смеси:

- хлороформ — ксилол;
- хлороформ — толуол;
- бензол — ксилол;
- четыреххлористый углерод — ксилол

Приборы и посуда:

- круглодонная колба (100 мл);
- дефлегматор длиной 20 см;
- ртутный термометр 0—150°C;
- холодильник Либиха;
- аллонж;
- мерный цилиндр (15—25 мл)

В работе требуется разделить полученную от преподавателя смесь двух жидкостей общим объемом 50 мл путем ее перегонки с дефлегматором при атмосферном давлении. По данным

перегонки необходимо построить кривую разгонки в координатах «объем дистиллята — температура кипения» (см. рис. 5.1), фиксируя температуру кипения не реже, чем через каждые 2 мл собранного дистиллята. Весь дистиллят необходимо разделить не менее чем на три фракции, выделив основные и промежуточные. Определить выход каждой фракции, для основных фракций определить показатель преломления и, по построенной кривой разгонки, температуру кипения. На основе полученных данных найти, какие вещества из возможного набора и в каком соотношении находились в исходной смеси.

5.2.2. Перегонка при пониженном давлении (вакуумная перегонка)

В принципе перегонка при пониженном давлении (вакуумная перегонка) проводится аналогично перегонке при атмосферном давлении. Тем не менее имеются и некоторые существенные отличия. Прежде всего — это повышенные требования техники безопасности: **при проведении вакуумной перегонки работать можно только в защитных очках или маске, нельзя использовать плоскодонные колбы, запрещается при наличии вакуума в системе делать какие-либо исправления в перегонной установке.** Стандартный прибор для вакуумной перегонки изображен на рис. 5.4.

Для обеспечения равномерного кипения вместо «кипелок» используют капилляр, конец которого должен быть как можно более тонким, гибким и почти доставать до дна колбы. Для проверки капилляра его тонкий конец помещают в стаканчик с эфиром и сильно дуют в трубку, при этом из тонкого конца через слой эфира должны проходить очень мелкие пузырьки. Для отбора при вакуумной перегонке нескольких фракций вместо аллонжа с отводом применяют «паук», поворотом которого вокруг оси холодильника можно менять приемные колбы.

Как и при перегонке при атмосферном давлении, при вакуумной перегонке можно использовать дефлегматоры.

Во всех местах соединения деталей применяют специальную вакуумную смазку, которую наносят на шлифы или пробки тонким кольцом и вращением соединяемых деталей растирают до образования прозрачного кольца. Если известна температура кипения перегоняемой жидкости при атмосферном давлении, то необходимо по номограмме оценить температуру кипения жидкости при давлении, достижимом на данной установке.

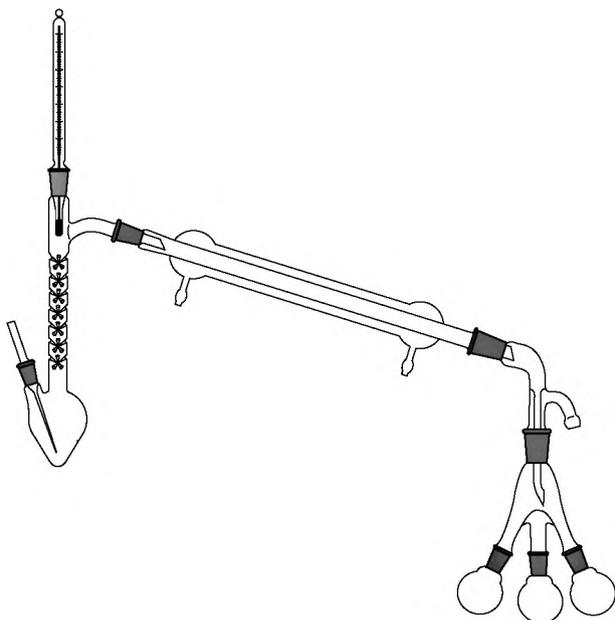


Рис. 5.4. Установка для вакуумной перегонки

Собранную установку до загрузки перегоняемой жидкости проверяют на герметичность. Хорошо собранная установка должна не только обеспечивать создание необходимого разрежения, но и держать вакуум после отключения от насоса в течение нескольких минут. Только после этого загружают вещество (не более чем на 1/2 объема колбы). Затем подключают прибор к вакууму и, лишь убедившись в достижении нормального рабочего разрежения и хорошей работе капилляра, начинают нагревание.

По окончании перегонки (оставить небольшое количество жидкости в перегонной колбе!) охлаждают колбу, сохраняя в ней вакуум (так как смолистые остатки в сильно нагретом состоянии могут иногда воспламениться при контакте с воздухом), после этого впускают в установку воздух, и лишь затем выключают насос (если выключить насос до опускания воздуха в систему, то возможно засасывание масла из насоса в установку). В качестве источника вакуума могут служить водоструйные (остаточное давление до 10—12 мм рт. ст.) или масляные насосы. Между насосом и установкой должны быть установлены предохранительные склянки и, при необходимо-

сти, поглотительные колонки (чтобы не пропустить пары веществ в масляный насос или не пропустить пары воды от водоструйного насоса в прибор). Кроме того, сразу после прибора должен иметься отвод к манометру, а также отводная трубка с краном, соединяющая систему с атмосферой.

Работа 6

Очистка хинолина вакуумной перегонкой

Реактив:

загрязненный хинолин

Приборы и посуда:

- колба Кляйзена (25—50 мл);
- капилляр;
- холодильник Либиха;
- термометр;
- приемник «паук»;
- насос с манометром, плитка

Собрать прибор для вакуумной перегонки, тщательно проверить целостность стеклянной посуды, правильность сборки прибора и его герметичность. После этого показать установку преподавателю и, получив разрешение, перегнать под вакуумом 10—15 мл хинолина, неукоснительно соблюдая правила безопасной вакуумной перегонки. Определить выход, температуру и остаточное давление, при которой перегонялась основная фракция хинолина. Измерить показатель преломления очищенного и исходного загрязненного хинолина. На основе сопоставления со справочными данными сделать вывод о чистоте перегнанного хинолина.

5.2.3. Перегонка с водяным паром

Перегонка с водяным паром является частным случаем простой перегонки. С помощью водяного пара можно перегонять вещества, весьма малорастворимые в воде и имеющие температуру кипения значительно выше 100°C. Эффективность перегонки с водяным паром различна для разных веществ и пропорциональна упругости паров вещества по отношению к упругости паров воды (при температуре кипения). Для того чтобы проверить, можно ли перегонять вещество с водяным паром, в пробирку помещают небольшое количество вещества в смеси с 2 мл воды и в эту пробирку вставляют другую, меньшего диаметра так, чтобы она входила на 2—3 см, но не касалась жидкости. В верхнюю пробирку кладут несколько кусочков

льда, а содержимое нижней осторожно нагревают до кипения. Если конденсирующиеся на поверхности охлаждаемой пробирки капли воды мутные, то данное вещество может быть перегнано с водяным паром. Наиболее часто перегонку осуществляют, пропуская в смесь перегоняемого вещества с водой водяной пар. Установка для перегонки с водяным паром изображена на рис. 5.5. Трубка для ввода пара в колбу с перегоняемым веществом должна доходить почти до дна. Колба с перегоняемым веществом во время перегонки должна подогреваться, причем интенсивность подогрева смеси должна быть такова, чтобы объем содержимого колбы в ходе перегонки не менялся. Воду в парообразователе предварительно нагревают до кипения и только затем подсоединяют его отводной шланг к перегоняемой колбе, также нагретой почти до кипения до подключения парообразователя. Необходимо учитывать, что теплота конденсации водяного пара весьма велика, поэтому применяют только эффективные водяные холодильники. Если отгоняемое вещество жидкое, то оно собирается в приемнике в виде отдельного слоя под или над водным дистиллятом. Перегнанное вещество затем отделяют от водного дистиллята в делительной воронке и высушивают.

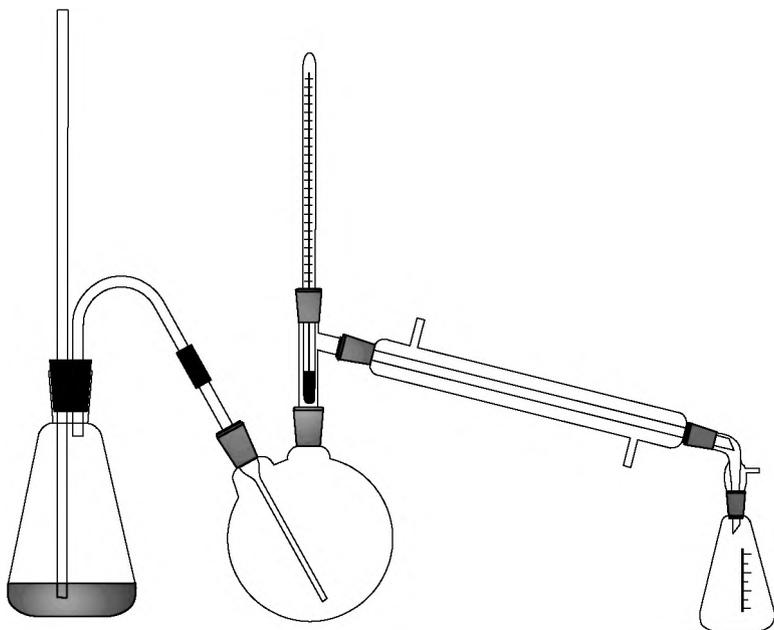


Рис. 5.5. Установка для перегонки с водяным паром

В тех случаях, когда целевой продукт хотя бы частично растворим в воде, его дополнительно высаливают поваренной солью или экстрагируют из водного раствора подходящим растворителем. Если целевой продукт — твердое вещество, то он может кристаллизоваться прямо в холодильнике, при этом возникает опасность образования в холодильнике «пробки». В этом случае уменьшают скорость прохождения воды и расплавляют твердое вещество горячим конденсатом или применяют механическую очистку холодильника проволокой.

Окончание перегонки обычно фиксируется визуально: в приемник стекает только чистая вода. Прекращение перегонки и разбор установки обязательно начинают с того, что соединяют паровую линию с атмосферой (или отсоединяют парообразователь), в противном случае массу из перегонной колбы может засосать в паропроводящую трубку.

Работа 7

Очистка вещества перегонкой с водяным паром

Реактивы:

- *o*-толуидин;
- *o*-нитрофенол;
- бензохинон;
- прокаленный поташ
или гидроксид натрия (для
сушки)

Приборы и посуда:

- парообразователь;
- круглодонная колба (100—200 мл);
- холодильник Либиха;
- аллонж;
- приемник;
- колба Эрленмейера;
- две плитки;
- делительная воронка

Собирают прибор (см. рис. 5.5), предварительно нагрев воду в парообразователе. В перегонную колбу прибора для перегонки с водяным паром помещают 50 г вещества, полученного от преподавателя, и 50 мл воды. Вещество перегоняют с водяным паром, отделяют от воды, сушат прокаленным поташом или едким натром. Если очищаемое вещество твердое, то сушат в вакуум-эксикаторе. Определяют выход перегнанного вещества, измеряют показатель преломления (или температуру плавления) исходного загрязненного и очищенного вещества, сравнивают полученные значения со справочными данными, оценивают эффективность очистки.

5.3. Возгонка (сублимация)

Многие твердые вещества способны в заметной степени испаряться при нагревании без плавления и обратно конденсироваться из паров в твердое состояние, минуя жидкое. Этот процесс называется возгонкой (сублимацией) и может быть использован для очистки веществ. В тех случаях, когда очищаемое вещество возгоняется намного лучше примесей, возгонка оказывается значительно более эффективным методом очистки, чем перекристаллизация.

Возгонка — достаточно медленный процесс, поэтому ее применяют обычно для очистки малых количеств веществ. Поскольку скорость возгонки пропорциональна общей поверхности испарения, вещество для возгонки мелко измельчают. Скорость возгонки также возрастает при уменьшении расстояния между возгоняемым веществом и поверхностью конденсации, поэтому в приборах для возгонки стараются сделать это расстояние минимальным. Так как при этом поверхность конденсации может нагреваться и возгоняемое вещество — десублимироваться, то ее часто охлаждают.

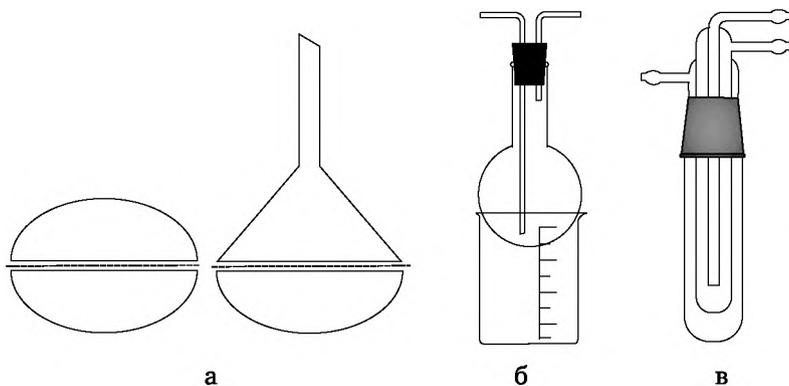


Рис. 5.6. Приспособления для возгонки (сублимации)

Простейший прибор для возгонки состоит из фарфоровой чашки и поставленной на нее стеклянной воронкой (рис. 5.6а) с диаметром немного меньшим диаметра чашки. Чашку накрывают бумажным фильтром с проколотыми в нем отверстиями, чтобы сублимат не попадал обратно в чашку. Трубку воронки неплотно затыкают ватой. Весьма простой и удобный

прибор с охлаждаемой поверхностью сублимации изображен на рис. 5.6б.

