

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Р.Я.Юсубова, М.С. Юсубов

**ПРАКТИКУМ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Часть I

***МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ***

Издательство
Томского политехнического университета

2009

ББК 24.2я.7

УДК 547 (076.5)

Ю 91

Юсубова Р.Я., Юсубов М.С.

Ю 91 Практикум по органической химии. Часть I. Методы очистки и идентификации органических соединений: учебное пособие / Р.Я.Юсубова, М.С.Юсубов – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 95 с.

Пособие предназначено для студентов университета химических специальностей для лабораторных занятий по курсу «Органическая химия». Практикум содержит основные сведения о технике безопасности при работе в химической лаборатории, методах выделения, очистки и определения физических констант.

УДК 547 (076.5)

Методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию методическим семинаром кафедры органической химии и технологии органического синтеза ХТФ "___" _____ 2009 г.

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета

Рецензенты:

Доцент кафедры органической химии ТГПУ, к.х.н., Кец.Т.С.

Доцент кафедры химии СибГМУ, к.х.н.

Председатель учебно-методической комиссии Н.В. Ушева

Томский политехнический университет, 2009
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2009

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА	5
1 ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	5
1.1 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	5
1.2 РАБОТА С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКТИВАМИ	7
1.2.1 ПРАВИЛА РАБОТЫ С КИСЛОТАМИ И ЩЕЛОЧАМИ	8
1.2.2 ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ С ВЗРЫВООПАСНЫМИ, ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИМИСЯ И ТОКСИЧНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ	9
1.3 ПРАВИЛА РАБОТЫ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ	11
1.4 ПОЖАРООПАСНОСТЬ	12
1.5 ПРАВИЛА РАБОТЫ С РТУТЬЮ	13
1.5.1 ОТРАВЛЕНИЯ ПАРАМИ РТУТИ	13
1.5.2 ПРОВЕДЕНИЕ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ.	14
1.6 ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ОЖОГАХ, ОТРАВЛЕНИЯХ И ДРУГИХ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ	14
2 ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	15
2.1 СТЕКЛЯННАЯ ПОСУДА	15
2.1.1 ЛАБОРАТОРНЫЕ СТАКАНЫ И КОЛБЫ.	18
2.1.2 ХОЛОДИЛЬНИКИ	19
2.1.3 ФАРФОРОВАЯ ПОСУДА	21
2.2 ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ	21
2.3 ПОДГОТОВКА СТЕКЛЯННОЙ ПОСУДЫ К РАБОТЕ	23
2.4 СБОРКА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	24
3 ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ	27
3.1 ВЗВЕШИВАНИЕ	29
3.2 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕРНОЙ ПОСУДЫ	30
3.3 НАГРЕВАНИЕ И ОХЛАЖДЕНИЕ	33
3.3.1 НАГРЕВАНИЕ	33
3.3.2 ОХЛАЖДЕНИЕ	36
3.4 ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЕЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ	37
3.5 ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ И ПЕРЕМЕШИВАНИЕ	39
3.5.1 ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ	39
3.5.2 ПЕРЕМЕШИВАНИЕ	39
3.6 РАСТВОРЕНИЕ И ВЫСУШИВАНИЕ	41
3.6.1 РАСТВОРЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ	41
3.6.2 СУШКА И ОСНОВНЫЕ ОСУШИТЕЛИ.	42
3.7 ФИЛЬТРОВАНИЕ	46
3.7.1 ФИЛЬТРОВАНИЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ	47
3.7.2 ФИЛЬТРОВАНИЕ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ	49
3.7.3 ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ	51
4 МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ	52
4.1 ОЧИСТКА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ	53
4.1.1 КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ	53

4.1.2 ДРОБНАЯ (ФРАКЦИОНИРОВАННАЯ) КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ	58
4.2 ПЕРЕГОНКА	58
4.2.1 ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА	59
4.2.2 ПЕРЕГОНКА ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ (ВАКУУМ-ПЕРЕГОНКА)	63
4.2.3 ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ	66
4.2.4 ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА (РЕКТИФИКАЦИЯ)	68
4.3 ВОЗГОНКА	70
4.4 ЭКСТРАКЦИЯ	72
4.4. ХРОМАТОГРАФИЯ	77
4.4.1 АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	78
4.4.2 РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ИЛИ АБСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.	79
4.4.3 ТЕХНИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ	79
5 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ВЕЩЕСТВ	84
5.1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ	85
5.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ	87
5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ	89
5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ	90
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.	94

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Цель практикума – научить студента основным навыкам экспериментальной работы и разнообразным приемам, применяемым в органическом синтезе, познакомить с типовым лабораторным оборудованием и химической посудой, показать взаимосвязь и различия между практикой и теорией.

При выполнении работ по курсу органической химии студент должен:

- научиться осуществлять несложные синтезы, выделять из реакционной массы образующиеся продукты, очищать их и устанавливать основные физико-химические константы, пользоваться справочной литературой;
- понимать, чем обусловлен выбор тех или иных условий, обеспечивающих нормальное течение проводимой им реакции, контролировать ее ход, возможны ли другие методы получения и очистки синтезируемых соединений, отчетливо представлять себе физические и химические свойства исходных и конечных продуктов;
- в ходе работы студент должен ознакомиться с методами качественного и количественного анализа основных классов органических соединений;
- правильно вести лабораторный журнал: ясно и точно описывать проведенные им опыты, по каждой работе, выполненной в лаборатории, студент должен составить отчет.

Перед тем как приступить к выполнению лабораторной работы, студент обязан внимательно изучить методику, по которой будет проводиться синтез, обратить особое внимание на вопросы техники безопасности, по противопожарным мероприятиям, по оказанию первой помощи в несчастных случаях.

1 ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

1.1 Техника безопасности при работе в лаборатории органического синтеза

Основные положения, которыми должен руководствоваться студент, следующие:

1. Приступать к работе в лаборатории органического синтеза можно только при наличии работающей вентиляции.

2. Каждый работающий в лаборатории должен ознакомиться с правилами противопожарной безопасности. При проведении инструктажа, каждый студент должен получить сведения о нахождении на территории лаборатории кнопок пожарной сигнализации, щита с электрическими и вентиляционными пускателями, крана подачи холодной воды в вытяжные шкафы.

3. Каждый студент должен работать на закрепленном за ним рабочем месте. Приступать к работе можно только в присутствии преподавателя или учебного мастера. **Работать одному в лаборатории запрещается.**

4. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать тишину, чистоту и порядок на своем рабочем месте и в лаборатории.

5. Каждый приступающий к работе в лаборатории органического синтеза должен иметь в личном пользовании рабочий халат из хлопчатобумажной ткани и перчатки.

6. Каждый студент прежде, чем приступить к работе должен:

а) обсудить с преподавателем план работы и схему установки;

б) произвести необходимые расчеты согласно используемой методике;

в) заранее изучить свойства используемых и синтезируемых веществ (пожароопасность, взрывоопасность, воздействие на организм).

7. Категорически запрещается без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к практикуму, или изменять порядок проведения синтеза. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся внешне простым синтез может оказаться при необдуманном выполнении опасным.

8. Прежде чем использовать какое либо вещество, следует внимательно прочесть надпись на этикетке бутылки, в которой содержалось данное вещество. **Запрещается** использовать для проведения синтезов вещества из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью, а также, проводить синтез в грязной посуде.

9. **Категорически запрещается оставлять работающие установки без присмотра.**

10. Работу следует проводить аккуратно, следя за тем, чтобы вещества не попадали на кожу лица, рук (использовать перчатки) и другие части тела, так как многие из них (галогенпроизводные, фенолы, нитросоединения, непредельные соединения и др.) действуют раздражающе на кожу и слизистые оболочки.

11. Работать с ядовитыми, раздражающими органы дыхания и **сильно пахнущими** веществами необходимо в вытяжном шкафу, при

необходимости использовать противогаз. **Нельзя** брать химические вещества незащищенными руками. **Некоторые ядовитые вещества проникают через здоровую, неповрежденную кожу!** Сыпучие реактивы следует отбирать сухим шпателем или специальной ложечкой.

12. В лаборатории **запрещается** курить, принимать пищу, пить воду из химической посуды.

13. **Нельзя пробовать** на вкус, а также всасывать ртом через пипетку химические вещества и их растворы. Нюхать вещества можно лишь осторожно, не вдыхая полной грудью, не наклоняясь над сосудом, а направляя к себе пары или газ движением руки.

14. Для защиты глаз следует использовать защитные очки или маску. Некоторые едкие и токсичные вещества легко адсорбируются на поверхности контактных линз. Это может вызвать болезненные ощущения или покраснение глаз, при первых признаках неудобства или рези в глазах необходимо снять контактные линзы.

15. Для того чтобы перенести или перелить склянку с химическим веществом следует держать одной рукой за горлышко склянки, а другой, снизу, поддерживая дно.

16. При нагревании химических веществ в пробирках или колбах необходимо следить за тем, чтобы отверстия сосудов были направлены в сторону от себя и других работающих.

17. Исследовательские работы, результат которых невозможно предсказать заранее, **нельзя** проводить с большим количеством веществ. Даже когда пробные опыты с малыми количествами реактивов проходят гладко, при переходе к синтезам с большими загрузками следует соблюдать осторожность.

1.2 Работа с химическими реактивами

Все органические вещества в той или иной степени ядовиты, а многие из них - огнеопасны и взрывоопасны. Химические реактивы по степени опасности и влияния на здоровье человека делят на четыре класса опасности.

1 – чрезвычайно опасные;

2 – высокоопасные;

3 – умеренно опасные;

4 – малоопасные.

Класс опасности вредных веществ устанавливают в зависимости от токсикометрических показателей – показатели ПДК [ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ].

Обязательным условием безопасной работы с химическими веществами является знание химических и физических свойств реактивов и растворителей, с которыми предстоит работать, знание особенностей их токсического действия, основных мер профилактики отравлений, симптомов отравлений и способов оказания первой помощи.

К реактивам каждой группы предъявляются различные требования по их хранению, что определяется Типовыми правилами техники безопасности при работе в химических лабораториях.

Все химические реактивы хранятся в специально предназначенных для этого местах (в металлических шкафах, песке и т.д.) в плотно закрытых склянках с этикетками. *Взрывчатые, самовоспламеняющиеся, особо токсичные вещества и их смеси хранить в больших объемах в лаборатории запрещено!*

На этикетках можно встретить следующие обозначения – специальные знаки-символы, указывающие на виды опасных и вредных факторов (рис. 1) воздействия: взрывоопасные, горючие, токсичные (ядовитые), едкие (разъедающие кожу, ткани, мебель и т.д.), радиоактивные.

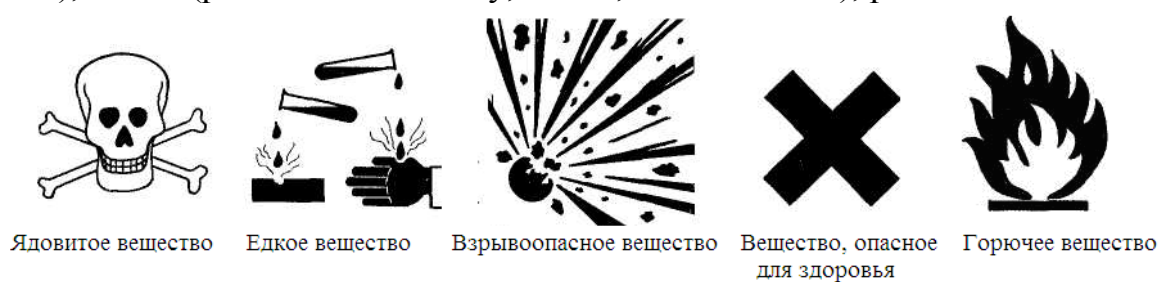


Рис. 1. Знаки-символы, указывающие на виды опасных и вредных факторов

Для растворов, приготовленных в лаборатории, является обязательным правило – указывать на этикетках концентрации и даты приготовления раствора. При работе реактивы необходимо предохранять от загрязнения, расходовать экономно, строго по инструкции. Вещества, окисляющиеся на свету, следует хранить в темной посуде.

Работая в лаборатории органической химии, необходимо строго соблюдать основные правила техники безопасности работы с химическими веществами.

1.2.1 Правила работы с кислотами и щелочами

1. При работе с минеральными кислотами (соляной, азотной, серной и др.), а также сильными органическими кислотами (трифторуксусной и др.) следует помнить, что попадание кислот на кожу и слизистые оболочки вызывает химические ожоги. Попадание кислот, щелочей и их

растворов в глаза может привести к поражению роговицы, и потере зрения. При работе с кислотами и щелочами необходимо пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками, фартуком.

2. При разбавлении или смешивании концентрированных кислот с другими веществами, которые сопровождаются выделением тепла, следует использовать только термостойкую химическую посуду из стекла или фарфора. **При смешивании двух жидкостей – жидкость с большей плотностью приливают к жидкости с меньшей плотностью** (например, серную кислоту приливают к воде).

3. Растворять гидроксиды натрия и калия следует (в защитных очках) медленным прибавлением их к воде небольшими порциями при постоянном перемешивании. Твердую щелочь **нельзя** брать руками, следует использовать для этого щипцы или шпатели.

4. Категорически **запрещается** кислоты и щелочи затягивать ртом в сифон или пипетку.

5. **Нельзя** выливать в раковину остатки кислот, щелочей. Их сливают в специальные склянки для неорганических сливов или проводят нейтрализацию по окончании работы.

1.2.2 Особенности работы с взрывоопасными, легковоспламеняющимися и токсичными веществами

Работа с бромом

1. Бром следует хранить только в темных толстостенных склянках с притертыми пробками в вытяжном шкафу.

2. Переносить склянку с бромом следует в банях или чашках с песком.

3. Все работы с бромом необходимо проводить в вытяжном шкафу с полуспущенными створками, обязательно в резиновых перчатках, защитных очках или маске.

4. Перед проведением работы с добавлением брома при помощи капельной воронки следует заранее проверить кран воронки на герметичность. В капельную воронку можно наливать не более 10 мл брома.

Работа с щелочными металлами.

При работе с металлическим натрием и калием необходимо соблюдать особую осторожность:

1. При работе с металлическим натрием необходимо следить, чтобы на рабочем столе не оказалось даже самых незначительных количеств воды. Щелочные металлы нельзя приводить в соприкосновение с алкилгалогенидами (например, бромистым этилом, хлороводородом, четыреххлористым углеродом), так как это может быть причиной взры-

ва. Реакции со щелочными металлами **нельзя** проводить на водяной или паровой бане.

2. Хранить щелочные металлы следует в толстостенной стеклянной или жестяной таре под слоем обезвоженного керосина.

3. Необходимое количество металлического натрия следует отрезать пинцетом, щипцами, скальпелем или ножом. С поверхности натрия срезают оксидную пленку, отжимают в фильтровальной бумаге от керосина и тотчас вводят в реакцию.

Все работы с натрием проводят в защитных очках.

4. **Нельзя** выбрасывать остатки натрия в раковину и мусорные ящики. Обрезки натрия помещают в отдельную банку с керосином или обрабатывают небольшими порциями спирта.

Работа с токсичными веществами

1. Особую осторожность следует соблюдать при работе с токсичными веществами, например, с диметилсульфатом, хлорангидридами низших кислот, с фенолами, галогенонитросоединениями, непредельными карбонильными соединениями, непредельными кислотами, алифатическими галогенокислотами, гидразинами и др. Работать с подобными соединениями следует только в перчатках и в хорошо действующем вытяжном шкафу, так как многие из этих веществ вызывают раздражение и ожоги кожи и слизистых оболочек.

2. При работе с цианидами калия и натрия необходимо пройти специальный инструктаж у руководителя.

Работы с огне- и взрывоопасными веществами

Многие реактивы, применяемые в лаборатории, промежуточные продукты реакции, твердые и жидкие продукты реакции часто представляют собой горючие и легковоспламеняющиеся вещества.

Особого внимания и осторожности требует работа с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ). В соответствии с международными рекомендациями к ЛВЖ относятся горючие жидкости с температурой вспышки, не превышающей 61 °С в закрытом тигле или 66 °С в открытом тигле.

Температурой вспышки называется минимальная температура, при которой в условиях испытаний над поверхностью горючего вещества образуются пары или газы, способные воспламениться в воздухе от постоянного источника зажигания (искры, открытого пламени, нагретого тела). Температура вспышки является параметром, ориентировочно

показывающим температурные условия, при которых вещество становится огнеопасным в открытом сосуде.

ЛВЖ делятся на три разряда:

I разряд – особо опасные ЛВЖ с температурой вспышки от $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже в открытом тигле; к ним относятся *диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, ацетон; бензины, гексан, петролейный эфир, пропилхлорид, сероуглерод, тетрагидрофуран, фуран, циклогексан, циклогексен, этиламин, этилформиат и др.*

II разряд – постоянно опасные ЛВЖ с температурой вспышки от $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ в открытом тигле; к ним относятся *бензол, этилацетат, ацетонитрил, гептан, диоксан, дихлорэтан, диэтилхлорсилан, изопропилацетат, 2-пропанол, метанол, метилэтилкетон, пиперидин, пиридин, толуол, триэтиламин, циклогексиламин, этилбензол, этанол и др.*

III разряд – опасные при повышенной температуре воздуха ЛВЖ с температурой вспышки выше $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ и до $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ в открытом тигле *анизол, бромбензол, бутанол, гексилхлорид, декан, диметилсульфат, керосины, ксилол, метилакрилат, муравьиная кислота, пентанол, пропилбензол, пропанол, скипидар, стирол, уайт-спирит, уксусная кислота, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанон и др.*

Другим параметром, характеризующим пожарную опасность веществ, является *температура самовоспламенения* – минимальная температура, при которой возникает пламенное горение вещества без участия постороннего источника зажигания.

Из веществ, широко применяющихся в химической лаборатории, наиболее низкой температурой самовоспламенения обладает диэтиловый эфир, ($T_{\text{св}} = 164\text{ }^{\circ}\text{C}$).

1. **Нельзя** работать с ЛВЖ вблизи огня и включенных электроприборов. Нагревать легковоспламеняющиеся жидкости следует в колбах, снабженных водяным холодильником, используя предварительно нагретые водяные бани. Требуемую температуру в бане поддерживают добавлением горячей воды.

3. **Нельзя** проводить *перегонку досуха*, так как многие вещества (диэтиловый эфир, диоксан) образуют взрывоопасные пероксиды.

1.3 Правила работы при пониженном давлении

К работам при пониженном давлении в лаборатории относятся: фильтрация и перегонка в вакууме; работы по осушению веществ в вакуум – эксикаторе.

1. При работе с любыми стеклянными приборами, находящимися под вакуумом, обязательно использовать защитные очки или маску. После окончания работ при пониженном давлении, очки следует снять только через 3-5 мин. после выравнивания давления.

2. Использовать автоклав в работе можно только в присутствии преподавателя.

1.4 Пожароопасность

Неаккуратная и небрежная работа, а также несоблюдение работающим необходимых мер предосторожности могут привести к возникновению пожаров, к взрывам и к несчастным случаям.

1. Каждый работающий в лаборатории должен знать о местонахождении основных средств противопожарной безопасности: пожарный кран, огнетушители, ящик с песком, асбестовое одеяло, аптечка с медикаментами, необходимыми для оказания первой помощи (растворы: перманганата калия, борной кислоты, гидрокарбоната натрия, иода; вата, бинт, мази от ожогов и др.)

2. Легковоспламеняющиеся вещества должны находиться на рабочем месте в минимальном количестве, необходимом для выполнения работы

3. Работу с легколетучими и легковоспламеняющимися веществами следует проводить в вытяжном шкафу, **нельзя** допускать контакта их паров с открытым пламенем, электропроводкой, электроприборами и другими возможными источниками возгорания.

4. **Нельзя** использовать для нагревания жидкостей стеклянную посуду с трещинами, в процессе нагревания трещина может увеличиться. Это может привести к попаданию растворителя на нагревательную поверхность и тем самым спровоцировать пожар.

5. Если произошло возгорание на рабочем месте, следует отключить вентиляцию и подачу электроэнергии общим рубильником, сообщить преподавателю или учебному мастеру о случившемся. Небольшой очаг возгорания следует засыпать песком или накрыть асбестовым одеялом, в случае возгорания на большей площади использовать огнетушитель.

6. **Нельзя** заливать водой загоревшие эфир, бензол, бензин, воспламенившиеся смеси, содержащие металлический натрий – во всех этих случаях тушить пламя следует песком.

7. При возгорании одежды на человеке следует набросить на него войлочное одеяло или любую плотную ткань, чтобы сбить пламя. Не позволяйте пострадавшему бежать, что усилит горение.

1.5 Правила работы с ртутью

При вдыхании воздуха, содержащего пары ртути в концентрации не выше $0,25 \text{ мг/м}^3$, последняя полностью задерживается в легких. В случае более высоких концентраций паров в атмосфере возможен и другой путь их проникновения в организм — через неповрежденную кожу. В зависимости от количества ртути и длительности ее поступления в организм возможны:

- острые отравления
- хронические отравления
- микромеркуриализм.

1.5.1 Отравления парами ртути

В практике химических лабораторий такие отравления встречаются при поступлении ртутных паров в организм вследствие грубого нарушения правил техники безопасности:

1. Острые отравления возможны при нагревании неизолированной ртути вне вытяжного шкафа, например при пользовании банями с жидкими теплоносителями (маслом, глицерином; сплавом Вуда), в которые попала ртуть из разбитого термометра.

2. Опасные концентрации ртутных паров создаются при разрушении стеклянных аппаратов, содержащих нагретую до высокой температуры ртуть.

3. Одна из опаснейших и в то же время довольно часто встречающихся ситуаций — разрушение ртутного термометра в сушильном шкафу. Ртуть при этом испаряется особенно быстро, а сушильные шкафы нередко размещают вне вытяжного шкафа.

Обычно симптомы острого отравления парами ртути проявляются уже через несколько часов после начала отравления — общая слабость, отсутствие аппетита, головная боль, боли при глотании, металлический вкус во рту, слюнотечение, набухание и кровоточивость десен, тошнота и рвота; как правило, появляются боли в животе, слизистый понос (иногда с кровью). Нередко наблюдается воспаление легких, катар верхних дыхательных путей, боль в груди, кашель, одышка, иногда озноб. Температура тела иногда повышается до $38\text{—}40 \text{ }^\circ\text{C}$. В моче пострадавшего

находят значительные количества ртути. В особо тяжелых случаях через несколько дней возможна смерть.