Возгонке способствует уменьшение давления, поэтому часто применяют возгонку в вакууме. Используемый для этого прибор изображен на рис. 5.6в.

Хотя при повышении температуры можно достигать более высокой скорости возгонки, сублимат при этом получается обычно менее чистым.

Работа 8

Очистка вещества возгонкой

Реактивы:

- антрахинон;
- фталевый ангидрид

Приборы и посуда:

- фарфоровая чашка;
- коническая воронка;
- фильтровальная бумага;
- плитка

Очищают около 1 г полученного от преподавателя вещества возгонкой, используя для этого простейший прибор — фарфоровую чашку, накрытую воронкой; определяют выход очищенного возгонкой вещества.

5.4. Экстракция

Экстракция (экстрагирование) — способ разделения и очистки веществ, основанный на их различной растворимости в индивидуальном растворителе или в двух несмешивающихся растворителях. Экстракция часто позволяет выделить вещество с минимальными потерями даже при крайне малом его содержании в смеси.

В лабораторной практике экстракцию чаще всего используют для извлечения органических веществ из водных растворов органическими растворителями.

Эффективность извлечения в значительной мере зависит от выбора растворителя. Немалую роль играет и правильная техника экстрагирования. При выборе растворителя учитывают следующие основные требования:

- растворитель должен не смешиваться с водой и как можно меньше в ней растворяться;
- растворитель должен хорошо растворять выделяемое вещество;

- желательно брать легколетучие растворители, чтобы целевой продукт мог быть достаточно легко выделен из растворителя путем отгонки растворителя;

- при возможности выбора растворителя из нескольких, выбирают растворитель, в максимальной степени удовлетворяющий требованиям техники безопасности.

Более полное извлечение продукта одним и тем же количеством растворителя достигается при делении всего объема растворителя на несколько небольших порций и последовательном отдельном экстрагировании ими.

Полнота экстрагирования может быть также повышена путем уменьшения растворимости выделяемого вещества высаливанием (обычно поваренной солью). Извлечению кислых веществ способствует подкисление водного раствора, добавление щелочей повышает эффективность извлечения органических соединений основного характера.

Поскольку практически все используемые для экстракции растворители легколетучи, работать надо под тягой. При работе с сильнокислыми, щелочными или раздражающими веществами необходимо надевать перчатки и защитные очки!

Если применяются легко воспламеняемые растворители, необходимо убедиться в отсутствии расположенных рядом источников нагрева.

Экстрагирование проводят в делительной воронке (см. рис. 1.1). Перед началом экстрагирования проверяют работу крана и герметичность закрытой воронки, частично заполнив ее водой. При работе под воронкой должен стоять чистый стакан, чтобы в случае подтекания крана жидкость не попала на рабочий стол.

Первоначально в воронку заливают водный раствор, затем приливают первую порцию растворителя (общий объем жидкости не должен превышать $2/3$ объема воронки) и, закрыв воронку пробкой и придерживая пробку и кран, плавно (без встряхивания!) переворачивают воронку. Затем, осторожно открыв кран, выпускают пары, закрывают кран, перемешивают содержимое воронки немного энергичнее, снова выпускают пары (*при выпускании паров носик воронки должен быть направлен под тягу*) и, лишь когда после очередного, более активного перемешивания, внутри воронки не будет создаваться избыточное, по сравнению с атмосферным, давление, энергично встряхивают воронку 1—2 мин. Затем дают разделиться во-

дному и органическому слоям и сливают разделившиеся слои в приемные колбы.

В некоторых случаях образуются стойкие эмульсии. Для их разрушения применяют фильтрование раствора, насыщение водного раствора хлоридом натрия, добавку нескольких капель низших спиртов. Если же в начале экстрагирования уже видно, что образуется достаточно стойкая эмульсия, то воронку вообще не встряхивают, а только плавно покачивают.

Иногда бывает трудно визуально определить, где водный, а где органический слой. Этот вопрос легко разрешить добавлением в воронку небольших количеств чистого растворителя или воды.

Экстрагирование проводят таким количеством порций растворителя, чтобы последняя давала отрицательную пробу на содержание в ней выделяемого продукта. Затем собранный растворитель с веществом промывают один-два раза разбавленным водным раствором щелочи или кислоты (в зависимости от характера среды водного раствора), после этого несколько раз водой.

Перед выделением вещества из растворителя полученный органический раствор обычно необходимо высушить. С этой целью в колбу с раствором добавляют вначале при помешивании несколько крупинок осушителя (плавленый хлористый кальций, сульфат натрия, сульфат магния и др.) до исчезновения видимых капелек воды и полной прозрачности раствора, а затем прибавляют еще некоторое количество осушителя для поглощения растворенной воды и оставляют раствор над осушителем на несколько часов.

Высушенный раствор отфильтровывают, промывают осушитель двумя-тремя небольшими порциями чистого растворителя и выделяют продукт из раствора, чаще всего путем отгонки растворителя.

Работа 9 **Экстракционное выделение 1-аминоантрахинона**

Реактивы:

- раствор 1-аминоантрахинона в смеси воды и уксусной кислоты (1:1);
- хлороформ;
- карбонат натрия;
- обезвоженный сульфат магния

Приборы и посуда:

- делительная воронка;
- мерный цилиндр;
- стакан (500 мл);
- колбы Эрленмейера;
- установка для простой перегонки

В делительную воронку, закрепленную в кольце штатива, приливают 50 мл раствора 1-аминоантрахинона. Экстракцию осуществляют тремя-четырьмя порциями хлороформа по 20 мл до полного извлечения из водной фазы 1-аминоантрахинона (проверить выпариванием капли экстракта на часовом стекле). Экстракт промывают раствором соды для удаления уксусной кислоты, сушат сульфатом магния и экстрагент отгоняют. После сушки от остатков экстрагента, определяют выход и температуру плавления выделенного вещества.

5.5. Колоночная хроматография

Существует более 50 различных хроматографических методов и вариантов. В основу их классификации могут быть положены различные признаки, такие как агрегатное состояние фаз, механизм взаимодействия сорбент-сорбат, аппаратное оформление процесса разделения, способ получения хроматограммы (техника выполнения), цель проведения хроматографического процесса.

По технике проведения выделяют колоночную хроматографию, когда разделение проводится в специальных колонках, и плоскостную хроматографию, когда разделение проводится на специальной бумаге (бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография). По цели хроматографирования различают аналитическую, препаративную и другие виды хроматографии. В зависимости от механизма взаимодействия сорбента и сорбата выделяют распределительную, ионообменную, адсорбционную и другие виды хроматографии.

В органической химии для высокоэффективного разделения смесей веществ чаще всего используют колоночную адсорбционную хроматографию, основанную на различии в адсорбционных свойствах компонентов разделяемой смеси.

Выбор адсорбента и растворителя. Адсорбент для хроматографии: *не должен* химически реагировать с разделяемыми веществами, оказывать каталитического действия как на растворитель, так и на смеси разделяемых веществ; *должен* иметь большое различие в адсорбируемости веществ разделяемой

смеси. Таким требованиям отвечают во многих случаях оксид алюминия и силикагель различных марок. Применяют также активированные угли, различные силикаты, гипс, целлюлозу и др.

Правильный выбор растворителя имеет существенное значение и тесно связан как с природой выбранного адсорбента, так и со свойствами компонентов анализируемой смеси. Для такого выбора часто используют элюотропные ряды, в которых часто применяемые в хроматографии растворители расположены в порядке убывания десорбирующей способности с полярных адсорбентов. Такая способность, хотя и не строго, но зависит от их диэлектрической проницаемости. Для неполярных адсорбентов порядок расположения растворителей по десорбирующей способности в элюотропном ряду обратен.

Чаще всего применяют колонки диаметром 0,5—10 см и высотой 10—150 см. Заполнение колонок адсорбентом осуществляют таким образом, чтобы образовался столбик равномерной плотности. Тяжелые сыпучие адсорбенты просто насыпают в колонку, уплотняя постукиванием по колонке отрезком вакуумного шланга. Оксид алюминия рекомендуется загружать непосредственно в колонку, наполненную растворителем, или в виде суспензии в растворителе.

В подготовленную колонку осторожно вносят раствор разделяемой смеси: наиболее концентрированный, объемом не более чем 1/10 объема колонки. Если вещество недостаточно растворяется в выбранной подвижной фазе, его растворяют в другом растворителе, растирают с частью носителя и высушивают. Пропитанный таким образом носитель суспендируют в небольшом количестве подвижной фазы и вносят в верхнюю часть колонки. Как только раствор впитается в слой сорбента, в колонку начинают подавать элюент. При этом в случае окрашенных соединений наблюдается размывание окрашенного слоя, деление на зоны, их перемещение, а затем выход зон чистых компонентов.

Для ускорения процесса можно применить разрежение в приемнике. Над поверхностью сорбента постоянно должен быть слой элюента. Если разделяются бесцветные компоненты, то отбирают последовательно фракции элюата, равные примерно 1/10 объема колонки, и определяют содержание

разделяемых соединений в каждой фракции методом спектрофотометрии, рефрактометрии или тонкослойной хроматографии. Скорость прохождения элюента через колонку существенно влияет на эффективность хроматографического разделения и зависит от плотности набивки, размера частиц адсорбента и диаметра колонки. Часто оптимальной оказывается скорость вытекания элюента 30—40 капель в минуту.

Работа 10

Хроматографическое разделение смеси кристаллического фиолетового и малахитового зеленого

Реактивы:

- раствор смеси красителей;
- оксид алюминия со степенью активности не ниже III

Приборы и посуда:

- колонка ($d = 8—10$ мм, $h = 25—30$ см);
- стеклянная вата;
- колба Бунзена с водоструйным насосом;
- капельная воронка;
- колбы Эрленмейера

В сухую колонку помещают тампон из стекловаты, 15 г оксида алюминия, просеивают через тонкое сито или сложенную вдвое марлю, взмучивают в 10 мл воды и вливают небольшими порциями в закрепленную в штативе колонку, непрерывно постукивая по ней куском вакуумного шланга, чтобы обеспечить равномерное оседание адсорбента. Когда наполнение колонки окончено, со стенок смывают водой остатки оксида алюминия. Верхний слой адсорбента должен быть плотным и ровным, иначе фронт при разделении будет искажен. Затем помещают второй тампон стекловаты.

В колонку вносят концентрированный водный раствор 50 мг кристаллического фиолетового и 50 мг малахитового зеленого. После его впитывания в слой адсорбента, добавляют в колонку небольшое количество воды, стараясь первой минимальной порцией как можно эффективнее сполоснуть стенки верхней части колонки. После впитывания первой порции воды, заливают в колонку уже большее количество воды и ведут элюирование до выхода из колонки разделяемых веществ. Чистоту выделенных соединений проверяют методом тонкослойной хроматографии.

5.6. Разделение смеси веществ

Достаточно часто в практике органического синтеза на стадии первичной обработки и разделения реакционных смесей имеет место необходимость разделения смеси веществ нейтрального, кислого и основного характера либо выделения из такой смеси какого-либо одного из компонентов. Основной принцип такого разделения базируется на том, что большинство свободных органических кислот и оснований лучше растворимы в органических растворителях, а их соли, наоборот, во много раз лучше растворимы в воде. Вследствие этого, меняя кислотность разделяемой смеси, можно регулировать распределение веществ между водной и органической фазами.

Работа 11

Разделение смеси веществ кислого, основного и нейтрального характера

Реактивы:

- смесь, содержащая *n*-толуидин;
- толуол и бензойная кислота;
- хлороформ;
- 3N раствор NaOH;
- 3N раствор HCl;
- сульфат магния безводный;
- гранулированный активированный уголь

Приборы и посуда:

- делительная воронка;
- пробирки;
- водяная баня, плитки;
- коническая воронка;
- нутч-фильтр;
- фильтры;
- прибор для перегонки с паром;
- прибор для простой перегонки;
- колбы Эрленмейера (250 мл);
- прибор для определения температуры плавления

В сухую взвешенную колбу Эрленмейера помещают 50 мл смеси, содержащей *n*-толуидин, бензойную кислоту и толуол. Колбу взвешивают. Добавляют хлороформ до полного растворения компонентов смеси и из полученного раствора экстрагируют бензойную кислоту с помощью небольших порций водной щелочи.

Полноту извлечения кислоты определяют, подкисляя 1—2 мл пробы, отобранной из очередной порции экстрагента. Если появляется осадок или муть, экстракцию продолжают. Щелочной экстракт промывают один раз хлороформом (после промывки эту порцию хлороформа присоединяют к исходному раствору) и, если раствор окрашен, кипятят с небольшим количеством

активированного угля. Горячий раствор фильтруют и после охлаждения выделяют подкислением до кислой реакции первый компонент смеси — **бензойную кислоту**.

Из хлороформного раствора толуола и *n*-толуидина с помощью водного раствора кислоты аналогично экстрагируют *n*-толуидин, проверяя полноту экстракции подщелачиванием проб (1—2 мл) кислой водной фазы. Затем водный экстракт промывают небольшим количеством хлороформа (эту порцию хлороформа присоединяют к хлороформному раствору, содержащему уже только толуол). В водный кислый экстракт добавляют раствор щелочи до $\text{pH} = 7 \dots 9$ и отгоняют с водяным паром второй компонент смеси — ***n*-толуидин**.

Оставшийся хлороформный раствор сушат сульфатом магния и на приборе с хорошо теплоизолированным дефлегматором разделяют смесь хлороформа с третьим компонентом смеси — **толуолом**.

Все три вещества высушивают, взвешивают и анализируют на индивидуальность. Определяют состав исходной смеси.