1.5.2 Проведение демеркуризации.

Демеркуризация раствором хлорида железа(III).

Метод демеркуризации основан на взаимодействии ртути с раствором FeCl_3 , считается одним из простых и надежных. Для демеркуризации рекомендуется использовать 20% раствор FeCl_3 . Обрабатываемую поверхность обильно смачивают раствором, затем несколько раз протирают щеткой для полного эмульгирования ртути и оставляют до полного высыхания. Через 1-2 суток поверхность тщательно промывают мыльным раствором, а затем чистой водой.

Демеркуризация раствором перманганата калия.

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

Рекомендуется использовать раствор, содержащий в 1 л 1-2 г KMnO_4 и 5 мл конц. HCl . После проведения обработки через 1-2 ч можно приступить к уборке пораженного участка

1.6 Первая помощь при ожогах, отравлениях и других несчастных случаях

1. *При легких термических ожогах* кожу I степени (покраснение) следует промыть этиловым спиртом, а затем смазать глицерином или вазелином или наложить мазь от ожога. При более сильных ожогах до оказания медицинской помощи следует обнажить обожженный участок и закрыть его асептической повязкой. Нельзя промывать водой или обрабатывать этиловым спиртом, срочно доставить в больницу.

2. *При ожогах бромом* необходимо тщательно промыть пораженное место этиловым спиртом, а затем обработать 10%-ным раствором тиосульфата натрия. После вдыхания большого количества брома следует подышать над разбавленным раствором аммиака и выйти на свежий воздух.

3. *При ожогах жидким фенолом* необходимо растереть побелевший участок кожи глицерином до тех пор, пока не восстановится нормальный цвет кожи, затем промыть пораженный участок водой и наложить компресс из глицерина.

4. При ожогах концентрированными кислотами следует немедленно промыть рану большим количеством воды, а затем обработать 3%-ным раствором соды или нашатырного спирта.

5. При ожогах концентрированными щелочами кожу следует промыть водой, а затем обработать 1%-ным раствором борной кислоты.

6. При случайном попадании реактивов внутрь рекомендуется выпить большое количество воды. Наряду с этим необходимо: а) при отравлении кислотами выпить стакан 2%-ного раствора соды; б) при отравлении щелочами – стакан 2%-ной уксусной или лимонной кислоты. При отравлении необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух, сделать искусственное дыхание и вызвать врача.

7. При порезах в первую очередь, удалить осколки из раны, края раны продезинфицировать 3%-ным раствором иода, а затем наложить стерильную повязку. При сильном кровотечении наложить жгут, и вызвать врача.

8. При попадании щелочи на роговицу глаз (очень опасно) необходимо немедленно промыть глаза большим количеством воды, затем 1%-ным раствором аскорбиновой кислоты. Немедленно обратиться к врачу.

9. При электротравмах, после обесточивания рабочего места и освобождения пострадавшего от действия тока, обеспечить полный покой и приток свежего воздуха. Пострадавший не должен делать лишних движений. Если нарушены дыхание и сердечная деятельность, то необходимо немедленно прибегнуть к искусственному дыханию и непрямому массажу сердца и не прекращать эти операции до полного восстановления функций или до прибытия медицинских работников.

10. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла.

11. При всех случаях ранений, ожогов и отравлений, после оказания первой помощи пострадавшему, немедленно направить его в травматологический пункт или к врачу.

2 ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

2.1 Стеклоянная посуда

В химических лабораториях обычно используют стеклянную посуду, которая изготавливается, как правило, из специального стекла, устойчивого к кислотам, щелочам и большинству химических реагентов

(кроме фтороводорода и расплавленных щелочей). Посуда из стекла очень удобна — она прозрачна, хорошо моется, сушится и легко поддается термической обработке. Основным ее недостатком является хрупкость.

Конструкция лабораторных установок определяется условиями проведения реакции, свойствами исходных и конечных продуктов. Отдельные части лабораторных установок соединяют при помощи шлифов или резиновых пробок и шлангов.

Под словом «шлиф» понимают равномерно отшлифованную поверхность. Две притертые друг к другу отшлифованные поверхности представляют собой «соединение на шлифах». Использование шлифов позволяет собирать приборы с большей герметичностью.

Существует несколько основных типов шлифованных соединений, отличающихся по форме (конические, сферические, цилиндрические). Наиболее распространенными являются конические шлифы (рис. 2). Шлифы обозначаются по диаметру нижнего основания, причем в обозначении указывается, только его целочисленная часть. Так, если говорят о «14-ом шлифе», подразумевают «шлифованное соединение с диаметром основания (меньшим диаметром) 14,5 мм». Шлифованный снаружи конус носит название «кern», а соответствующая ему шлифованная изнутри коническая трубка — «муфта». Наиболее часто используются шлифованные соединения с диаметрами 10; 14,5; 19 и 29 мм.

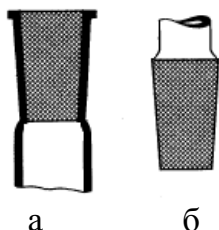


Рис. 2. Нормальный конусный шлиф: а — муфта; б — kern.

При хранении соединений на шлифах в собранном виде между шлифами помещают небольшие кусочки тонкой бумаги, что предупреждает «заедание» шлифов.

Для соединения химической посуды со шлифами разных размеров применяют стеклянные переходники.

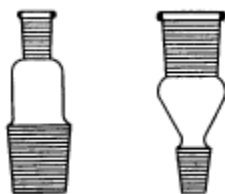


Рис. 3. Виды переходников.

Перед работой шлифы следует смазать вазелином или специально приготовленной смазкой. Смазку конического шлифа лучше всего производить, нанося небольшое количество смазки на среднюю часть керна так, чтобы образовалось кольцо, затем вращением керна в муфте равномерно распределить по всей поверхности шлифа. *Правильно смазанный шлиф кажется прозрачным.*

Чтобы разъединить «заевший» шлиф, муфту аккуратно, по всему периметру, нагревают в пламени горелки. Можно расшатать «заевший» шлиф, постукивая деревянным молотком.

Химическая посуда на шлифах очень удобна и функциональна, с помощью одной реакционной колбы и различных насадок можно комплектовать приборы различного назначения.

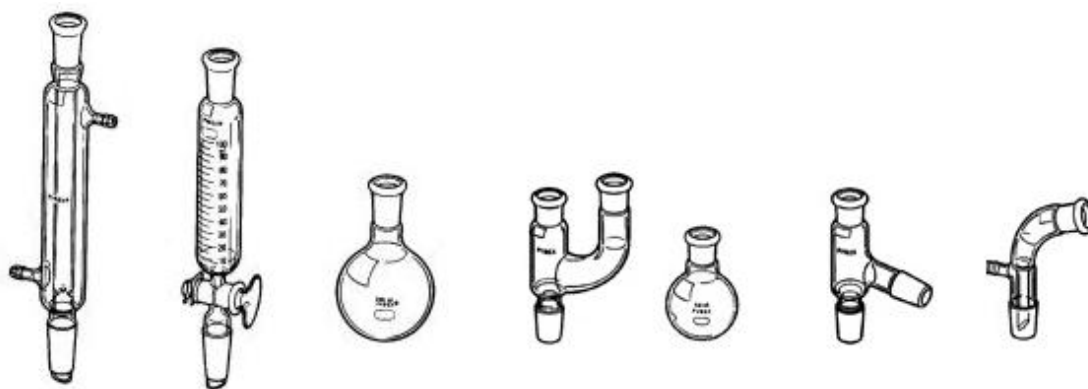


Рис. 4. Химическая посуда на шлифах.

В настоящее время в лабораториях, кроме соединения на шлифах, используется соединение на резьбе с использованием резиновых уплотнителей.

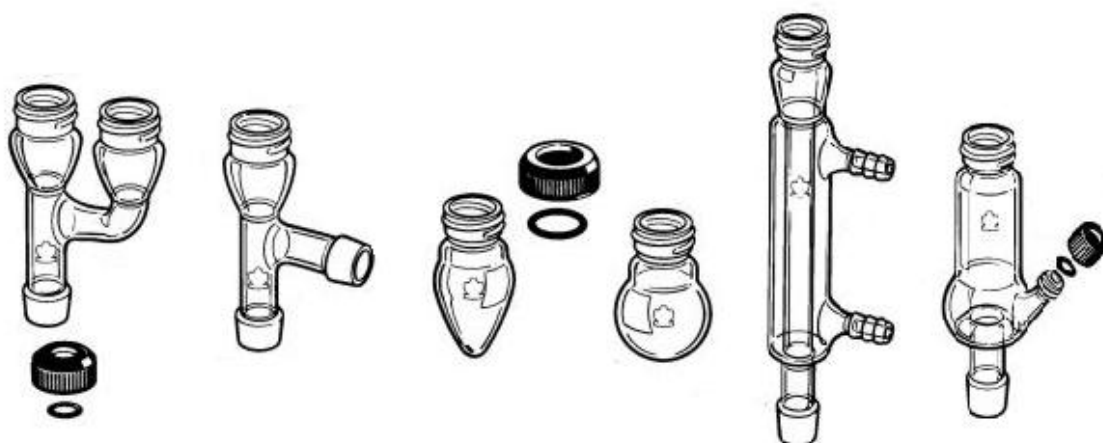


Рис.5. Химическая посуда на резьбе.

В силу того, что подобная посуда является достаточно дорогостоящей, в студенческих лабораториях используют для соединения различных частей лабораторных установок резиновые пробки и шланги.

Основная посуда, используемая в практике лабораторных работ, следующая:

2.1.1 Лабораторные стаканы и колбы.

Лабораторные стаканы и колбы - это основная лабораторная посуда различной емкости (от 25 миллилитров до 1 литра и более).

Химические стаканы бывают двух видов: с носиком и без носика, разной формы, разные по высоте и ширине. Они могут быть изготовлены из различных материалов – стекла (б, а, б), фарфора (б, в), полипропилена (б, г) – и предназначены для различных целей. Полипропиленовые стаканы используют для взвешивания инертных по отношению к насыщенным углеводородам веществ, и иных процедур, не требующих нагревания или охлаждения. Стекланные стаканы (в особенности термостойкие) могут использоваться в качестве сосудов для реакций при температуре не выше 100 °С, для которых не нужно изолировать процесс от доступа воздуха.

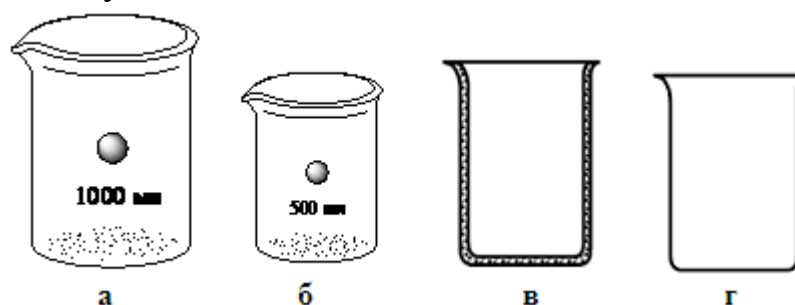


Рис. 6. Лабораторные стаканы: а, б – стекланные (термостойкие); в – фарфоровые; г – полипропиленовые (или фторопластовые)

Приготовление растворов, сопровождающееся сильным разогревом (разбавление серной кислоты, растворение щелочей, приготовление хромовой смеси и др.) следует проводить в термостойких стекланных или фарфоровых стаканах.

Колбы (рис. 7.) также бывают различной емкости (от 25 миллилитров до нескольких литров) и разной формы: плоскодонные, круглодонные, конические, грушевидные.

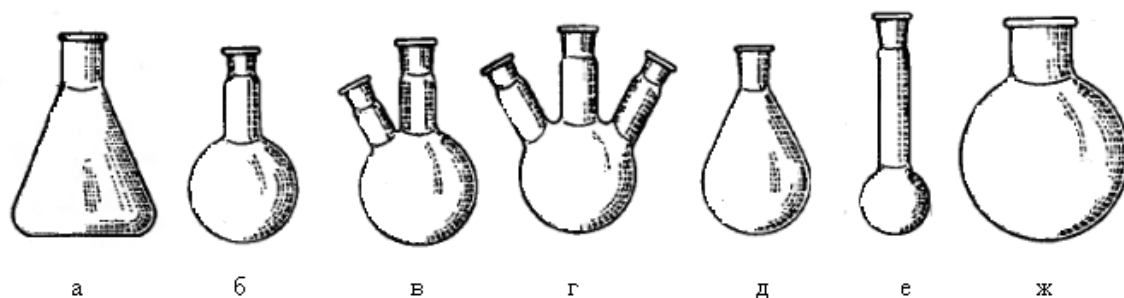


Рис. 7. Лабораторные колбы: а – плоскодонные; б- г – круглодонные; д – грушевидные; е – Кьельдаля; ж - Вальтера

а) плоскодонные колбы (а) с широким и узким горлом служат в качестве сосудов для приготовления и хранения растворов. Их не следует применять для операций, проводимых при высокой температуре, и особенно в работах под вакуумом;

б) круглодонные колбы (б-д, ж) изготовленные из специальных термостойких сортов стекла используются для работы при повышенных температурах. Круглодонные колбы могут быть двух-, трех-, четырехгорлыми, что позволяет использовать данные колбы в синтезе с различным дополнительным оборудованием, и осуществлять сразу несколько операций. Круглодонные одnogорлые колбы при использовании различных насадок могут быть переоборудованы в двух-, трех-, четырехгорлые колбы. Круглодонные колбы с длинным горлом (е) применяют в установках для перегонки с водяным паром, колбы с коротким горлом могут быть использованы в качестве приемников в различных синтезах.

2.1.2 Холодильники

Холодильники служат для охлаждения и конденсации паров при проведении реакций с органическими веществами. Нисходящие (прямые) – холодильники Либиха (рис. 8, а,б), используются для перегонки низкокипящих жидкостей, при этом конденсат из холодильника поступает в приемник. Холодильник Либиха состоит из внутренней трубки и припаянной к ней наружной рубашки, через которую пропускается холодная вода.

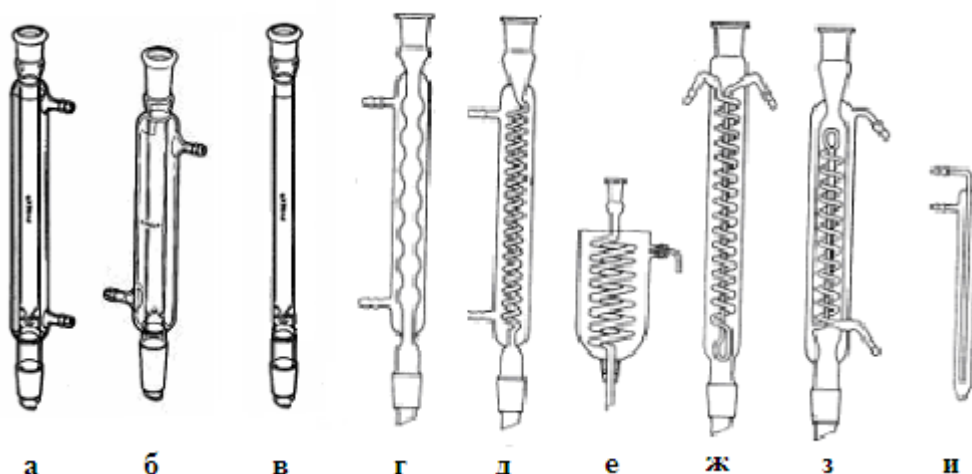


Рис. 8. Типы холодильников: а, б – холодильники Либиха; в – воздушный холодильник; г – шариковый холодильник; д – змеевиковый холодильник; е – холодильник Штеделера; ж, з – холодильник Димрота; и – погружной холодильник (охлаждающий палец)

Для перегонки высококипящих жидкостей используют воздушные холодильники (рис.8, в). Воздушный холодильник является самым простым по конструкции холодильником и может применяться как в качестве обратного, так и прямого, для жидкостей с температурой кипения 150 °С и выше, водяные холодильники для таких температур не используются, так как вследствие перепада температур трубка холодильника может лопнуть.

Холодильник, установленный вертикально, в котором конденсат возвращается в колбу с реакционной массой, называется *обратным*. Охлаждающими агентами для холодильников являются воздух (воздушный холодильник) и вода (водяной холодильник). В качестве обратного чаще всего используется шариковый холодильник (рис.8, г).

Шариковый холодильник (Рис.8, г) – является типичным обратным холодильником. Так, как данный холодильник имеет шаровидные расширения, ток паров в нем становится турбулентным, и охлаждающее действие его значительно улучшается, в сравнении с холодильником Либиха. Шариковый холодильник удобно использовать при работе с механической мешалкой; загружать сыпучие реактивы в процессе работы, так как, в данном случае, они легко смываются конденсатом в колбу.

Змеевиковый холодильник (Рис.8, д) – никогда не используется как обратный холодильник, поскольку конденсат, который недостаточно хорошо стекает по сгибам змеевика, может быть «выброшен» из холодильника и вызвать при этом несчастный случай. Змеевиковый холодильник, установленный вертикально является наиболее эффективным

нисходящим холодильником, особенно для низкокипящих веществ. Еще один вариант обратного холодильника – холодильник Димрота (рис.8, ж.). Здесь предложена оригинальная конструкция «внутреннего» охлаждения – охлаждающий «змеевик» расположен внутри холодильника. Данный холодильник имеет высокий коэффициент теплообмена.

2.1.3 Фарфоровая посуда

Фарфоровая посуда имеет ряд преимуществ перед стеклянной: она более прочная, не боится сильного нагревания, в нее можно наливать горячие жидкости и т.д. Недостатком является то, что данная посуда тяжела, непрозрачна и значительно дороже стеклянной.

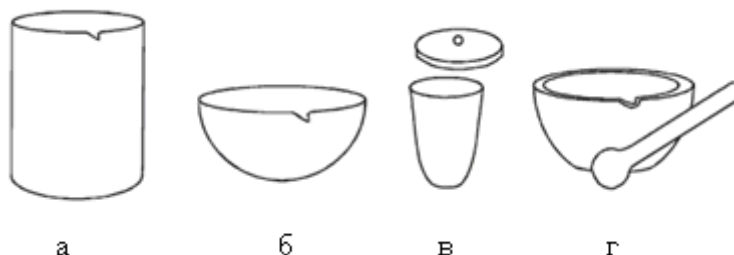


Рис. 9. Фарфоровая посуда: а- стакан; б- чашка для выпаривания; в – тигель; г- ступка с пестиком.

К фарфоровой посуде относят *тигли, выпарительные чашки, ступки, кружки, стаканы* и т. д. (рис. 9). Чашки и тигли используют для выпаривания жидкостей и прокаливания твердых веществ.



Рис. 10 Фарфоровые ложки и шпатели

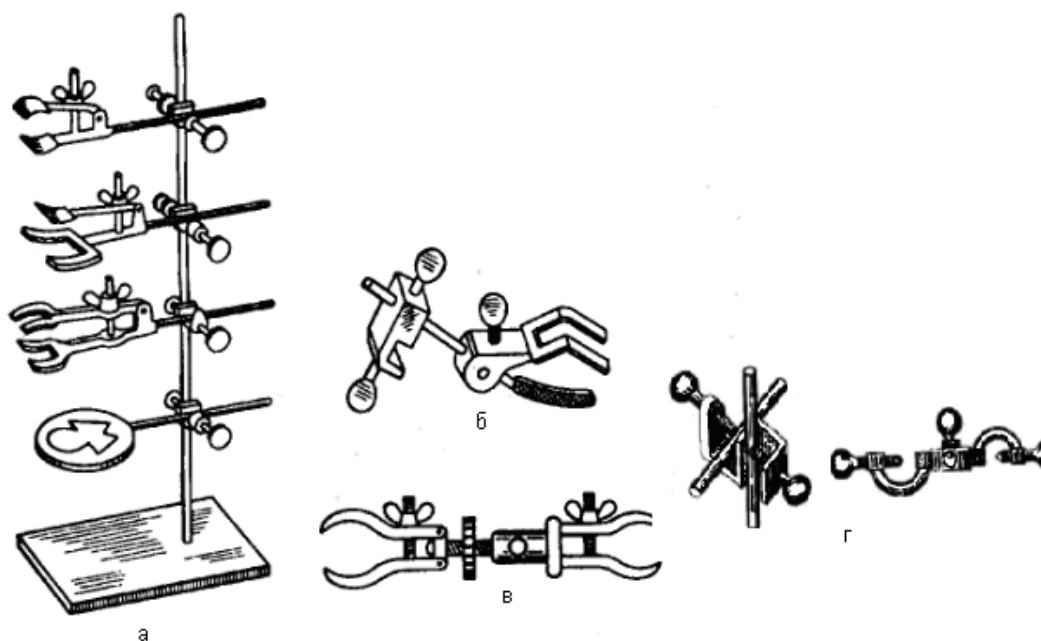
Очень удобны в работе фарфоровые ложки и шпатели (рис.10).

2.2 Вспомогательное лабораторное оборудование

В лаборатории широко применяется разнообразное металлическое оборудование. Лабораторные приборы с помощью лапок и зажимов монтируют на штативах или на стационарных стендах (рис. 11).

Штатив представляет собой стальной стержень, укрепленный на стальной подставке. Штативы служат для закрепления на них всякого рода приборов с помощью держателей (лапок), *колец, муфт* различной величины. *Лапки* бывают различных форм и размеров; они служат для закрепления бюреток, холодильников, делительных воронок, колб раз-

личного диаметра и другого оборудования на штативы. *Кольца* служат для помещения на нужной высоте колб, стаканов и других приборов.



*Рис. 11 Универсальный штатив
а, б, в, г – разные виды захватов – держателей-лапок и муфт*

Для того чтобы лапки и зажимы могли прочно опираться на муфты, последние нужно закреплять открытой частью вверх. Следует обратить внимание на то, чтобы на лапках и зажимах были надеты резиновые прокладки. При сборке стеклянного оборудования в металлических лапках, следует соблюдать аккуратность и осторожность, для того чтобы избежать несчастного случая. Для закрепления на штативе фарфоровых чашек используют кольца различного диаметра.