Контрольные вопросы

1. Что такое перекристаллизация и каковы ограничения при использовании этого метода?
2. Какое значение имеет выбор растворителя при перекристаллизации веществ?
3. Чем обычная перегонка отличается от ректификации?
4. Каковы преимущества перегонки при уменьшенном давлении и какие правила техники безопасности необходимо соблюдать при этом процессе?
5. Что такое дефлегматор и какова роль дефлегматора во фракционной перегонке?
6. Что такое перегонка с водяным паром и в каких случаях ее применяют?
7. Что такое сублимация и в каких случаях ее используют?
8. На каких физико-химических принципах основана экстракция, и какие требования предъявляются к растворителям?
9. Какие хроматографические методы разделения вы знаете? Охарактеризуйте каждый из них.

Глава 6

СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

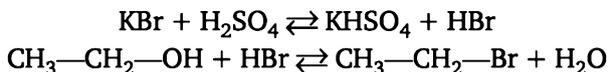
6.1. Реакции галогенирования

Галогенированием называют все реакции, в результате которых в органические соединения вводится атом галогена. В зависимости от галогена эти реакции называются фторированием, хлорированием, бромированием, иодированием. Галогенсодержащие органические вещества находят широкое применение в качестве мономеров, ядохимикатов, растворителей, промежуточных продуктов при получении спиртов, аминов, фенолов полимерных материалов и др.

Для получения галогенсодержащих веществ чаще всего используют следующие реакции:

- 1) замещение гидроксильной группы в спиртах;
- 2) присоединение галогена и галогеноводорода по кратным связям;
- 3) прямое замещение водорода галогеном.

Замещение гидроксильной группы в спиртах на атом галогена. Для замещения гидроксильной группы обычно используют следующие реагенты: галогеноводородные кислоты (HCl, HBr, HI), галогениды фосфора (PI₃, PBr₃, PCl₃) а также хлористый или бромистый тионилы (SOCl₂ и SOBr₂). Легче всего спирты реагируют с HI, которая обычно применяется для получения иодпроизводных высших спиртов. При взаимодействии с HCl необходимо прибавлять водоотнимающие вещества, например безводный хлорид цинка, безводный сульфат натрия и др. Замещение гидроксильной группы легче проходит в третичных спиртах, потом во вторичных и труднее всего в первичных. Для проведения реакции можно брать не галогеноводородную кислоту, а ее соль и серную кислоту. Так, например, при получении бромистого этила используют KBr и H₂SO₄:



Приведенная реакция обратима, поэтому для того, чтобы сдвинуть равновесие реакции в пользу конечных продуктов, необходимо удалять воду или галоидалкил из реакционной смеси.

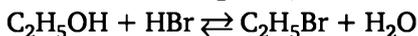
Работа 12 Синтез бромэтана



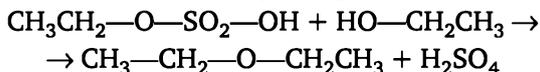
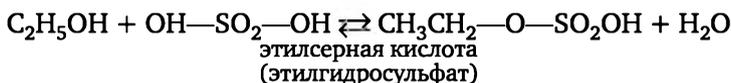
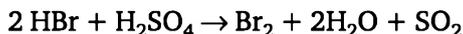
Основные характеристики:

М. в. 108,98; т. пл. -119°C ; т. кип. $38,4^\circ\text{C}$; n_{D}^{20} 1,4239.

Основная реакция:



Побочные реакции:



Реактивы:

- этиловый спирт 95 %
28 мл (0,5 моль);
- бромид калия
30 г (0,25 моль);
- серная кислота (плотность $1,835 \text{ г/см}^3$) 33 мл (0,6 моль);
- хлористый кальций (безводный)

Приборы и посуда:

- колба круглодонная на 250 мл;
- колба Вюрца на 100 мл или круглодонная колба с насадкой Вюрца;
- делительная воронка;
- прямой холодильник Либиха;
- дефлегматор;
- термометр от 20°C ;
- аллонж изогнутый;
- колбы конические на 50 мл (приемные);
- электроплитка;
- песчаная баня;
- кристаллизатор для приготовления ледяной бани

Сборка приборов

Прибор 1 (рис. 6.1). В песчаную баню помещают круглодонную колбу вместимостью 250 мл, соединяют ее с дефлегма-

тором и длинным холодильником, к которому присоединяют аллонж. Конец аллонжа опускают на 1—1,5 см в смесь воды со льдом, налитую в приемную колбу, которую погружают в ледяную баню.

Прибор 2 (рис. 6.2). Для перегонки бромэтана используют установку для простой перегонки, состоящей из колбы Вюрца (или круглодонной колбы с насадкой Вюрца), термометра, холодильника Либиха, изогнутого аллонжа и приемника. Так как бром обладает высокой летучестью, то для предотвращения потерь при перегонке приемную колбу необходимо охлаждать ледяной водой.

Выполнение синтеза

В реакционную колбу помещают 28 мл этанола и 20 мл холодной воды. (Вода добавляется для уменьшения образования побочного продукта — диэтилового эфира; сокращения потерь бромистоводородной кислоты, которая обладает высокой летучестью и для частичного разбавления серной кислоты, чтобы исключить окислительно-восстановительную реакцию образования брома. Этиловый спирт берется в избытке, чтобы полнее использовать бромистоводородную кислоту.) Колбу охлаждают и при постоянном перемешивании осторожно добавляют серную кислоту, а затем бромид калия. После прибавления всех реагентов собирают прибор 1 и нагревают на песчаной бане. Через некоторое время начинает отгоняться бромэтан, который собирается под слоем воды. Реакционную смесь нагревают до тех пор, пока из холодильника не перестанет стекать не растворяющийся в воде бромэтан. Если при отгонке налитая в приемник вода будет втягиваться в аллонж, то приемник опускают пониже, чтобы освободить конец аллонжа. Когда вода стечет в приемник, аллонж устанавливают в прежнее положение.

После окончания реакции содержимое приемника переносят в делительную воронку, отделяют нижний слой, содержащий бромэтан, в сухую колбу вместимостью 50—100 мл и добавляют небольшое количество прокаленного хлористого кальция для удаления остатков влаги. Через 30—40 мин высушенный бромэтан переносят в прибор 2 и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 36—40°C. Выход бромэтана ~22 г (80 %).

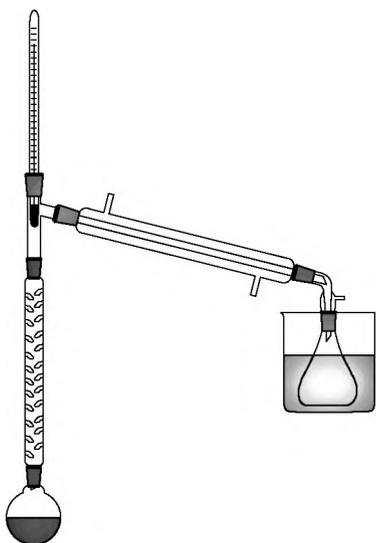


Рис. 6.1. Прибор 1

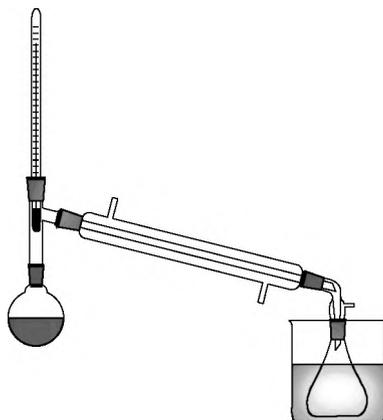


Рис. 6.2. Прибор 2

Неочищенный бромэтан окрашен в желтый цвет, что свидетельствует о наличии в нем примеси брома. В перегнанном бромэтане могут быть примеси диэтилового эфира и этанола, от которых можно избавиться промыванием в делительной воронке концентрированной кислотой.

Бромэтан — бесцветная жидкость с запахом эфира; в 100 мл воды при 20° С растворяется 0,914 г; хорошо растворяется в спирте, эфире; обладает свойствами, типичными для галогенпроизводных предельных углеводородов. На свету желтеет вследствие выделения свободного брома, поэтому хранить его следует в склянке из темного стекла с притертой крышкой. При повышенных концентрациях бромэтан вызывает поражение нервной системы.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются реакциями галогенирования?
2. Напишите уравнения реакций, которые протекают при взаимодействии этанола с KBr и H_2SO_4 .

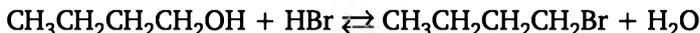
3. Как сдвинуть равновесие в сторону образования продукта реакции — бромэтана?
4. Почему бромэтан следует хранить в темной склянке?
5. Почему при получении бромэтана добавляют воду, хотя в результате основного процесса образуется вода и равновесие сдвигается в сторону исходных веществ?
6. Какие примеси содержит бромэтан? Как от них освободиться?
7. Где используется бромэтан? Приведите примеры.

Работа 13 Синтез 1-бромбутана C_4H_9Br

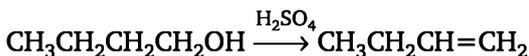
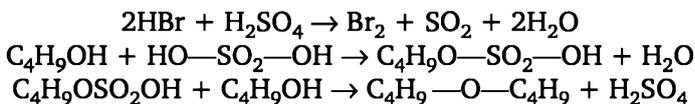
Основные характеристики:

М. в. 137,03; т. пл. $-112^{\circ}C$; т. кип. $100-104^{\circ}C$; n_{D}^{20} 1,440.

Основная реакция:



Побочные реакции:



Реактивы:

- 1-бутанол — 28 мл (0,32 моль);
- бромид калия — 30 г (0,25 моль);
- гидроокись натрия 10 %-ный раствор — 20 мл;
- серная кислота (плотность $1,835 \text{ г/см}^3$) — 23 мл (0,43 моль);
- хлорид кальция;
- гидросульфит натрия

Приборы и посуда:

- колба круглодонная на 250 мл;
- колба Вюрца на 50 мл или круглодонная колба с насадкой Вюрца;
- делительная воронка;
- прямой холодильник Либиха;
- обратный холодильник;
- дефлегматор;
- термометр от $20^{\circ}C$;
- аллонж изогнутый;
- колбы конические на 50 мл (приемные);
- электроплитка;
- песчаная баня;
- кристаллизатор для приготовления ледяной бани

Сборка приборов

Прибор 1 (рис. 6.3). В круглодонную колбу вместимостью 250 мл помещают несколько «кипелок» и соединяют ее с обратным холодильником, который неплотно закрепляют в штативе (это делается для того, чтобы иметь возможность встряхивать колбу для перемешивания реакционной смеси).

Прибор 2 (рис. 6.4). В круглодонную колбу вместимостью 250 мл вставляют дефлегматор, насадку Вюрца с термометром и нисходящим прямым холодильником Либиха, к которому присоединен аллонж и приемник.

Прибор 3 (рис. 6.5). В колбу Вюрца на 50 мл помещают «кипелки», вставляют термометр и присоединяют холодильник Либиха с аллонжем, который погружают в приемник.

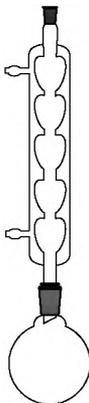


Рис. 6.3. Прибор 1

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу прибора 1 помещают 30 мл воды, 28 мл 1-бутанола и 30 г бромида калия. Колбу охлаждают водой со льдом и медленно прибавляют 23 мл серной кислоты, хорошо перемешивая смесь встряхиванием колбы. После прибавления всего количества серной кислоты колбу нагревают до кипения в течение 2 часов. Затем собирают прибор 2 и быстро отгоняют 1-бромбутан, который содержит примеси воды, дибутилового эфира, 1-бутена, 1-бутанола и брома.

Дистиллят из приемника переносят в делительную воронку, промывают 20 мл воды с небольшим количеством гидросульфита

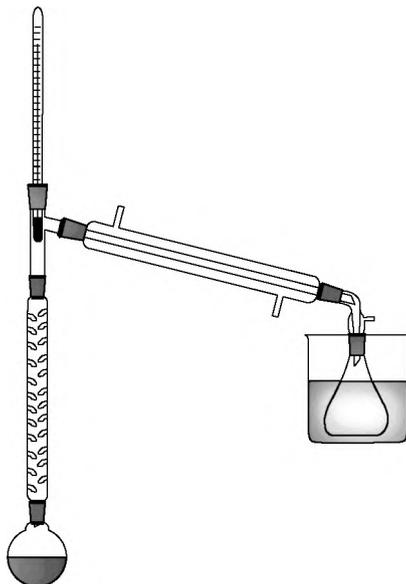


Рис. 6.4. Прибор 2

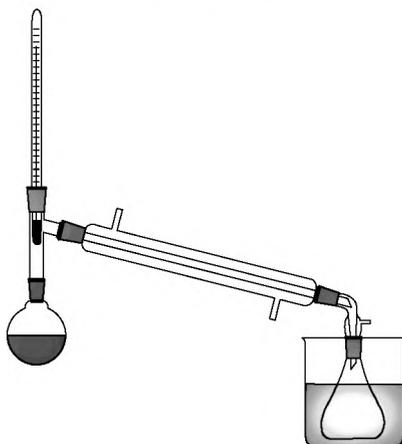


Рис. 6.5. Прибор 3

натрия, сливают нижний слой 1-бромбутана в чистую колбу. Делительную воронку моют, сушат и опять переносят в нее 1-бромбутан, к которому осторожно прибавляют равный объем серной кислоты для удаления дибутилового эфира. Происходит образование двух слоев: верхний — 1-бромбутан, нижний —

серноокислотный слой. Разделяют слои и промывают 1-бромбутан 20 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия. Мутный 1-бромбутан сушат ~ 5 г хлорида кальция, слегка подогревая. Как только содержимое колбы станет прозрачным, сливают высушенный 1-бромбутан в колбу Вюрца и перегоняют, собирая фракцию, кипящую в интервале 99—103°C. Выход 1-бромбутана ~ 23 г (67 %).

1-бромбутан — бесцветная жидкость, хорошо растворяется в спирте, ацетоне. На свету разлагается с выделением брома, поэтому хранить его следует в склянках из темного стекла с плотно притертой крышкой. 1-бромбутан имеет резкий запах. Работы с ним следует проводить в вытяжном шкафу. Он раздражающе действует на слизистые оболочки носа и глаз. Предельно допустимая концентрация в воздухе составляет 2,0 мг/м³.

Контрольные вопросы

1. Какие методы используют для введения галогена в молекулу органического соединения?
2. Какие спирты обладают наибольшей реакционной способностью: первичные, вторичные или третичные? Покажите это на примере бутиловых спиртов.
3. Какие правила техники безопасности необходимо соблюдать при синтезе 1-бромбутана?
4. Как сдвинуть равновесие в сторону образования продукта реакции — 1-бромбутана?
5. Нужно ли 1-бромбутан хранить в темной склянке? Почему?
6. Какие примеси содержит 1-бромбутан? Как от них освободиться?
7. Где используется 1-бромбутан?

6.2. Реакции окисления

Реакции окисления широко используются для получения различных кислородсодержащих органических соединений. Окисляемость органических соединений связана с наличием атомов водорода, так как окисление идет с отдачей атомов водорода или с присоединением атомов кислорода. Для окисления чаще всего применяют следующие окислители: кислород воздуха, перманганат калия, дихромат калия или натрия в сер-

ной кислоте (хромовая смесь), азотная кислота, озон, диоксид свинца, оксид серебра и др. В зависимости от силы окислителя и строения исходного соединения получают альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.

Окисление спиртов

Для окисления первичных спиртов до альдегидов обычно применяют хромовую смесь, диоксид марганца, азотную кислоту. Однако образующийся альдегид может подвергаться дальнейшему окислению в соответствующую кислоту, и таким образом уменьшается выход продукта реакции. Для того, чтобы предотвратить этот процесс, необходимо удалять альдегид из реакционной смеси, а также не допускать избытка окислителя. Кроме того, наряду с кислотами в качестве побочного продукта могут образовываться сложные эфиры (продукты этерификации исходного спирта образующейся кислотой).

Окисление вторичных спиртов идет легче, чем окисление первичных спиртов, и дает лучшие выходы, при этом образуются кетоны, которые устойчивы к действию окислителей. Однако в жестких условиях проведения реакции (нагревание с хромовой смесью или азотной кислотой) происходит дальнейшее окисление кетонов с разрывом углеродной цепи и образованием смеси карбоновых кислот с меньшим количеством углеродных атомов, чем в исходном кетоне.

Третичные спирты окисляются только в жестких условиях с разрывом углерод-углеродных связей и образованием сложной смеси продуктов окисления.

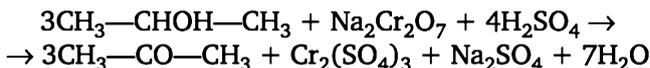
Работа 14 Синтез ацетона



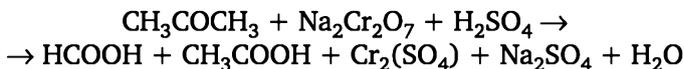
Основные характеристики:

М. в. 58.08; т. пл. $-95,35^\circ\text{C}$; т. кип. 56°C ; n_{D}^{20} 1,359; d_{20} 0,790.

Основная реакция:



Побочная реакция:



Реактивы:

- изопропиловый спирт — 15,6 г (20 мл), 0,26 моль;
- дихромат натрия — 15 г, 0,06 моль;
- серная кислота (плотность 1,83 г/см³) — 18 мл

Приборы и посуда:

- круглодонная двухгорлая колба на 250 мл;
- обратный холодильник;
- химический стакан на 250 мл;
- прямой холодильник Либиха;
- аллонж;
- коническая колба на 100 мл;
- капельная воронка;
- термометр;
- колбонагреватель

Сборка приборов

Прибор 1 (рис. 6.6). В двухгорлую круглодонную колбу вставляют капельную воронку и обратный холодильник. Колбу закрепляют в штативе таким образом, чтобы можно было ее периодически встряхивать.

Прибор 2 (рис. 6.7). В двухгорлой колбе заменяют обратный холодильник на прямой холодильник Либиха, к которому подсоединен аллонж и приемная колба на 50 мл. Капельную воронку убирают и открытое горло закрывают стеклянной пробкой.

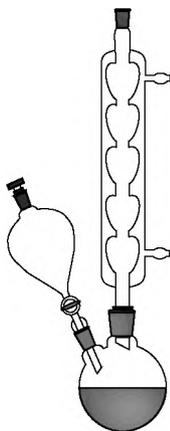


Рис. 6.6. Прибор 1

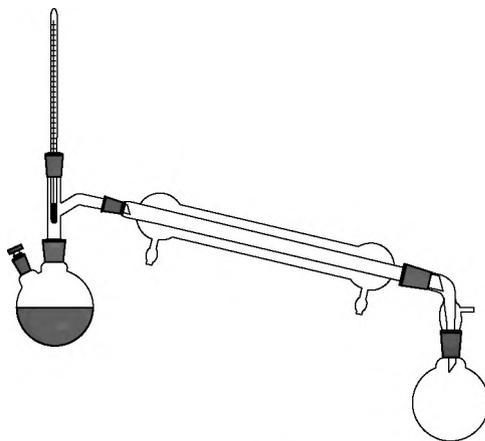


Рис. 6.7. Прибор 2

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу прибора 1 наливают 20 мл изопропилового спирта. В химическом стакане готовят хромовую

смесь, растворяя 15 г дихромата натрия в 60 мл воды и осторожно приливают концентрированную серную кислоту. Хромовую смесь охлаждают до комнатной температуры и переносят в капельную воронку. Медленно прибавляют смесь к изопропиловому спирту с такой скоростью, чтобы реакционная смесь слабо кипела.

Когда вся хромовая смесь будет прибавлена, колбу нагревают на водяной бане в течение ~10 мин. Затем обратный холодильник заменяют на прямой (прибор 2) и начинают перегонку. Собирают фракцию, кипящую при температуре 55—58°C. Выход ацетона ~13 г (85 %).

Ацетон — это прозрачная, легко воспламеняющаяся жидкость. Он хорошо смешивается с водой, спиртом, диэтиловым эфиром в любых соотношениях. Ацетон применяется как растворитель для органических веществ, является составляющей композицией жидкости для снятия лака, некоторых чистящих веществ, клеев, лаков и т. д. Ацетон обладает раздражающим и наркотическим действием, работы с ним следует проводить в вытяжном шкафу.

Контрольные вопросы

1. С чем связана окисляемость органических соединений? Напишите реакцию последовательного окисления толуола.
2. Какие окислители используются для окисления органических соединений?
3. Какие вещества образуются при окислении спиртов?
4. Какие спирты легче окисляются и почему — первичные, вторичные, третичные? Покажите на примере бутиловых спиртов.
5. Напишите уравнения реакций окисления пропилового и изопропилового спиртов хромовой кислотой. Какие продукты при этом получаются?
6. Какие визуальные изменения происходят при окислении изопропилового спирта хромовой смесью?
7. Какие побочные продукты реакции идут при окислении спиртов в жестких условиях?
8. Почему при окислении изопропилового спирта следует брать дихромат натрия, а не калия?
9. Где применяется ацетон? Приведите примеры.
10. Почему с ацетоном следует работать в вытяжном шкафу? Как пары ацетона влияют на самочувствие человека?

Окисление метильных и метиленовых групп

Окисление насыщенных углеводородов происходит только в очень жестких условиях, например при нагревании с горячей хромовой смесью. При этом получается сложная смесь продуктов: кетонов, карбоновых кислот, и конечным продуктом окисления углеводородов является углекислый газ CO_2 . Поэтому окисление насыщенных углеводородов не является препаративным методом получения определенных соединений, а используется в анализе для количественного определения углерода и водорода.

Метильная группа окисляется легче, если она связана с кратной связью или ароматическим кольцом. Алкильные группы (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 и др.), находящиеся в бензольном кольце, легко окисляются хромовой смесью, азотной кислотой или перманганатом калия до карбоксильных групп. Окисление перманганатом калия проводят в кислой, нейтральной или щелочной средах. Наиболее сильно окислительные свойства KMnO_4 проявляются в кислой среде в присутствии серной кислоты, но для препаративного окисления обычно используют нейтральные или щелочные условия проведения реакции. Так при окислении *n*-нитротолуола образуется *n*-нитробензойная кислота, а при окислении толуола в щелочной среде получают бензойную кислоту, причем щелочная среда образуется во время реакции за счет выделяющегося гидроксида калия. Метильные и метиленовые группы, соединенные с карбонильной группой или с двойной и тройной связью, окисляются диоксидом селена SeO_2 до $\text{C}=\text{O}$ -групп.

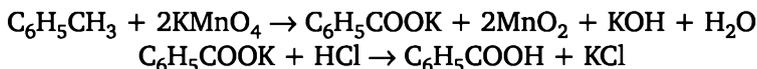
Работа 15 Синтез бензойной кислоты



Основные характеристики:

М. в. 122,05; т. пл. 122,4°C; т. возг. 100°C; т. кип. 249°C.

Основные реакции:



Реактивы:

- толуол — 2,5 г или 3 мл (0,02 моль);
- перманганат калия 3,2 г (0,02 моль);
- соляная кислота (1:1)

Приборы и посуда:

- круглодонная двугорлая колба на 250 мл;
- мешалка;
- обратный холодильник;
- воронка Бюхнера;
- колба Бунзена;
- химический стакан на 500 мл;
- электроплитка или песчаная баня

Сборка приборов

Прибор 1 (рис. 6.8). Круглодонную колбу помещают на колбонагреватель или песчаную баню, в одно горло вставляют обратный холодильник, в другое — механическую мешалку.

Прибор 2 (рис. 6.9). Колбу Бунзена с установленной воронкой Бюхнера подсоединяют к водоструйному насосу (прибор для фильтрации).

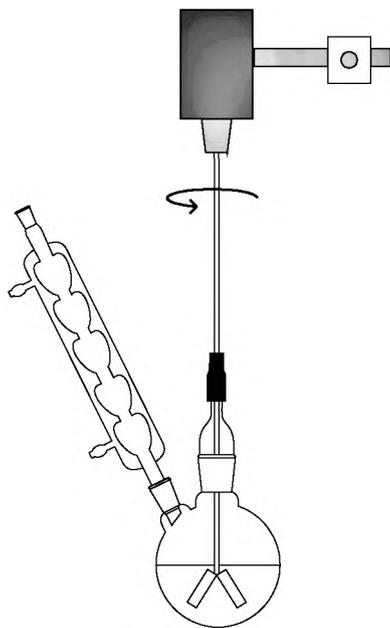


Рис. 6.8. Прибор 1

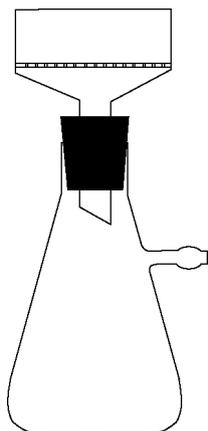


Рис. 6.9. Прибор 2

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу прибора 1 помещают 3 мл толуола, 3,2 г тонкоизмельченного перманганата калия и 75 мл воды. Содержимое колбы нагревают при легком кипении в течение ~3 ч при постоянном перемешивании. Об окончании реакции свидетельствует обесцвечивание раствора и появление на стенках колбы коричневого осадка MnO_2 . Если раствор после нагревания остается окрашенным в розовый цвет, то в реакционную массу добавляют несколько капель этанола или немного щавелевой кислоты (эти добавки восстанавливают не прореагировавший перманганат калия, и раствор обесцвечивается).

По окончании реакции и охлаждении отфильтровывают выпавший диоксид марганца на воронке Бюхнера (прибор 2) и два раза промывают осадок небольшим количеством горячей воды. Фильтрат упаривают на песчаной бане до объема ~15—20 мл (выпаривание проводят в вытяжном шкафу!). Если выпадает диоксид марганца, то его вновь отфильтровывают и промывают один раз 5 мл горячей воды. Фильтрат, который представляет собой калиевую соль бензойной кислоты, переводят в свободную кислоту, прибавляя разбавленную соляную кислоту до кислой среды (проверяют по универсальной индикаторной бумажке до pH ~5).

Выпавшую бензойную кислоту отсасывают на маленькой воронке Бюхнера (прибор 2), промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе. Выход бензойной кислоты ~1 г (80 %).

Бензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество, трудно растворимое в холодной воде (0,2 г в 100 мл воды при температуре 18°C), хорошо растворима в хлороформе, ацетоне, бензоле, метаноле. Бензойная кислота и ее соли обладают высокой бактерицидной активностью. Благодаря этому, а также нетоксичности, бензойную кислоту применяют как консервант в пищевой промышленности (добавку к соусам, джемам, фаршу и т. д.), антисептик в медицине, парфюмерии и косметике. Бензойная кислота содержится в клюкве, бруснике, морошке. Ее используют для получения таких химически важных веществ, как фенол, лактам и др. Эфиры бензойной кислоты используют как стабилизаторы и ароматизаторы в пищевой и косметической промышленности.

Контрольные вопросы

1. Какие окислители можно использовать для окисления алкильных групп, связанных с бензольным кольцом?
2. Напишите реакции окисления *p*-ксилола (диметилбензола) дихроматом калия и перманганатом калия.
3. Какие заместители в бензольном кольце (донорные или акцепторные) способствуют более легкому протеканию реакции окисления?
4. Бензойную кислоту получают окислением толуола в нейтральной или щелочной среде. А как будет идти реакция в более жестких условиях (высокая температура, KMnO_4 , H_2SO_4)?
5. Опишите физические свойства бензойной кислоты. Где она находит применение?