В качестве вспомогательного оборудования при нагревании в лаборатории используются и такие предметы, как асбестовая сетка (служит для более равномерного нагревания), треугольник с керамическими вставками, и многое другое.

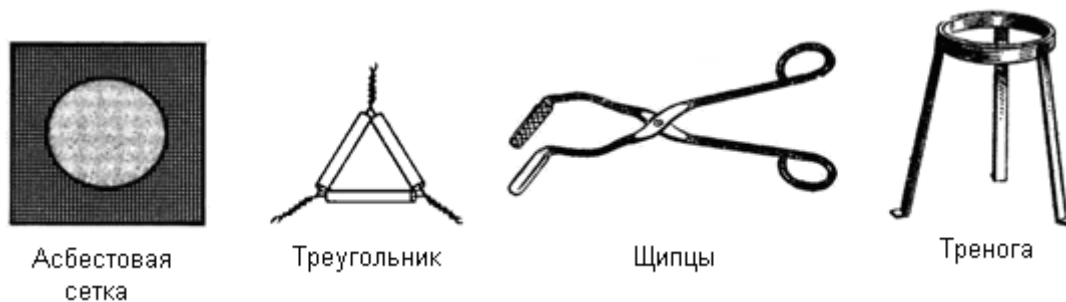


Рис. 12 Вспомогательное лабораторное оборудование

Ассортимент основных конструкционных и вспомогательных материалов, используемых в химических лабораториях, достаточно широк и с каждым годом увеличивается. Для выбора необходимого оборудования следует обратиться к проспектам и каталогам различных фирм. Одним из таких каталогов является – каталог Aldrich http://www.sigmaaldrich.com/homepage/Site_level_pages/CatalogHome.html

2.3 Подготовка стеклянной посуды к работе

Стеклянная посуда, используемая при химических синтезах и исследованиях, должна быть чистой. Загрязнения удаляются различными способами: механическими, химическими, физическим, непосредственно после их употребления, так как спустя длительное время отмыть ее от различных осадков и оставшейся в приборе реакционной массы, перенесших химические и физические изменения, значительно труднее. Щелочные осадки и растворы, кроме того, разъедают и растворяют стекло. Для мытья посуды используют различные растворители, подбирая их в соответствии с видом загрязнений.

Для растворения органических веществ, применяют спирты, ацетон, этилацетат и др. Осмоленные остатки после реакции отмывают «хромовой смесью». «Хромовую смесь» готовят растворением $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте. *Обработку посуды хромовой смесью следует проводить с большой осторожностью, помня, что при попадании на кожу хромовая смесь вызывает болезненные ожоги, а при попадании на одежду разрушает ткань.* Небольшим количеством хромовой смеси обмывают внутреннюю поверхность посуды или оставляют на несколько минут с раствором хромовой смеси. Затем посуду 3-5 раз промывают проточной водой. Остатки веществ, прилипшие к стенкам сосудов, удаляют с помощью специальных щеток или ершей для мытья стекла (при мытье посуды «хромовой смесью» нельзя пользоваться ершиками). Для мытья стеклянной посуды не следует применять песок или моющие средства, содержащие грубые абразивные материалы, которые царапают стекло. Вымытую посуду несколько раз ополаскивают дистиллированной водой, для удаления солей, содержащихся в обычной воде. Стеклянная посуда считается чистой, если на ее стенках вода образует равномерную пленку. Далее чистую посуду помещают в специальный сушильный шкаф или на специальную сушильную доску. Вытирать вымытую посуду запрещается.

Иногда, особенно для измерительной посуды, используют пропаривание водяным паром. Это способствует большей степени очистки посуды и выщелачиванию из стекла его растворимых составных частей. Пропаривание заканчивают, когда на стенках очищаемой посуды не образуются капли воды. **Мыть стеклянную посуду после ее употребления должно быть правилом каждого работающего в лаборатории.**

2.4 Сборка установки для проведения органических реакций

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

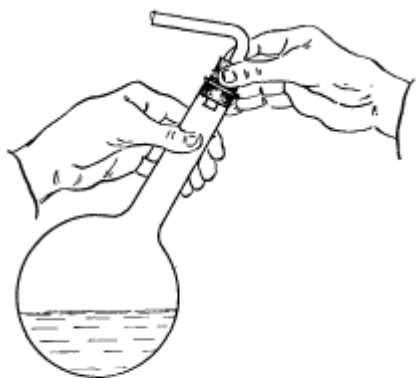


Рис. 13 Положение рук при вставлении пробки в горло колбы

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

В зависимости от назначения той или иной установки она может комплектоваться из различного оборудования.

Остановимся на общих правилах сборки приборов.

Как уже говорилось выше, отдельные части установки необходимо соединять друг с другом осторожно, подбирая пробки, трубки и другие детали еще до закрепления прибора на штативе.

Посуду подбирают такого размера, чтобы реакционная масса занимала не более половины объема (или не более $2/3$ объема).

После того как подобраны отдельные части установки, их закрепляют в лапках штатива.

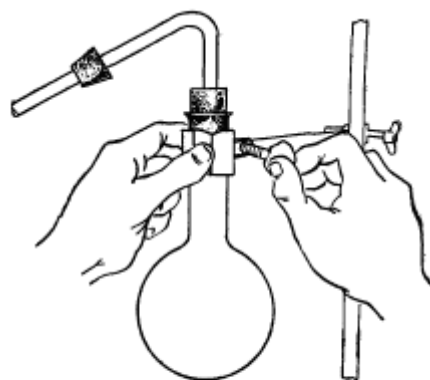


Рис. 14 Закрепление колбы в зажиме штатива

При сборке прибора необходимо следить за тем, чтобы не возникли напряжения и деформации, которые могут привести к поломкам. Поэтому приборы обычно не крепят жестко, а затягивают лапки так, чтобы колба поворачивалась в зажиме, не выпадая из него (рис. 14.).

Установку всегда собирают, начиная с ее предполагаемого «верха» или с основного блока.

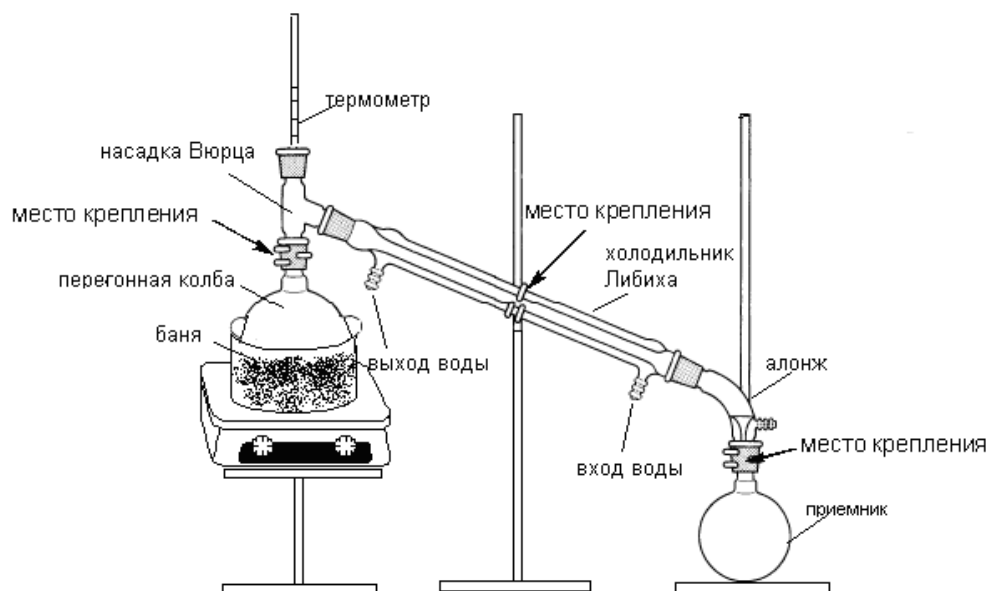


Рис. 15. Правильное закрепление приборов на штативах.
Установка для простой перегонки.

Например, при сборке установки для простой перегонки (рис. 15) следует вначале закрепить на штативе колбу Вюрца или круглодонную колбу с насадкой Вюрца, затем к ней присоединить нисходящий (прямой) холодильник, закрепленный на отдельном штативе, потом алонж и, наконец, подвести под него приемник. Вся установка должна быть собрана в одной плоскости или по одной линии, без перекосов или напряжения стеклянных частей прибора.

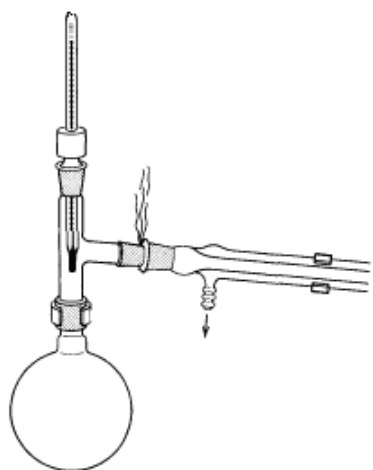


Рис. 16 Неправильное
соединение шлифов

Данное условие особенно важно при работе со стандартными шлифами. Шлифы должны крепиться друг к другу без особых усилий со стороны экспериментатора, в противном случае, можно сломать весь прибор. Подобная неаккуратность может привести к несчастному случаю.

В то же время нужно следить, чтобы при соединении отдельных частей прибора выполнялись условия герметичности (рис. 16.).

Двух- и трёхгорлые колбы – самые используемые сосуды для препаративных химических реакций. Их применение позволяет одновременно осуществлять несколько операций. Так, при перемешивании механической мешалкой можно проводить постепенное прибавление жидкости через капельную воронку при непрерывном кипении растворителя и охлаждении паров в обратном холодильнике и т. п. (рис.17,а).

Комплектование приборов из различных деталей позволяет проводить синтез без дополнительных операций по переносу реакционной массы из одной колбы в другую на протяжении всего времени реакции.

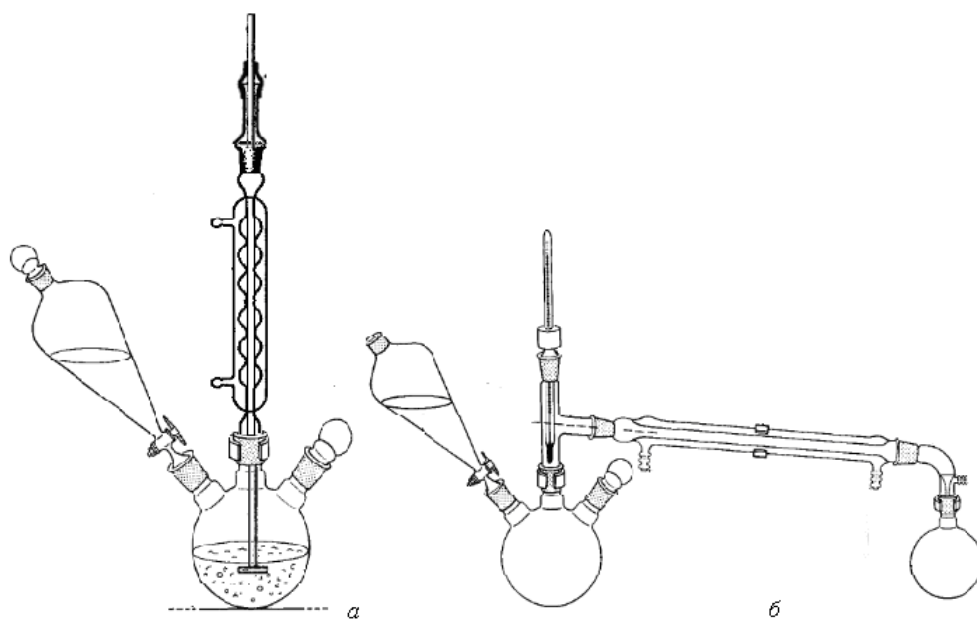


Рис. 17 Различные виды лабораторных установок: *а* – трёхгорлая колба с капельной воронкой, обратным холодильником и механической мешалкой; *б* – трёхгорлая колба с капельной воронкой и прямым холодильником.