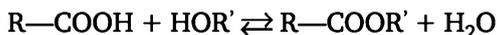
6.3. Реакции ацилирования

Реакцией ацилирования называется процесс замещения атома водорода некоторых функциональных групп на остаток карбоновой кислоты — ацил ($\text{R}-\text{C}=\text{O}$). В результате ацилирования спиртов получают сложные эфиры. В качестве ацили-

рующих агентов применяют карбоновые кислоты, реакционно способные эфиры, ангидриды и хлорангидриды кислот.

Ацилирование спиртов

При ацилировании спиртов карбоновыми кислотами образуются сложные эфиры и вода:



Эта реакция называется реакцией этерификации. Показано, что если в реакцию вводить эквимолекулярные количества исходных веществ, то в начале реакции скорость прямой реакции будет большая, а скорость обратной — незначительная. По мере образования сложного эфира и воды скорость обратной реакции быстро возрастает и наконец наступает момент динамического равновесия, при котором количество образующегося эфира и воды будет равно количеству спирта и кислоты, получающихся при гидролизе эфира.

Чтобы сместить равновесие в сторону образования сложного эфира, следует брать избыток кислоты или спирта или удалять из сферы реакции образующийся эфир или воду. При получении низкокипящих эфиров (например уксусноэтилового, т. кип. 77°C) из реакционной колбы отгоняют сложный эфир, а при получении высококипящих отгоняют воду.

Взаимодействие между кислотами и спиртами при комнатной температуре протекает медленно. Для увеличения скорости реакции повышают температуру и применяют катализаторы. Такими катализаторами являются ионы водорода, которые получают при диссоциации сильных минеральных кислот (серной, соляной).

Концентрированная серная кислота очень часто применяется при реакции этерификации, так как она является не только источником ионов водорода и, соответственно, катализатором процесса, но и связывает образующуюся воду, тем самым сдвигая равновесие в сторону образования сложного эфира. Однако в сильно кислой среде возрастает склонность к образованию побочных продуктов реакции, а именно простых эфиров и олефинов.

Реакция ацилирования спиртов карбоновыми кислотами дает хорошие результаты только с первичными спиртами и низкомолекулярными кислотами. Вторичные спирты дают выход сложного эфира ~40 %, а третичные — только 3 %.

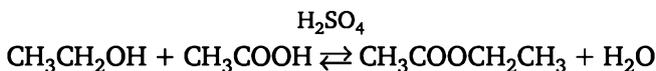
Работа 16
Синтез уксусноэтилового эфира (этилацетата)



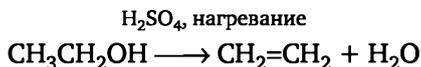
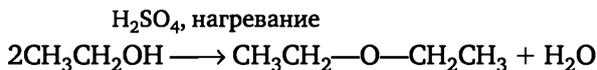
Основные характеристики:

М. в. 88,10; т. кип. 77°C; т. пл. -83,6°C; n_{D}^{20} 1,372; d_{20} 0,900 г/мл.

Основная реакция:



Побочные реакции:



Реактивы:

- этиловый спирт 95 %
22,5 мл (0,37 моль);
- уксусная кислота
20 мл (0,3 моль) ледяная;
- кальций хлористый 8 г;
- серная кислота (плотность 1,835) 2,5 мл;
- натрий углекислый 2 %-ный раствор;
- магний серноокислый безводный

Приборы и посуда:

- круглодонная колба на 100 мл;
- насадка Вюрца;
- прямой холодильник Либиха;
- термометр;
- аллонж;
- воронка капельная;
- воронка делительная;
- колбы конические плоскодонные на 100 мл;
- колбонагреватель или плитка с масляной баней

Сборка приборов

Прибор 1 (рис. 6.10). В круглодонную колбу вставляют насадку Вюрца, в верхнее отверстие которой устанавливают капельную воронку, а в боковой отвод — прямой холодильник, снабженный аллонжем. К аллонжу присоединяют приемную коническую колбу.

Прибор 2 (рис. 6.11). В круглодонную колбу, снабженную насадкой Вюрца, вставляют термометр, прямой холодильник с аллонжем и приемной колбой (установка для простой перегонки).

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу (прибор 1) помещают 2,5 мл этилового спирта, 2,5 мл серной кислоты и нагревают на масляной бане до 140°C. По достижении этой температуры начинают медленно прибавлять из капельной воронки смесь этанола и уксусной кислоты. Прибавление ведут с такой скоростью, с какой отгоняется этилацетат. Вместе с этилацетатом отгоняется некоторое количество спирта (температура кипения этанола 78°C), поэтому спирт берут в избытке, а выход продукта рассчитывают на взятое количество уксусной кислоты.

После окончания реакции (примерно через 2 ч), дистиллят, содержащий этилацетат, избыток спирта и не прореагировавшую кислоту, переносят в делительную воронку и встряхивают с 2 %-ным раствором соды для удаления остатков кислоты до тех пор, пока верхний слой не будет показывать нейтральную или слабощелочную реакцию по универсальной индикаторной бумажке (примечание 1)

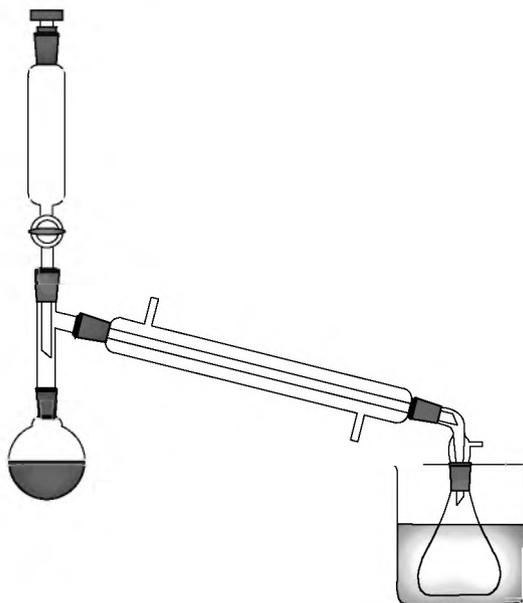


Рис. 6.10. Прибор 1

Затем отделяют нижний водный слой, а верхний промывают насыщенным раствором хлорида кальция для удаления остат-

ка этилового спирта (примечание 2). Снова отделяют верхний слой, помещают его в сухую коническую колбу и высушивают безводным сульфатом магния или натрия. После высушивания (через ~30—40 мин) эфир отфильтровывают от осушителя и перегоняют на водяной бане (прибор 2).

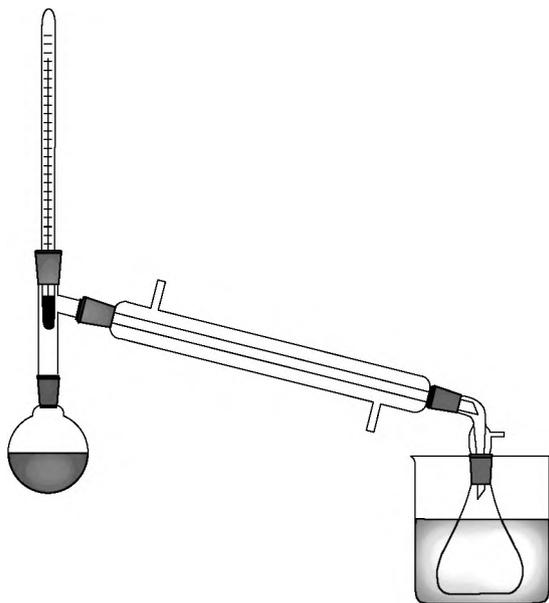


Рис. 6.11. Прибор 2

При температуре 71—75°C отгоняется смесь спирта с этилацетатом, а при 75—78°C отгоняется относительно чистый уксусноэтиловый эфир. Выход его составляет ~20 г (55 %).

Примечание 1. Раствор карбоната натрия следует прибавлять медленно, чтобы избежать вспенивания жидкости из-за выделяющейся диоксида углерода.

Примечание 2. Хлорид кальция дает с этиловым спиртом комплексное соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которое не растворимо в этилацетате, но хорошо растворяется в воде.

Уксусноэтиловый эфир (этилацетат) — это бесцветная жидкость, с характерным карамельным запахом. Он хорошо растворяется в воде, спирте, хлороформе, бензоле и др. Применяется как растворитель нитроцеллюлозы, целлулоида, жиров, воска,

лаков, смол. Используется как компонент фруктовых эссенций. В лаборатории из него получают ацетоуксусный эфир и ацетилацетон. В больших количествах токсичен, вызывает раздражение слизистых оболочек.

Контрольные вопросы

1. Какой процесс называется ацилированием? Какие вещества образуются при ацилировании спиртов? Что такое этерификация и омыление?
2. Назовите наиболее часто применяемые ацилирующие агенты.
3. Напишите уравнение реакции взаимодействия пропилового спирта с уксусной кислотой.
4. Что такое обратимая реакция? Приведите пример обратимой реакции. Как можно сдвинуть равновесие в сторону образования конечных продуктов реакции?
5. Какие вещества используют для увеличения скорости реакции?
6. Какие спирты обладают большей реакционной способностью — первичные, вторичные или третичные?
7. Какие побочные реакции идут при взаимодействии спирта с кислотой в присутствии H_2SO_4 ?
8. Почему при взаимодействии этанола с уксусной кислотой удаляют образующийся эфир, а не воду?
9. Для чего после отгонки этилацетата его следует промыть раствором соды и насыщенным раствором CaCl_2 ?
10. Опишите физические свойства этилацетата и приведите примеры его использования.

Работа 17

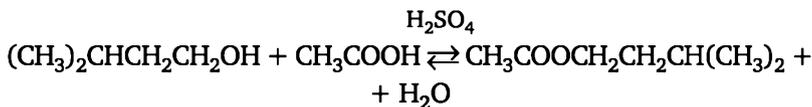
Синтез уксусноизоамилового эфира (изоамилацетата)



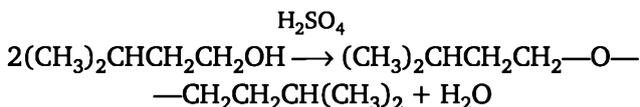
Основные характеристики:

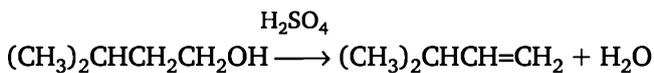
М. в. 130,18; т. кип. 142°C ; т. пл. $-78,5^\circ\text{C}$; n_D^{20} 1,405; d_{20} 0,872 г/см³.

Основная реакция:



Побочные реакции:





Реактивы:

- изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол) 22 г (0,25 моль) (26 мл);
- уксусная кислота ледяная 18 г (0,3 моль) (17 мл);
- серная кислота (плотность 1,835 г/см³) 0,5 мл;
- натрия карбонат, 5 %-ный раствор;
- кальций хлористый гранулированный;
- магний сернокислый

Приборы и посуда:

- колба круглодонная на 100 мл;
- насадка Дина — Старка;
- обратный холодильник;
- прямой холодильник Либиха;
- насадка Вюрца;
- аллонж;
- воронка делительная;
- дефлегматор;
- колбы конические плоскодонные на 50—100 мл;
- термометр;
- колбонагреватель или песчаная баня

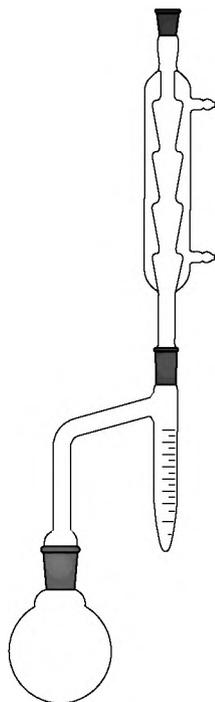


Рис. 6.13. Прибор 2

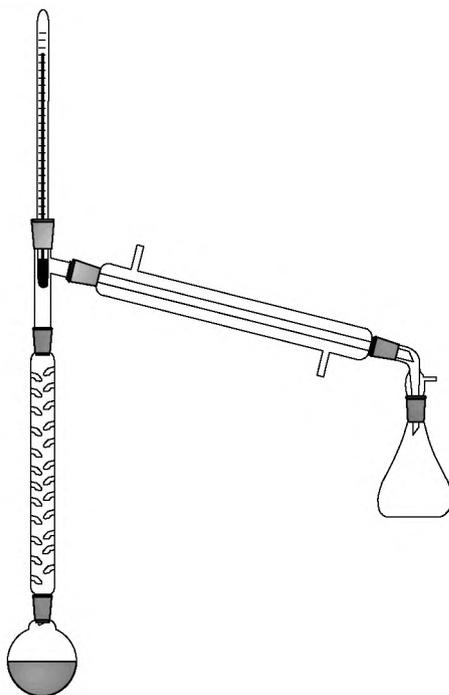


Рис. 6.12. Прибор 1

Сборка приборов

Прибор 1 (рис. 6.12). Круглодонную колбу соединяют с насадкой Дина-Старка, в которую вставлен обратный холодильник. Колбу устанавливают в колбонагреватель или помещают на песчаную баню.

Прибор 2 (рис. 6.13). В круглодонную колбу устанавливают дефлегматор с насадкой Вюрца. В верхнее отверстие вставляют термометр, а боковое отверстие соединяют с прямым холодильником, аллонжем и приемной колбой.

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу прибора 1 помещают 20 мл изоамилового спирта, 17 мл ледяной уксусной кислоты и 0,5 мл серной кислоты. Колбу нагревают на песчаной бане или колбонагревателе до тех пор, пока в насадке Дина — Старка не образуются два слоя: нижний (водный) и верхний (образовавшийся эфир, уксусная кислота и спирт), который стекает обратно в реакционную колбу. Окончание реакции определяют по количеству выделившейся воды (~4,5 мл) или пока в «ловушке» не перестанет увеличиваться слой воды. Смесь переносят в делительную воронку и отделяют эфирный слой от водного, затем эфирный раствор промывают водой, 5 %-ным раствором карбоната натрия и вновь водой до нейтрального pH (проверяют универсальной индикаторной бумажкой). Эфирный раствор переносят в коническую колбу, добавляют осушитель CaCl_2 или MgSO_4 и оставляют для высушивания ~на 30—40 мин.

Затем переносят высушенный продукт в прибор 2 и перегоняют, собирая фракцию, кипящую в интервале температур 136—142°C. Выход изоамилацетата составляет ~27 г (80 %).

Уксусноизоамиловый эфир (изоамилацетат) — это бесцветная жидкость с фруктовым запахом. Растворимость в 100 г воды составляет 0,31 г, хорошо смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом. Применяется как растворитель нитроцеллюлозы, а также в пищевой промышленности под названием грушевой эссенции. Кроме того, используется в парфюмерно-косметической, лакокрасочной, кожевенной промышленности. В больших количествах изоамилацетат токсичен, пары его раздражают слизистые оболочки глаз, носа, верхних дыхательных путей и обладают наркотическим действием.

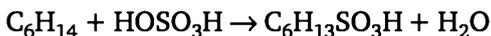
Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения основной и побочных реакций, происходящих при взаимодействии изоамилового спирта с уксусной кислотой.
2. Как называется реакция получения сложных эфиров?
3. Почему при получении изоамилацетата необходимо удалять воду из реакционной смеси?
4. Для чего служит насадка Дина — Старка? Что она собой представляет?
5. Какие вещества содержатся в продуктах реакции? Для чего эфирный раствор перед перегонкой необходимо промывать водой и раствором соды? Напишите реакции.
6. Объясните необходимость добавления серной кислоты для протекания основной реакции получения изоамилацетата.
7. Опишите физические свойства изоамилацетата и приведите примеры его использования.

6.4. Реакции сульфирования

Сульфированием называется процесс введения сульфогруппы (SO_2OH) в органическое соединение. Продуктами реакции являются сульфокислоты. Для введения сульфогруппы применяются различные сульфорирующие агенты: серная кислота различной концентрации, серный ангидрид, олеум и др.

Насыщенные углеводороды устойчивы к действию обычных сульфорирующих агентов, поэтому высшие углеводороды (от гексана) сульфируются 15 %-ным олеумом при температуре кипения:



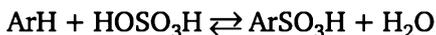
В промышленности для сульфирования насыщенных углеводородов применяют смесь оксида серы (IV) и хлора (сульфохлорирование) или оксида серы (IV) в токе кислорода.

Сульфокислоты и их производные находят широкое применение; они являются полупродуктами в производстве фенолов и нафтолов; используются в производстве азокрасителей, моющих веществ, лекарственных препаратов, ПАВ и др.

Сульфирование ароматических соединений

Ароматические углеводороды сульфируются значительно легче, чем алифатические, причем наиболее легко идут реак-

ции с полициклическими углеводородами (антрацен, фенантрен и др.), труднее — с нафталином и бензолом. Сульфирование серной кислотой — это обратимый процесс:



Вода, выделяющаяся при реакции, понижает концентрацию серной кислоты, которая при этом теряет свои сульфлирующие свойства, поэтому при сульфировании применяют избыток серной кислоты или используют олеум с таким содержанием SO_3 , которого достаточно для связывания выделяющейся воды.

Легкость сульфирования производных ароматических углеводородов зависит от природы заместителей, находящихся в кольце. Заместители I рода (OH, OR, NH_2 , Alk) облегчают введение сульфогруппы; заместители II рода (NO_2 , SO_3H , COOH, Hal) затрудняют введение сульфогруппы. Важным фактором, влияющим на течение реакции сульфирования, является температура. Повышение температуры реакции, с одной стороны, способствует ускорению реакции, с другой стороны, способствует образованию различных побочных продуктов (полисульфокислот, сульфонов, продуктов реакции окисления и конденсации). Кроме того, следует поддерживать необходимую температуру и для того, чтобы контролировать место вхождения сульфогруппы по отношению к имеющемуся заместителю. При сульфировании соединений с заместителями I рода повышение температуры способствует увеличению выхода *пара*-изомера. Например, при 0°C из толуола образуются *орто*- и *пара*-толуолсульфокислоты примерно в равных количествах, а при 100°C получается 79 % *пара*-изомера и лишь 13 % *орто*-изомера. Сульфирование фенола при комнатной температуре приводит к образованию *орто*-фенолсульфокислоты, а при 100°C — к *пара*-изомеру.

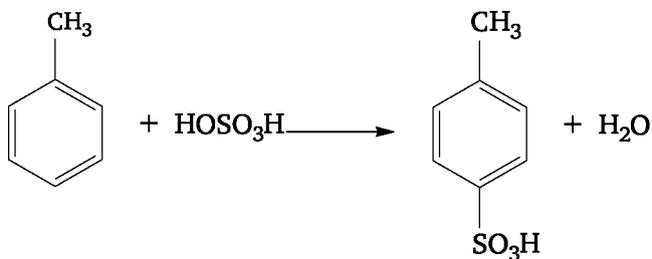
Сульфокислоты являются трудно характеризруемыми веществами, так как большинство из них не имеют определенных температур плавления и кипения. Кроме того, при выделении свободных сульфокислот трудно освободиться от неорганических примесей (из-за хорошей растворимости сульфокислот в воде). В связи с этим сульфокислоты выделяют обычно в виде солей, которые могут быть очищены кристаллизацией, и многие из них имеют характерные температуры плавления.

Работа 18
Получение натриевой соли пара-толуолсульфонокислоты
 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$

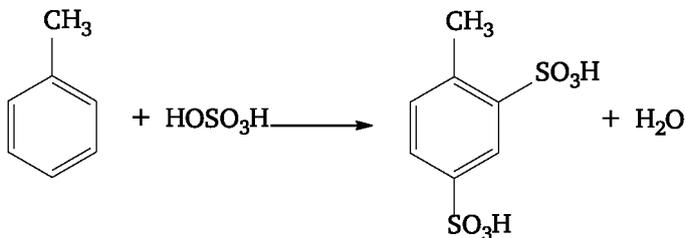
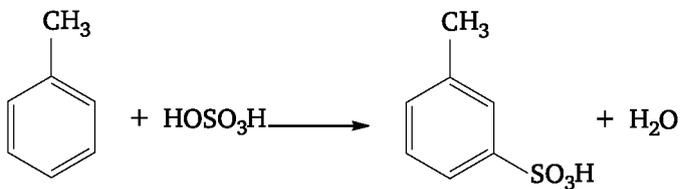
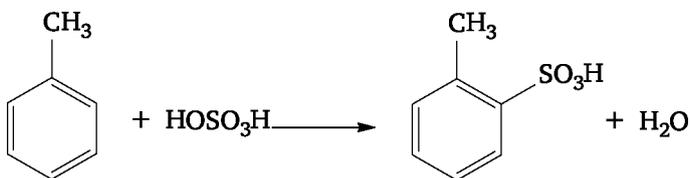
Основные характеристики:

М. в. 194,20; т. пл. $-106\text{--}107^\circ\text{C}$; т. кип. -140°C .

Основная реакция:



Побочные реакции:



Реактивы:

- толуол — 16 мл (0,15 моль);
- серная кислота (плотность 1,835 г/мл) — 9,5 мл (0,18 моль);
- углекислый натрий — 8 г;
- хлорид натрия — 20 г

Приборы и посуда:

- колба круглодонная на 100 мл;
- обратный холодильник;
- стакан термостойкий;
- воронка Бюхнера;
- колба Бунзена;
- магнитная мешалка с термонагревателем

Сборка приборов

Прибор 1 (рис. 6.14). В круглодонную колбу вставляют обратный холодильник и устанавливают на магнитную мешалку с нагревателем. В колбу помещают «якорек» для перемешивания.

Прибор 2 (рис. 6.15). Колбу Бунзена с установленной в ней воронкой Бюхнера подсоединяют к вакуумному насосу.

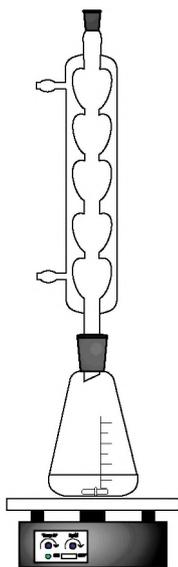


Рис. 6.14. Прибор 1

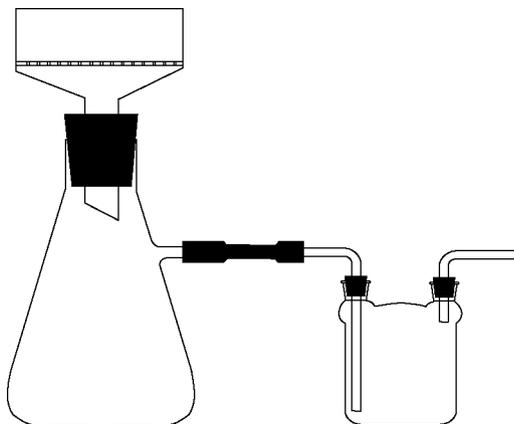


Рис. 6.15. Прибор 2

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу прибора 1 помещают 16 мл толуола и осторожно приливают 9,5 мл серной кислоты. Реакционную смесь кипятят в течение 1 ч при перемешивании.

Реакция считается законченной, когда слой толуола почти исчезает, а из холодильника лишь изредка стекают капли конденсата. Затем теплую реакционную массу выливают в стакан с 70 мл воды (если реакционная смесь начнет кристаллизоваться, ее необходимо подогреть) и колбу ополаскивают водой из промывалки. Кислый раствор осторожно нейтрализуют углекислым натрием, прибавляя его небольшими порциями, чтобы избежать вспенивания раствора. Затем добавляют в раствор 20 г хлорида натрия и нагревают смесь до кипения. Полученный раствор охлаждают водой со льдом.

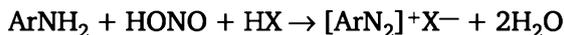
Выпавшие кристаллы натриевой соли *n*-толуолсульфокислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера (прибор 2) и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Выход продукта составляет ~8 г (~30 %).

Контрольные вопросы

1. Как называются вещества, которые получают при действии серной кислоты на органические соединения?
2. Какие сульфлирующие агенты используют для получения сульфокислот?
3. Почему сульфирование толуола серной кислотой проводят при температуре 100°C?
4. Как температура влияет на соотношение изомеров? Покажите примерами.
5. Напишите уравнения побочных реакций, которые протекают при действии серной кислоты на толуол?
6. Как заместители влияют на направление вступления сульфогруппы в бензольное кольцо?
7. Почему сульфокислоты рекомендуется выделять в виде их солей?
8. Где применяются сульфокислоты и их производные?
9. Что произойдет, если при нейтрализации кислого раствора добавлять соду одним приемом? Напишите реакцию, которая при этом происходит.

6.5. Реакции диазотирования и азосочетания

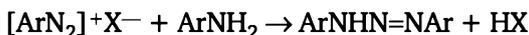
Реакция диазотирования заключается в образовании солей диазония при взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой в кислой среде:



Для реакции диазотирования обычно применяется не свободная азотистая кислота, которая очень неустойчива, а кислота, которая выделяется при взаимодействии нитрита натрия или калия с минеральной кислотой (чаще всего соляной или серной). При этом образуется соль диазония, диссоциирующая на катион диазония и анион кислоты:



Скорость реакции диазотирования зависит от строения амина и природы участвующей в реакции кислоты. Для диазотирования 1 моль ароматического амина теоретически необходим 1 моль нитрита натрия и 2 моль одноосновной минеральной кислоты. Практически же применяют значительно большее количество кислоты, примерно 2,5—3 моль на 1 моль амина и 1 моль нитрита натрия. Избыток минеральной кислоты необходим для предотвращения сочетания образовавшейся соли диазония с еще не прореагировавшим свободным амином, так как в слабокислой среде протекает побочная реакция с образованием диазоаминосоединений:



Реакцию диазотирования проводят в толстостенном стакане при постоянном перемешивании реакционной смеси, чтобы избежать местных перегревов. Соли диазония неустойчивы и легко разлагаются водой при повышении температуры, поэтому реакцию диазотирования проводят при низких температурах (0—5°C). Азотистая кислота взаимодействует с амином постепенно, поэтому нитрит натрия следует приливать медленно, не допуская повышения температуры и накопления свободной азотистой кислоты.

Контролируют реакцию диазотирования по присутствию свободной азотистой кислоты, а также других минеральных кислот. Для этого используют иодкрахмальную бумагу, которая при нанесении на нее капли реакционного раствора окрашивается в серо-синий цвет, при избытке азотистой кислоты бумага окрашивается в темно-бурый цвет. Количество минеральной кислоты определяют с помощью универсальной индикаторной бумажки.

Растворы солей диазония нельзя оставлять на длительное время и держать на солнечном свете. Соли диазония обычно

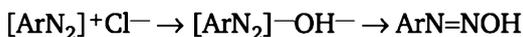
не удается выделить в свободном виде из-за их неустойчивости, поэтому реакции с солями диазония всегда проводят в водных растворах сразу после их образования.

Соли диазония обладают большой реакционной способностью. Для них характерны два типа реакций: 1) сопровождающиеся выделением азота; 2) идущие без выделения азота.