Для проведения синтеза, в котором необходимо проводить постепенное добавление исходного вещества и отгонку одного из компонентов реакции, установка состоит из круглодонной колбы, капельной воронки, и нисходящего холодильника (Либиха) (рис. 17, б).

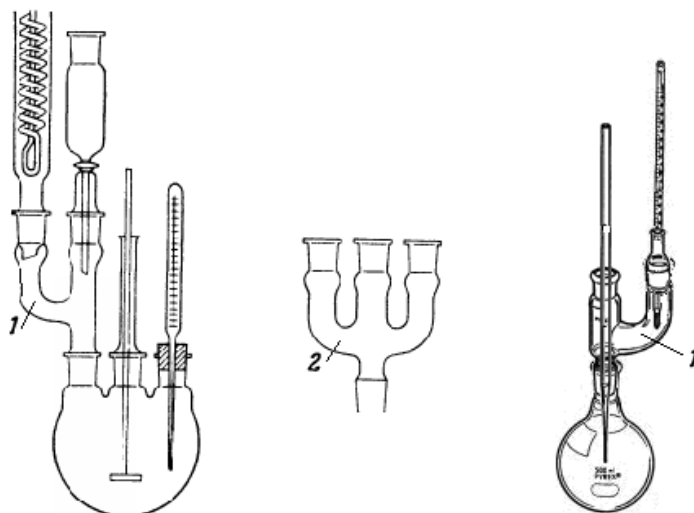


Рис. 18 Приборы для проведения реакций:
1- насадка Аншютца; 2 – трехгорлая насадка

С помощью различных насадок можно изменять назначение обычного оборудования. Например, с помощью насадки Аншютца (двухрогого форштоса или Ч-образной насадки) можно трёхгорлую колбу переоборудовать в четырехгорлую и таким образом увеличить количество функциональных горловин. Аналогичным образом из одnogорлой колбы можно сделать двугорлую (рис. 18.), если, например, требуется контролировать температуру в реакционной смеси, или осуществлять перемешивание с помощью механической мешалки.

3 ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Лабораторный синтез органических соединений включает следующие основные этапы:

I. Синтез (химическая реакция):

- планирование эксперимента
- подготовка реакционной установки и необходимых реагентов;
- проведение реакции в точном соответствии с методикой.

В результате процесса образуется так называемая *реакционная масса*;

II. Обработка реакционной массы (отделение нужного продукта от растворителей, побочных веществ и т.д.):

а) выделение продукта – отделение целевого вещества от побочных продуктов, оставшихся исходных реагентов, растворителя, удаление

примесей и получение продуктов в виде сырья для очистки (*технический продукт*);

б) очистка полученных продуктов – получение целевого продукта в чистом виде. Операции очистки определяются агрегатным состоянием получаемого вещества, а также его химическими и физическими свойствами;

III. Идентификация (анализ) продуктов (определение температур плавления или кипения, показателя преломления, хроматографические методы) или установление их строения с помощью УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Для ранее синтезированных соединений обычно бывает достаточно сравнения некоторых физико-химических свойств полученного продукта со справочными (литературными) данными.

Знание общих методов и приемов работы, является необходимым условием для начала занятий по органической синтезу. При этом следует учитывать характерные отличия органических веществ и реакций от неорганических.

Органические соединения в своем большинстве летучи, имеют температуру кипения в пределах от 20 до 250 °С, многие из которых легко воспламеняются; кристаллические вещества плавятся при сравнительно низких температурах, редко превышающих 150–250 °С. Органические реакции зачастую нельзя проводить в открытых сосудах. Многие органические вещества часто изменяются при хранении, т. е. способны разлагаться, окисляться, осмоляться под действием кислорода воздуха, поэтому во многих случаях предварительно требуется очищать исходные вещества перед началом синтеза.

При выполнении синтеза, выделении и очистке, полученных веществ используют ряд стандартных операций – нагревание, охлаждение, измельчение, растворение, перемешивание, фильтрование, экстракция, высушивание, отгонка растворителей, перегонка при атмосферном и пониженном давлении, перегонка с паром, возгонка, кристаллизация, хроматография.

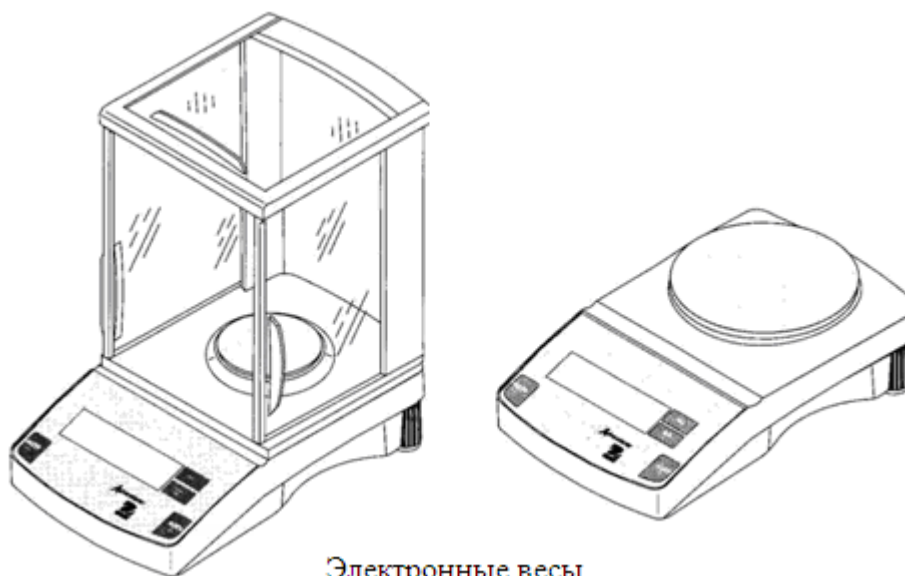
3.1 Взвешивание

В курсе неорганической и аналитической химии студент уже встречался с различными видами весов и процессом взвешивания.

Весы, используемые в лабораторной практике, можно подразделить на три типа, предназначенные для:

- грубого взвешивания (точность до нескольких граммов);
- точного взвешивания (точность 1 – 10 мг);
- аналитические (точность от 0,1 мг и выше).

Так как многие вещества, используемые в лаборатории органического синтеза являются легколетучими или токсичными, *процесс взвешивания следует проводить особенно аккуратно.*



Электронные весы

Рис.19 Виды лабораторных весов

Необходимо соблюдать несколько общих правил работы на аналитических весах:

- при взвешивании не должно быть превышения допустимой нагрузки;
- аналитические весы имеют *арретир* – приспособление для приведения весов в рабочее состояние. Ручку арретира следует поворачивать осторожно без рывков;
- нельзя ставить на чашку весов горячие, мокрые и грязные предметы;

- взвешиваемые сыпучие вещества недопустимо помещать непосредственно на чашку весов. Твердые вещества взвешивают на часовых стеклах, в бюксах, в тиглях или на листочках чистой кальки.
- жидкости взвешивают в бюксах или химических стаканах;
- при взвешивании на аналитических весах, имеющих стеклянный кожух при взвешивании следует пользоваться только боковыми дверцами. Открывать и закрывать их надо осторожно, чтобы исключить влияние воздушных течений на точность взвешивания, поэтому во время работы боковые дверцы должны быть закрыты.

3.2 Использование мерной посуды

Взвешивание жидкостей, особенно летучих, вызывает большие затруднения. Поэтому для отмеривания необходимых порций жидких веществ и растворов, а также для определения их объемов применяют *мерную посуду* (рис. 20) – измерительные (мерные) цилиндры, мензурки, мерные (градуированные) пробирки, мерные колбы, бюретки и пипетки. Работа с мерной посудой обычно не вызывает затруднений. Однако следует соблюдать определенные правила.

- мерная посуда калибруется при 20 °С, поэтому измерения объемов жидкостей следует проводить при таком же условии;
- объем жидкости в градуированной посуде определяют для прозрачных жидкостей по нижнему мениску, для непрозрачных растворов – по верхнему мениску;
- недопустимо набирать жидкость пипеткой, отсасывая в ней воздух ртом: для этого применяют резиновые груши или автоматические пипетки, дозаторы и т. д.;
- жидкие вещества и растворы не рекомендуется хранить в мерной посуде;
- при выливании из пипетки жидкости, ее нельзя выдувать или встряхивать: нужно дать жидкости свободно вылиться из пипетки, прикоснувшись ее кончиком к стенке сосуда, куда переливается раствор.

В зависимости от объема, который должен быть измерен, подбирается посуда соответствующей вместимости. Мерная посуда градуируется в миллилитрах (мл) или литрах (л).

1 мл соответствует 1 см^3 , а 1 л – 1 дм^3 .



Рис. 20 Мерная посуда

Цилиндры (Рис.20) – градуированные стеклянные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объём в миллилитрах. Их применяют в тех случаях, когда измерение объема жидкости не требует большой точности. Вместимость цилиндров может быть от 10 до 2000 мл.

Для точного измерения объема жидкости используют пипетки, бюретки и мерные колбы.

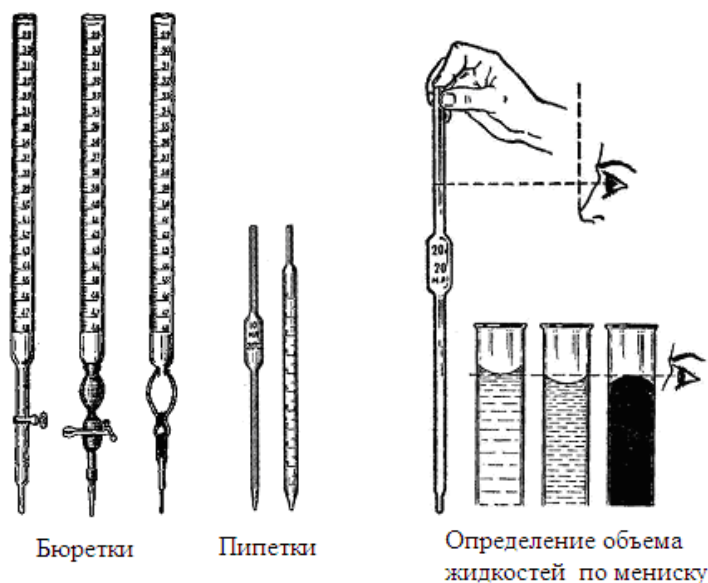


Рис. 21. Мерная посуда

Пипетки (рис. 21) – используют для отмеривания и переноса точно определенного объема жидкости. Обыкновенная пипетка представляет собой стеклянную трубку небольшого диаметра с расширением по середине или без него, если пипетка небольшой вместимости (от 0,1 до

2-5 мл). Нижний конец пипетки оттянут в капилляр, а на верхнем конце имеется метка, до которой набирают жидкость. Для отмеривания необходимого объема жидкости нижний конец пипетки, соответствующей вместимости, опускают в жидкость до дна сосуда. С помощью груши набирают жидкость, следя за тем, чтобы кончик пипетки все время находился в жидкости. Жидкость набирают выше метки на 2–3 см, затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем, придерживают пипетку большим и средним пальцами. Затем, слегка ослабив нажим указательного пальца, дают жидкости медленно вытекать из пипетки (рис. 21). Как только нижний мениск жидкости дойдет до метки, палец снова плотно прижимают к верхнему отверстию пипетки. Таким образом, с помощью пипетки отбирается необходимый объем жидкости. Затем пипетку вводят в колбу (или стакан), в которую нужно перенести жидкость, отнимают указательный палец от верхнего отверстия пипетки и дают жидкости стечь по стенке колбы. Оставшуюся при этом жидкость в пипетке не выдувают, так как объем пипетки рассчитан на свободное истечение жидкости.