Реакции солей диазония, идущие без выделения азота

Взаимодействие солей диазония с ароматическими аминами или фенолами происходит без выделения азота и приводит к образованию соединений $\text{ArN}=\text{NAr}'$. Эта реакция называется реакцией азосочетания, а продукты, получающиеся при этом, называются азосоединениями. Последние имеют яркую окраску, которая обусловлена наличием в молекуле хромоформной группировки $-\text{N}=\text{N}-$. Реакция азосочетания широко используется в промышленности для получения азокрасителей.

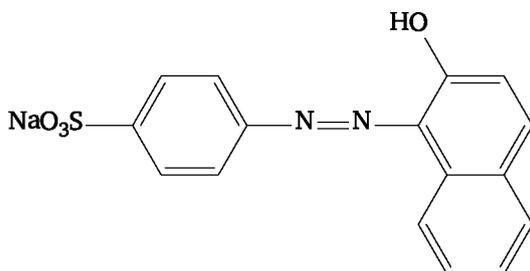
Для каждой реакции азосочетания имеется определенное оптимальное значение pH. В сильноокислой среде реакция не идет, так как очень понижены концентрации свободного амина и иона фенолята. В сильнощелочной среде из соли диазония выделяется свободное основание — гидрат диазония, который затем перегруппировывается в диазогидрат:



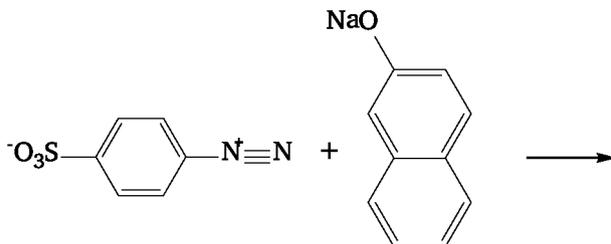
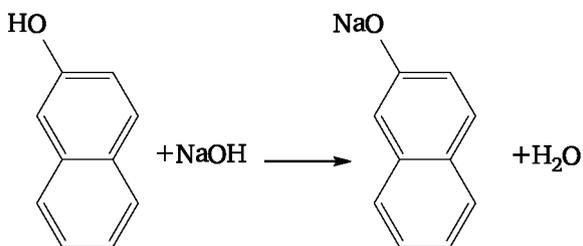
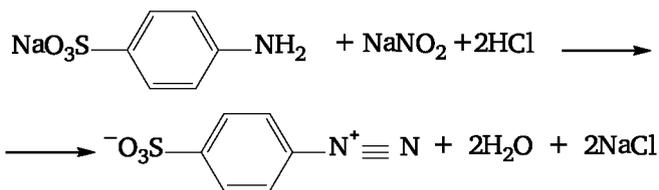
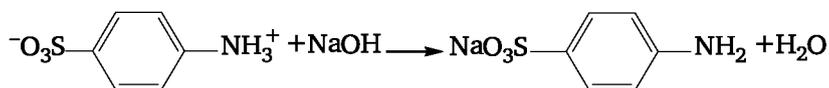
Диазогидрат не способен к реакции азосочетания. Таким образом, для азосочетания в случае применения аминов наиболее благоприятной средой является слабокислая среда, а в случае применения фенолов — слабощелочная среда. Амины, образующие соли диазония, называются диазокомпонентами красителя, а амины и фенолы, вступающие в азосочетание, — азокомпонентами. Степень легкости азосочетания определяется природой реагирующих веществ: легче оно протекает с фенолами, труднее — с аминами. Активность диазокомпонентов увеличивают галогены, карбоксильная, карбонильная, нитро- и сульфогруппы. Эти же заместители понижают активность азокомпонентов, поэтому, подбирая условия реакции, необходимо учитывать реакционную способность диазо- и азокомпонентов.

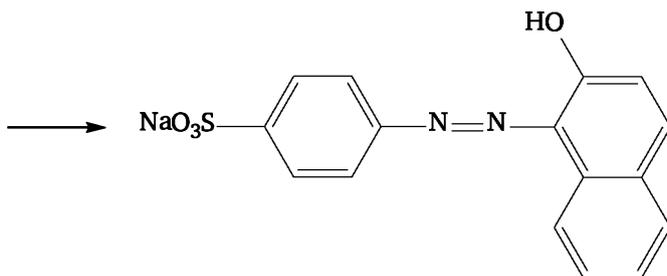
Работа 19

Синтез β -нафтолоранжа



Основные реакции:





Реактивы:

- сульфаниловая кислота
2,5 г (0,0125 моль);
- нитрит натрия 1 г (0,015 моль);
- β-нафтол 1,8 г (0,0125 моль);
- гидроксид натрия, 2М раствор
10 мл;
- соляная кислота, 2М раствор
10 мл;
- хлорид натрия 1 г

Приборы и посуда:

- стакан химический
на 250 мл;
- стакан химический
на 100 мл;
- колба Бунзена;
- воронка Бюхнера;
- кристаллизатор для ледяной
бани;
- роторная мешалка

Сборка приборов

Прибор 1 (рис. 6.16). Устанавливают роторную лабораторную мешалку. В качестве емкости для перемешивания используют химический стакан на 250 мл.

Прибор 2 (рис. 6.17). Колбу Бунзена с установленной в ней воронкой Бюхнера подсоединяют к вакуумному насосу.

Выполнения синтеза

В стакане емкостью 100 мл растворяют при легком нагревании 2,5 г сульфаниловой кислоты в 10 мл 2М раствора гидроксида натрия. Полученный раствор, имеющий щелочную реакцию (по универсальной индикаторной бумажке), охлаждают водой, добавляют 1 г нитрита натрия в 10 мл воды и перемешивают до полного растворения. Далее раствор охлаждают льдом до температуры $\sim 5^\circ\text{C}$ и приливают его при перемешивании в стакан вместимостью 100 мл, содержащий 10 мл 2М раствора соляной кислоты. Через несколько минут выделяется белый порошкообразный осадок соли диазония. Полученный продукт не выделяют, а используют в виде взвеси.

В химическом стакане на 250 мл растворяют 1 г гидроксида натрия в 20 мл воды, в полученный раствор вносят 1,8 г β-нафтола и приливают при перемешивании взвесь диазо-

тированной сульфаниловой кислоты. Перемешивание продолжают в течение 30 мин. Затем для уменьшения растворимости красителя прибавляют 12 г хлорида натрия и оставляют стоять стакан на льду 1 ч, время от времени перемешивая смесь. Выпавший краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды, плотно отжимают на воронке, снимают с фильтра и высушивают в чашке Петри на воздухе. Выход β -нафтолоранжа ~ 4 г (90 %).

β -нафтолоранж (кислотный оранжевый, оранж II) — это кристаллическое вещество ярко-оранжевого цвета, хорошо растворимое в воде. Используется в качестве индикатора в аналитической химии, красителя при окрашивании тканей.

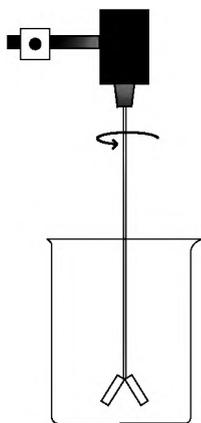


Рис. 6.16. Прибор 1

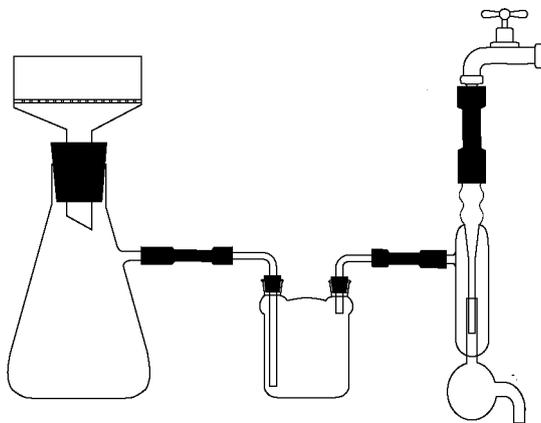


Рис. 6.17. Прибор 2

Контрольные вопросы

1. Как называется реакция солей диазония с ароматическими аминами и какие продукты при этом выделяются? Напишите схему реакции.
2. Каков визуальный признак практически всех азосоединений, связанный с их молекулярной структурой? Какая группировка обеспечивает наличие этого признака?
3. Каковы условия для протекания реакций азосочетания?
4. Будет ли идти реакция азосочетания в кислой среде? Свой ответ поясните.

5. Какие окислители используются для окисления органических соединений?

6. Какая реакция среды в процессе реакций азосочетания будет наиболее благоприятной в случае применения аминов, а какая — в случае применения фенолов? Свой ответ поясните.

7. Как называются амины, образующие соли диазония; амины и фенолы, вступающие в азосочетание?

8. Какими факторами определяется степень легкости азосочетания?

9. Какие группы заместителей увеличивают активность диазокомпонентов?

10. Какие факторы необходимо учитывать, подбирая условия реакции условия реакций азосочетания?

11. Напишите уравнение основной реакции получения β -нафтолоранжа.

12. Где находит применение β -нафтолоранж? Приведите примеры.

Тезаурус

Абсорбция — поглощение веществ из газовой смеси или жидкости жидкостями или твердыми телами; применяется в промышленности для разделения газовых смесей, очистки газов от примесей в специальных аппаратах — абсорберах.

Автоклав — аппарат для проведения химических реакций под давлением в замкнутой.

Адсорбция — поглощение вещества на поверхности твердого тела под влиянием молекулярных сил поверхности.

Азокрасители — органические соединения, содержащие азогруппу —N=N— , связывающую ароматические радикалы — самый многочисленный класс синтетических красителей.

Алкил — обобщенное название одновалентных радикалов ряда насыщенных углеводородов: $\text{CH}_3\text{—}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ и т. д.

Алкоголиз — реакция со спиртами, например взаимодействие хлористого ацетила с этиловым спиртом.

Альдегиды — класс органических соединений, содержащих группу —C<OH . Простейший представитель альдегидов — формальдегид

Аминокислоты — карбоновые кислоты, содержащие одну или несколько аминогрупп; являются структурными элементами молекул белков (например глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, аланин $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$).

Амины — продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле аммиака NH_3 различными органическими радикалами, например CH_3NH_2 — метиламин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ — диэтиламин; способны связывать галогеноводороды с образованием четвертичных солей, например $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ — солянокислый триэтиламин.

Ангидриды — кислородные соединения, получаемые в результате отщепления воды от кислоты, например V_2O_3 , CO_2 , P_2O_5 и т. д.

Антиоксиданты — вещества, предотвращающие или замедляющие окисление органических соединений молекулярным кислородом; в качестве антиоксидантов применяют ароматические соединения, содержащие гидроксильную группу или аминогруппу.

Антифризы — низкозамерзающие жидкости, применяемые в установках, работающих при низких температурах, для охлаждения двигателей; например смесь, содержащая 66,7 % этиленгликоля и 33,3 % воды, замерзает при -75°C .

Арил — обобщенное название одновалентных радикалов ароматического ряда, например, C_6H_5 — фенил, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ — толил.

Ацилирование — реакция замещения водорода в органических соединениях остатком карбоновой кислоты RCO (ацильным остатком).

Белки — высокомолекулярные природные соединения, являющиеся продуктами поликонденсации α -аминокислот; важнейшая составная часть всех живых организмов. Основная структурная единица — полипептидная цепь

Бензины — сложные смеси легких углеводородов с температурой кипения не выше 205°C , применяемые в качестве топлива в двигателях с искровым зажиганием; получают в процессе переработки нефти.

Валентность — свойство атома данного элемента присоединять или замещать

Взрывоопасные вещества — соединения или смеси, которые в условиях переработки или транспортировки способны к взрыву; работа с ними требует соблюдения особых мер предосторожности.

Взрывчатые вещества — химические соединения или смеси, способные к быстрому превращению с образованием большого количества газообразных продуктов.

Вискозиметр — прибор для определения вязкости жидкостей. Наиболее простой — вискозиметр Оствальда, основанный на измерении скорости истечения определенного количества жидкости в узкой трубке постоянного сечения.

Возгонка (сублимация) — превращение вещества при нагревании из твердого состояния непосредственно в пар без плавления.

Восстановление — химическая реакция, в результате которой к атомам или ионам присоединяются электроны. В ор-

ганической химии восстановлением называют присоединение водорода к молекуле органического соединения.

Вспышки температура — минимальная температура, при которой пары жидкости образуют в закрытом сосуде смесь, способную воспламениться.

Вулканизация — технологический процесс резинового производства, при котором сырой каучук путем образования поперечных связей между молекулами превращается в эластичную резину.

Выпаривание — процесс концентрирования растворов твердых веществ путем частичного удаления растворителя при кипении.

Высокомолекулярные соединения (полимеры) — химические соединения, молекулярный вес которых составляет величину от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

Газификация твердых топлив — процесс превращения твердых топлив в горючие газы путем частичного окисления или обработки водяным паром при высокой температуре; осуществляется в аппаратах, называемых газогенераторами.

Горение — физико-химический процесс, быстро протекающий с выделением тепла в результате реакции окисления.

Давление насыщенного пара — давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью при данной температуре.

Двойная связь — связь между двумя атомами, осуществляемая четырьмя электронами, например в молекуле этилена, бутадиена.

Дезактивация — очистка различных предметов от радиоактивных веществ, присутствующих в виде загрязнений.

Деструкция полимеров — процесс разрушения макромолекул высокомолекулярных соединений, сопровождающийся изменением их структуры. Различают деструкцию под действием тепла, света, излучения, химических агентов и механического воздействия.

Детонация — распространение взрыва на всю массу вещества или смеси, происходящее под воздействием удара, пламени, трения и других факторов.

Дистилляция (перегонка) — процесс разделения жидких смесей на фракции при кипении с последующим охлаждением и выделением веществ с определенной температурой кипения.

Дробная кристаллизация — способ разделения и очистки веществ, основанный на различной растворимости твердых

продуктов. Кристаллизация вещества из раствора происходит при охлаждении, причем сначала выпадают в виде кристаллов плохо растворимые вещества.

Дюма метод — способ определения содержания азота в органических соединениях путем сжигания вещества в атмосфере углекислого газа при нагревании с окисью меди и измерения выделяющегося азота.

Жиры — сложные эфиры глицерина и жирных кислот.

Идентификация — установление тождества неизвестного соединения с другим, известным, на основе сопоставления их физических и химических свойств.

Изомеризация — превращение органического соединения в соединение другого строения без изменения его состава и молекулярного веса.

Изотопы — химические элементы с одинаковым числом протонов и электронов, но разным числом нейтронов.

Индикаторы — вещества, позволяющие по изменению цвета или других свойств раствора устанавливать конечные точки при титровании; применяются при анализе соединений.

Калориметрия — совокупность методов измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся в различных физических или химических процессах.

Канцерогенные вещества — органические вещества, например некоторые ароматические углеводороды, обладающие способностью вызывать рак при нанесении на кожу или при инъекции под кожу животных.

Карбоксилирование — введение карбоксильной группы в органическое соединение, например:



Карбоновые кислоты — класс органических соединений, содержащих карбоксильную группу –COOH.

Катализ — изменение скорости химической реакции в присутствии веществ, ускоряющих или замедляющих процесс путем образования промежуточных соединений с реагентами; такие вещества, называемые катализаторами, после проведения реакции остаются в неизменном виде.

Каучуки синтетические — высокополимерные материалы — эластомеры (полибутадиен, полиизопрен и их сополимеры), предназначенные для получения резины.

Качественный анализ — раздел аналитической химии, изучающий методы обнаружения элементов или их соединений.

Кетоны — соединения, содержащие карбонильную группу —CO— , связанную с двумя радикалами, например метилэтилкетон.

Кинетика химическая — учение о скорости химических реакций. Под кинетикой реакции понимают зависимость скорости данной реакции от давления, температуры, концентрации реагентов и других параметров.

Кипение — переход жидкости в пар не только путем испарения со свободной поверхности, но и во всем объеме вследствие образования и роста в жидкой фазе пузырьков насыщенного пара.

Кислотное число — величина, характеризующая содержание кислот в технических продуктах; выражается числом миллиграммов КОН, расходуемых на нейтрализацию 1 г испытуемого вещества.

Коагуляция — слипание частиц в дисперсных и коллоидных системах и образование более крупных частиц, способных выпадать в осадок.

Коксование — метод переработки топлив, преимущественно углей, заключающийся в нагревании их без доступа воздуха до температуры $900\text{—}1050^\circ\text{C}$. Топливо при этом разлагается с образованием коксового газа, каменноугольной смолы, смеси ароматических углеводородов и кокса, используемого в металлургической промышленности.

Количественный анализ — раздел аналитической химии, в задачу которого входит определение количества элементов, радикалов и функциональных групп в исследуемом веществе.

Колориметрический анализ — физико-химический метод, основанный на установлении концентрации окрашиваемого вещества по интенсивности и оттенку окраски.

Кондуктометрия — электрохимический метод анализа, основанный на измерении электропроводности растворов.

Крекинг — процесс высокотемпературной переработки нефти, проводимый для увеличения выхода моторных топлив.

Кремнийорганические полимеры — высокомолекулярные вещества, содержащие атомы кремния; наибольшее распространение получили каучуки и пластмассы на основе полиорганосилоксанов, основная цепь которых построена из чередующихся атомов кремния и кислорода.

Криоскопия — явление понижения температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем; применяется для определения молекулярного веса растворенного вещества.

Кристаллизация — выделение кристаллов твердого вещества из раствора.

Мазут — жидкий продукт, остаток после отгона из нефти топливных фракций. Значительная часть мазута перерабатывается на легкое моторное топливо путем крекинга.

Макромолекула — совокупность большого числа атомов, соединенных химическими связями. Вещества, построенные из макромолекул, называются высокомолекулярными.

Масс-спектрометрия — физико-химический метод исследования вещества путем определения отношения массы к заряду продуктов, образующихся в результате разложения вещества в приборе, называемом масс-спектрометром.

Металлоорганические соединения — соединения, содержащие одну или более связей металл — углерод.

Молекула — наименьшая частица данного вещества, обладающая его основными химическими свойствами, способная к самостоятельному существованию и состоящая из атомов, соединенных химическими связями.

Мономеры — низкомолекулярные соединения, содержащие реакционноспособные группы или двойные связи. Применяются для синтеза полимеров.

Непредельные соединения — органические вещества, содержащие двойные или тройные связи (непредельные углеводороды, альдегиды, кетоны, оксиды и др.).

Нефтехимический синтез — получение химических продуктов из нефти и природных газов путем различных химических реакций — окисления, хлорирования, нитрования, сульфирования и др.

Нитриды — соединения азота с электроположительными элементами, главным образом с металлами, например K_3N , Ca_3N_2 , Mn_3N_2 и т. д.

Нитрилы — производные карбоновых кислот, общая формула $R-C\equiv N$.

Нитрование органических соединений — введение нитрогруппы в молекулу органического соединения при действии азотной кислоты или других нитрующих средств.

Окисление органических соединений — введение в молекулу атомов кислорода или отщепление атомов водорода.

Октановое число — показатель, характеризующий стойкость бензина к детонации. Условно октановым числом называют процентное содержание изооктана в смеси с гептаном.

Олигомер — полимер с низким молекулярным весом.

Осаждение — метод разделения веществ, основанный на их различной растворимости; при упаривании раствора или добавлении осадителя малорастворимое соединение выпадает в осадок.

Отверждение — образование полимеров трехмерного (пространственного) строения из линейных полимеров за счет химического взаимодействия по реакционноспособным группам.

Отстаивание — механическое отделение твердых частиц под действием сил тяжести.

Охлаждающие смеси — системы двух или нескольких веществ, при смешении которых происходит понижение температуры вследствие поглощения теплоты.

Переокиси — соединения, в состав которых входит группа $-O-O-$, связанная с атомами углерода (органические), либо кислород химически связан с металлом (неорганические), например перекись диметила $CH_3-O-O-CH_3$, надперекись натрия NaO_2 .

Пигменты — тонкодисперсные, окрашенные порошки, нерастворимые в воде; при растирании с пленкообразующими веществами образуют дисперсии, называемые красками (например сурик свинцовый $2PbO \cdot PbO_2 \cdot (Pb_3O_4)$, синий кобальт $CoAl_2O_4$).

Пиролиз — химические превращения органических соединений или материалов под действием высокой температуры; например, путем пиролиза древесины можно получить ценные химические продукты.

Плавление — процесс перехода кристаллического твердого тела в жидкость.

Пластификаторы — органические соединения, придающие пластичность полимерам и расширяющие интервал их высокоэластического состояния, например эфиры фталевой, фосфорной, адипиновой кислот.

Поликонденсация — реакция образования макромолекул из полифункциональных соединений, сопровождающаяся от-

щеплением низкомолекулярных продуктов (вода, аммиак, хлористый водород и т. д.).

Полимеризация — реакция образования макромолекул путем соединения молекул мономера за счет раскрытия двойных связей без выделения побочных продуктов.

Полярография — электрохимический метод анализа, основанный на пропорциональности между диффузионным током и концентрацией вещества в растворе.

Потенциометрическое титрование — способ анализа, основанный на изменении электродвижущей силы анализируемого раствора при добавлении титрующего вещества.

Предельные углеводороды (алканы) — гомологический ряд углеводородов общей формулы C_nH_{2n+2} , например метан, этан, пропан и т. д.

Присадки — вещества, добавляемые к топливам или минеральным маслам с целью улучшения их эксплуатационных свойств. Наиболее широко применяют антиокислители, ингибиторы коррозии, дезактиваторы металла.

Промоторы — вещества, добавление которых к катализатору увеличивает его активность.

Равновесие химическое — состояние реакционной системы, в которой химическая реакция происходит одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью.

Радиационная химия — область химии, изучающая химические превращения, происходящие при воздействии ионизирующих излучений.

Радикалы свободные — частицы, обладающие свободными валентностями. Вещества, образующие свободные радикалы, используются в качестве катализаторов полимеризации.

Растворимость — величина, характеризующая способность вещества образовывать с другим веществом однородную систему.

Реакторы — аппараты для осуществления химических или физико-химических процессов.

Ректификация — разделение жидких смесей, основанное на диффузионном обмене вещества между жидкостью и паром.

Рефракция вещества — константа R , мало изменяющаяся для данного вещества: $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) \cdot M/d$, где d — плотность, M — молекулярный вес, n — показатель преломления.

Риформинг — процесс переработки нефтепродуктов с целью получения высокооктановых автомобильных бензинов.

Силиконы — кислородсодержащие высокомолекулярные кремнийорганические соединения.

Слоистые пластики — полимерные материалы, армированные параллельно расположенными листами наполнителя.

Смазочные материалы — вещества, вводимые между трущимися поверхностями для снижения износа деталей.

Спектроскопия — учение о спектрах электромагнитного излучения, испускаемого, поглощаемого и рассеиваемого веществом.

Стеклопластики — полимерные материалы, армированные стекловолокнистым наполнителем.

Стереоизомерия — вид изомерии, обусловленный различием в пространственном расположении различных групп и атомов.

Стереохимия — учение о пространственном строении молекул.

Сульфирование органических соединений — введение сульфогруппы $-SO_3H$ в органическое соединение с образованием связи $S-C$.

Суспензии — дисперсные системы, состоящие из жидкой и твердой фазы, с размером частиц не выше 0,1 мм.

Таутомерия — явление обратимой изомерии, при которой два изомера легко переходят друг в друга.

Теломеризация — реакция полимеризации мономеров в присутствии вещества, обрывающего полимерную цепь; в результате теломеризации образуются вещества с небольшим молекулярным весом.

Теплоемкость — отношение количества теплоты, сообщенной системе, к изменению ее температуры.

Техника безопасности — система технических средств и приемов, обеспечивающих безопасность работы.

Технический анализ — физические, физико-химические и химические методы анализа сырья, полуфабрикатов и готовой продукции; методы технического анализа устанавливаются ГОСТами и техническими условиями.

Уайт-спирит — смесь жидких углеводородов, выкипающая в пределах 165—200°C и используемая в качестве растворителя.

Уретаны — эфиры карбаминовой кислоты общей формулы NH_2COOR .

Фенолы — ароматические соединения, имеющие гидроксильные группы, непосредственно связанные с ядром. По числу гидроксильных групп различают одноатомные, двухатомные и многоатомные фенолы.

Ферменты — катализаторы биологического происхождения, ускоряющие химические реакции, необходимые для жизнедеятельности организмов.

Фильтрация — пропускание жидкости или газа через пористую перегородку, сопровождающееся отложением на ней взвешенных твердых частиц.

Флотация — способ разделения мелких твердых частиц различных веществ, основанный на различии в их смачивании; применяется для обогащения полезных ископаемых.

Фреоны — группа фтор- и фторхлоруглеродов жирного ряда, которые нашли широкое применение как хладоносители.

Хемосорбция — поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями, сопровождающееся образованием химических соединений.

Хроматография — разделение смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ при прохождении через колонку, содержащую слой инертного материала.

Центрифугирование — метод отделения твердых частиц за счет центробежных сил при вращении в специальных аппаратах, называемых центрифугами.

Цепные реакции — химические и ядерные реакции, в которых появление активной частицы (свободного радикала) вызывает большое число последовательных, быстро протекающих превращений.

Щелочи — хорошо растворимые в воде основания, гидроксиды металлов I и II групп периодической системы Менделеева.

Эбулиоскопия — повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя; используется для определения молекулярного веса растворенного вещества.

Экзотермические реакции — химические реакции, сопровождающиеся выделением тепла.

Экстрагирование — процесс разделения смеси двух и более веществ с помощью растворителей.

Эластомеры — высокомолекулярные соединения, обладающие высокоэластическими свойствами в широком интервале температур, в основном синтетические каучуки и резины.

Эмульсии — дисперсные системы с жидкими поверхностями раздела между двумя несмешивающимися друг с другом фазами.

Этерификация — реакция образования сложных эфиров из карбоновых кислот и спиртов: $\text{RCOON} + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$.

Эфиры простые — органические кислородсодержащие соединения общей формулы $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$.

Эфиры сложные — продукты замещения атомов водорода на органический радикал в кислотах, отвечающие общей формуле RCOOR' .

Рекомендуемая литература

Агрономов, А. Е. Лабораторные работы в органическом практикуме / А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаров. — Москва : Химия, 1974.

Голодников, Г. В. Практикум по органическому синтезу / Г. В. Голодников, Т. В. Мандельштам. — Ленинград : Химия, 1976.

Лабораторные работы по органической химии / под редакцией Гинзбурга О. Ф. — Москва : Высшая школа, 1974.

Пестова, Н. Ю. Методика и технология органического синтеза : учебно-методическое пособие для студентов / Н. Ю. Пестова. — URL: <http://www.superhimik.com/t9716-topic>.

Пестова, Н. Ю. Практические работы по органическому синтезу : учебно-методические рекомендации / Н. Ю. Пестова. — Ульяновск : ФГБОУ ВО «УлГПУ им. И. Н. Ульянова», 2017.

Пестова, Н. Ю. Практические работы по органическому синтезу : учебно-методическое пособие для студентов / Н. Ю. Пестова. — URL: <http://www.superhimik.com/t8311-topic>.

Титце, Е. Препаративная органическая химия / Е. Титце, Т. Айхер. — Москва : Мир, 1999.

Храмкина, М. Н. Практикум по органическому синтезу / М. Н. Храмкина. — Ленинград : Химия, 1988.