Бюретки (рис.21) применяют при титровании или для того, чтобы отмерить объем жидкости с точностью до 0,05 мл. Бюретка – стеклянная градуированная трубка, нижний конец которой оттянут и на него надета резиновая трубка со стеклянным шариком. Бюретки закрепляют в штативе. Заполняют бюретку жидкостью сверху через воронку так, чтобы внутри находился раствор без пузырьков воздуха. Для удаления пузырьков воздуха резиновую трубку изгибают таким образом, чтобы кончик капилляра был направлен вверх, и вытесняют жидкостью весь воздух. Затем бюретку заполняют до нулевой отметки.



Рис. 22. Мерные колбы.

Мерные колбы (рис.22) используются для приготовления **растворов точной концентрации**. Это плоскодонные колбы с длинным и узким горлом, на которое нанесена тонкая черта – метка, показывающая

границу, до которой следует наливать жидкость, чтобы ее объем при определенной температуре соответствовал объему, указанному на колбе. Для этого в колбу вносят точную навеску сухого вещества или рассчитанный объем исходного более концентрированного раствора. Затем до половины объема колбы наливают дистиллированную воду. Раствор тщательно перемешивают и после этого доливают воду до метки (последние 1-2 мл лучше по каплям с помощью пипетки). Колбу плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор, переворачивая колбу несколько раз.

3.3 Нагревание и охлаждение

Нагревание и охлаждение (теплопередача) – важнейшие средства регулирования хода химических процессов. Температура влияет не только на скорость органических реакций, но часто и на их направление. Охлаждение необходимо при проведении некоторых реакций, выделении продуктов реакций, а также при хранении нестойких веществ.

Процесс теплопередачи может осуществляться посредством теплопроводности, конвекции или излучения.

Теплопроводность – процесс передачи теплоты через твердое тело, например через стенку колбы.

Конвекция возможна там, где частицы веществ не имеют фиксированного положения, т.е. в жидкостях и газах. В этом случае теплота передается при помощи движущихся частиц.

Излучение – это передача теплоты тепловыми лучами с длиной волны в пределах 0,8 – 300 мкм.

Чаще всего теплопередача осуществляется одновременно всеми тремя способами.

3.3.1 Нагревание

Нагревание используют для ускорения большинства органических реакций, при выделении и очистке веществ (перегонка, возгонка, растворение, плавление), при определении физических констант веществ (температуры плавления, кипения и т.д.). Органические реакции, как правило, протекают достаточно медленно, поэтому для получения максимального выхода, довольно часто увеличивают продолжительность или повышают температуру реакции. *С повышением температуры на 10 градусов, скорость реакции увеличивается примерно в 2,5 раза.*

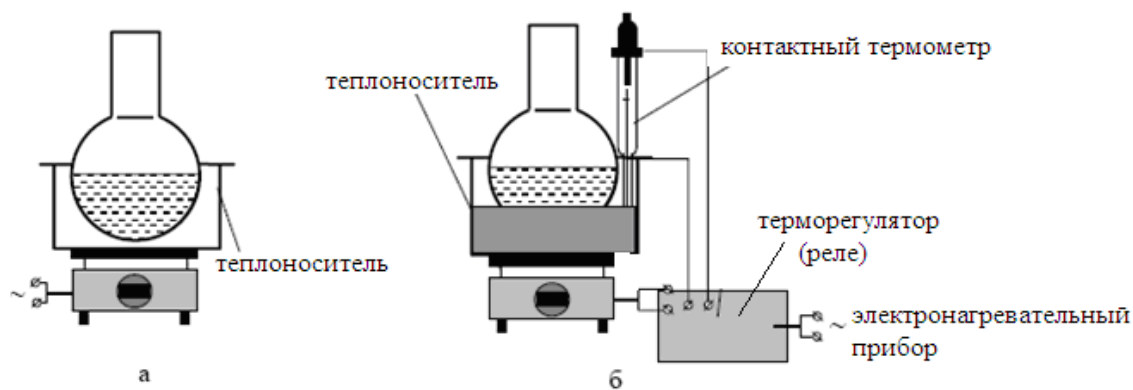


Рис.23 Различные нагревательные системы.

а – нагревание с использованием теплоносителя; б – установка для нагревания с контролем температуры

В химической лаборатории нагревание проводят в основном при помощи электрических приборов (электроплиток, колбонагревателей и т.д.), часто с применением нагревательных бань (водяных, масляных, песчаных, металлических). При выборе нагревателя учитывают необходимую степень и скорость нагревания, а также специальные указания в методике синтеза.

Нагревательные бани

Водяная баня. Для получения температур *не выше 100 °С* применяют водяные бани. Температуру водяной бани регулируют изменением мощности плитки. При работе на водяной бане колбу с жидкостью следует погружать в баню таким образом, чтобы уровень жидкости в колбе и в бане были на одном уровне. При нагревании жидкости выше температуры кипения может произойти перегрев, а затем взрывоопасное вскипание. Во избежание этого следует использовать «кипелки» - кусочки неглазурованного фарфора. Ни в коем случае нельзя добавлять «кипелки» к нагретой реакционной массе, это может привести к вскипанию и выбросу реакционной массы, иногда даже через холодильник.

Водяные бани нельзя использовать при работе с металлическим натрием и калием.

Работа с диэтиловым эфиром и другими низкокипящими и легко воспламеняющимися растворителями требует особых мер предосторожности. Вначале, следует вдали от реакционной колбы нагреть водяную баню, затем убрать нагревательный прибор в сторону, и только после этого погрузить колбу с реакционной массой в баню.

Воздушная баня. Для нагревания выше 100°C часто используют нагревание непосредственно на плитке. При использовании асбестовой сетки обеспечивается равномерность обогрева. Довольно часто воздушные бани используются для нагревания реакционной массы в фарфоровой посуде.

Масляные бани. Для температур от 100 до 250 °С применяют масляные бани. В качестве наполнителя используют минеральные масла. Для проведения синтеза баню наполовину заполняют маслом, а реакционный сосуд помещают в баню таким образом, чтобы уровень вещества в сосуде был на одном уровне с маслом. Максимальная температура, достигаемая с помощью таких бань, зависит от сорта применяемого масла. Иногда минеральное масло заменяют гликолевыми, глицериновыми или парафиновыми. Лучшим теплоносителем для масляных бань является силиконовое масло, выдерживающее длительное нагревание до 300-360 °С. *Недопустимо попадание воды в баню, так как масло при нагревании начинает пениться и разбрызгиваться.*

При работе на масляной бане, необходимо вести контроль температуры, как в реакционной колбе, так и самой бане. При сильном нагревании масла могут частично разлагаться и «дымить», поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

При длительном нагревании до высокой температуры масло в бане может вспыхнуть. **Вспыхнувшее масло нельзя тушить ни водой, ни песком.** Следует накрыть баню листом асбеста.

Песчаные бани. Для нагревания до 400 °С используют песчаные бани. Песчаные бани обладают большой тепловой инерцией и с трудом позволяют регулировать температуру, поэтому их по возможности заменяют другими нагревательными банями.

Металлические бани. Для нагревания в интервале 300-400 °С применяют металлические бани. В качестве металлических бань чаще всего применяют легкоплавкие сплавы Вуда ($T_{пл}$ 81 °С; Вi – 50, Рb – 25, Sn – 12,5, Cd – 12,5 %) и сплав Розе ($T_{пл}$ 98 °С; Вi – 50, Рb – 25, Sn – 25 %), которые позволяют нагревать реакционную массу до 600 °С. Данные бани обладают высокой теплопроводностью и позволяют осуществить быстрый и очень равномерный обогрев. После проведения синтеза реакционную колбу и рабочие термометры следует сразу же вынуть из бани и обтереть сухой ветошью.

Недостатком металлических бань является высокая цена и при больших размерах бани – большой вес.

3.3.2 Охлаждение

Для проведения реакций при температуре ниже комнатной, реакционную колбу погружают в охлаждающую до требуемой температуры баню.

При выборе охлаждающего средства (хладагента) следует учитывать необходимую температуру и количество тепла, которое необходимо отвести. Самым дешевым и удобным хладагентом является вода.

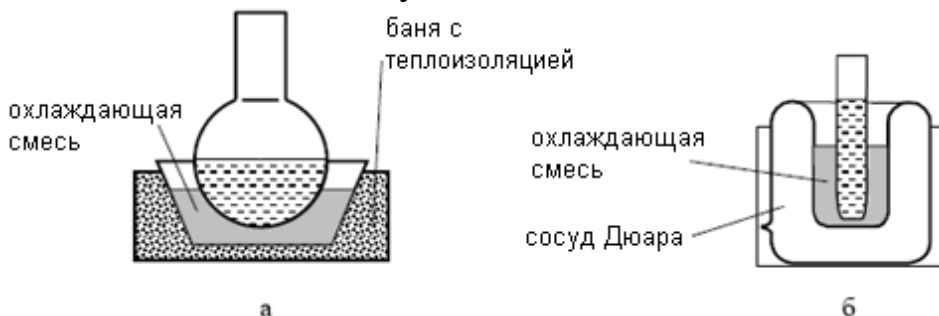


Рис.24 Различные охлаждающие системы.
а – кристаллизатор с охлаждающей смесью; б – сосуд Дюара

Для охлаждения до температуры 15-20 °С используется холодная водопроводная вода (нисходящие и обратные холодильники, бани). Для охлаждения до 0 °С применяют водяные бани со льдом; до – 20-50 °С – бани с охладительными смесями льда или снега с солью (таблица 1), а до более низких температур (от -60 °С до -100 °С и ниже) твердую углекислоту или жидкий азот и органический растворитель (таблица 2).

Для приготовления солевой смеси соль хорошо растирают в ступке и тщательно перемешивают с мелко колотым льдом. При работе с твердой углекислотой или жидким азотом их прибавляют при перемешивании небольшими порциями (углекислоту – кусочками) к налитому в сосуд Дюара растворителю до тех пор, пока значительная часть растворителя не затвердеет. При этом надо помнить, что в первый момент смешивания наблюдается сильное вспенивание из-за выделения углекислого газа или азота, соответственно.

Т а б л и ц а 1.

Охлаждающие смеси льда и соли

Соль	Состав смеси, весовые части		Температура смеси, °С
	лед (снег)	соль	
Na ₂ CO ₃ ×10H ₂ O	100	20	-2
NH ₄ Cl	100	25	-15
NaCl	100	33	-21
CaCl ₂ ×6H ₂ O	81	100	-40
CaCl ₂ ×6H ₂ O	70	100	-55

Т а б л и ц а 2.

Охлаждающие смеси с азотом и твердой углекислотой

Хладагент	Растворитель	Температура смеси, °С
Твердая углекислота	Хлороформ	-61
Твердая углекислота	Этиловый спирт	-75
Твердая углекислота	Ацетон	-78
Твердая углекислота	Диэтиловый эфир	-90
Жидкий азот	Ацетон	-95
Жидкий азот	Этиловый спирт	-114
Жидкий азот	Диэтиловый эфир	-116
Жидкий азот	-	-196

Контроль температуры до $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ осуществляют с помощью обычных ртутных термометров, а в интервале от $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ применяют термометры, наполненные подкрашенным спиртом или толуолом. Однако, заданные низкие температуры чаще всего можно не контролировать термометрами, так как температура жидкой части растворителя будет постоянной, близкой к температуре замерзания (см. табл.2), пока в смеси присутствует твердый растворитель.

Более низкую температуру можно получить, используя жидкий азот (до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) в сосуде Дюара (рис. 24, б). Для охлаждения до температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в качестве сосуда для бани используют кристаллизатор (рис. 24, а).

При работе с сухим льдом, жидким азотом и банями на их основе необходимо соблюдать осторожность, чтобы не получить обморожений.

3.4 Измерение температуры и ее регулирование

В лаборатории органической химии чаще всего используют ртутные термометры для измерения температуры в пределах от -30 до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, спиртовые – от -65 до $+65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При работе с ртутным термометром следует соблюдать следующие правила:

- нельзя нагревать термометр выше предельной температуры, указанной на шкале термометра;

- отсчет показания термометра следует производить только после того, как в рабочую жидкость, температуру которой измеряют, будет погружен весь шарик ртути;
- при измерении температуры жидкости выше 100 °С стеклянный термометр нельзя помещать в уже нагретую среду или резко охлаждать после проведения измерения. Из-за резкого перепада температур стекло термометра может лопнуть. Нагревать термометр следует вместе со средой;
- нельзя класть термометр на твердые предметы (кафельное покрытие стола, металлические предметы);
- при резком охлаждении разогретого ртутного термометра ртутный столбик может разорваться. Восстановить такой термометр можно осторожным нагревом до его максимальной температуры, ртуть, дойдя до конца капилляра, соединится в месте разрыва;
- после измерения, остывший термометр необходимо вытереть и поместить в футляр для хранения.



Рис. 25 Контактный термометр

Для автоматического поддержания заданной температуры используют контактные ртутные термометры, которые отключают нагреватели по достижении заданной температуры.

Контактный ртутный термометр (с реле) имеет две одинаковые шкалы температур (рис. 26). Нижняя шкала с капилляром для ртути устроена точно так же, как у обычного термометра.

Внизу шкалы в капилляр впаян неподвижный контакт, который соприкасается с ртутью. Сверху в капилляр вставлен подвижный контакт, который жестко соединен с ползунком винта на верхней шкале. Вращением винта специальным магнитом 1 на головке термометра, ползунок с подвижным контактом можно легко перемещать вдоль верхней шкалы. Положение ползунка на верхней шкале определяет температуру, на

которой фиксируется конец подвижного контакта в капилляре нижней шкалы. Контакты термометра соединяют с устройством для автоматического поддержания заданной температуры – терморегулятором или реле. При достижении установленной температуры срабатывает реле,

отключающее электронагреватель. Если температура падает ниже установленного значения, реле включает нагреватель вновь.

3.5 Измельчение и перемешивание

3.5.1 Измельчение

Измельчение веществ проводят для гомогенизации смесей, а именно, для их более быстрого растворения, высушивания, повышения реакционной способности так, как *скорость растворения прямо пропорциональна поверхности растворяемого вещества*. При гетерогенных реакциях величина поверхности твердой фазы и ее контакт с жидкой фазой так же является решающим фактором, определяющим скорость реакции.

Методы, используемые при измельчении материалов (дробление, размалывание, растирание) выбирают в зависимости от механических и химических свойств материала. Небольшие количества органических веществ измельчают, растирая в фарфоровой ступке. Для приготовления аналитических образцов используют агатовую ступку. Для измельчения больших количеств веществ служат мельницы различных конструкций.

3.5.2 Перемешивание

Перемешивание является фактором, не только ускоряющим химическую реакцию, но и необходимым условием для ее проведения, в тех случаях, когда постепенно прибавляемое вещество нужно тотчас же равномерно распределить по всему объему (перевести в раствор или взвесить) с тем чтобы избежать местного перегрева или местного повышения концентрации. В гетерогенных реакциях (несмешивающиеся друг с другом жидкости или смесь жидкость – твердое тело) перемешивание необходимо для лучшего протекания процесса, так как в этом случае скорость реакции зависит от величины поверхности контакта веществ.

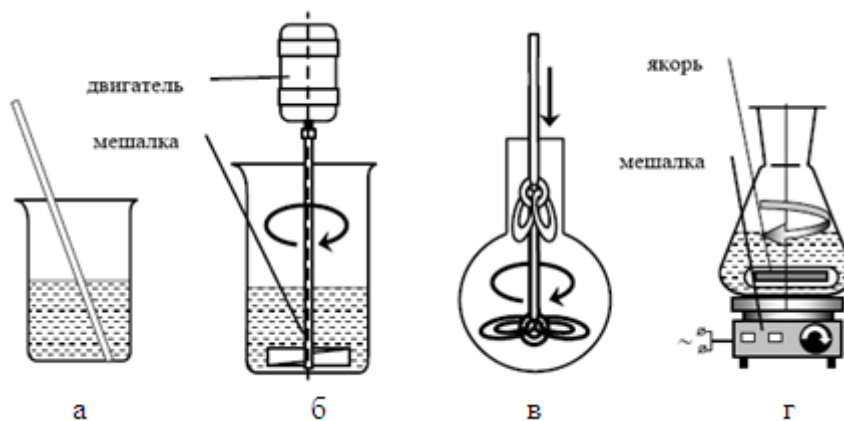


Рис. 26. Мешалки различных конструкций

Простейший случай перемешивания наблюдаются при *кипячении реакционной массы*. В тех случаях, когда вязкость среды не слишком велика, интенсивное кипячение позволяет добиться вполне удовлетворительного перемешивания.

При взаимодействии жидкости с газами хорошее перемешивание обеспечивается сильным током проходящего газа – *процесс барботирования*. Этим способом иногда пользуются, пропуская через реакционную массу ток воздуха или инертного газа. Метод очень прост в аппаратном оформлении и особенно часто используется в тех случаях, когда в реакционную массу добавляют газообразный реагент (аммиак, углекислый газ, азот и т.д.).

При работе с малыми количествами, а также в тех случаях, когда реакция идет достаточно быстро и проводится в открытых сосудах, часто оказывается достаточным *перемешивание от руки* (рис. 28,а) или встряхивание реакционного сосуда.

Механическое перемешивание, применяют в случае больших грузовок и неоднородных растворов, содержащих много взвешенного твердого вещества. Эффективность перемешивания в значительной степени зависит от конструкции мешалки. Устройства с пропеллерными мешалками (рис. 28, б) могут использоваться при работе с широкогорлыми сосудах. Для узкогорлых сосудов используют лопастные мешалки с различной конструкцией лепестков (рис. 28, в). Обычно мешалки приводятся в движение электромоторами, которые закрепляется на штативе. Скорость вращения мотора регулируется с помощью реостата. Перед включением мешалки, ее следует осторожно прокрутить рукой, чтобы убедиться, что при движении она не касается стенки сосуда или термометра, и может легко и свободно вращаться.

Очень часто в лабораторных синтезах используют *магнитные мешалки* (рис. 28, г), особенно при необходимости перемешивания в за-

крытом сосуде. Якорь из металла, заключенного в стеклянную, полиэтиленовую или тефлоновую оболочку, приводится в движение вращением сильного постоянного магнита. Мешалки такого рода очень удобны в работе, для перемешивания малых и средних объемов гомогенных реакционных смесей, однако их мощность невелика и для вязких реакционных масс следует все-таки использовать механические мешалки. Магнитные мешалки позволяют осуществлять перемешивание в полностью закрытом приборе. Их использование предпочтительнее по сравнению с другими типами мешалок и при работе в колбах малых размеров.

3.6 Растворение и высушивание

3.6.1 Растворение и основные растворители

Растворение – это физико-химический процесс взаимодействия газа, жидкости или твёрдого вещества с жидкостью (растворителем), в результате которого образуется раствор в виде прозрачной гомогенной жидкости. При этом под влиянием молекул жидкости происходит распределение растворяемого вещества по всему объему растворителя.

Раствором называют однофазную систему переменного состава, содержащую два и более компонентов. Вещество, присутствующее в растворе в большем количестве, обычно называют *растворителем*, а другие вещества – *растворенными веществами*.

Процесс растворения протекает до известного предела насыщения. Раствор, который находится в равновесии с растворяемым веществом и содержит максимально возможное количество этого вещества при данной температуре, называется *насыщенным раствором*. Концентрация насыщенного раствора служит мерой растворимости вещества при данных условиях. Предельная растворимость вещества при данной температуре характеризуется *коэффициентом растворимости*, который показывает число граммов вещества, растворенного в 100 г растворителя при данной температуре.

Все растворители характеризуются определёнными физическими константами (температурой кипения, интервалом перегонки, плотностью, показателем преломления). Очищенные растворители, не содержащие воду, называются *абсолютными*.

Основным условием процесса растворения является отсутствие химического взаимодействия между растворяемым веществом и растворителем, следовательно, после удаления растворителя, исходное вещество должно остаться неизменным.

Скорость растворения твердого вещества зависит от размеров его частиц. Чем мельче отдельные частицы вещества, тем больше поверхность контакта между жидкой и твердой фазами и, следовательно, тем быстрее произойдет растворение. Часто растворимость твердого вещества можно повысить, если раствор нагреть.

Т а б л и ц а 3.

Физические свойства некоторых растворителей

Растворитель	Плотность D_{20}^{20}	Температура кипения, °С	Растворимость g в 100 мл воды
ацетон	0,792	56,3	∞
хлороформ	1,476	61,2	0,82
четырёххлористый углерод	1,601	76,7	0,83
сероуглерод	1,266	46,3	0,2
этиловый спирт	0,789	78,3	∞
петролейный эфир	0,7 – 0,74	20 – 80	–
метиловый спирт	0,790	64,7	∞
пиридин	0,977	115,5	∞
толуол	0,867	110,8	–

Различают водные и неводные растворы. К водным относятся растворы большинства солей, щелочей, кислот; к неводным – растворы в органических растворителях (табл.3), например в спиртах, эфирах, ацетоне и др.

Очень многие органические растворители *взрывоопасны и ядовиты*, поэтому при работе с ними *всегда следует соблюдать особые меры предосторожности*

3.6.2 Сушка и основные осушители.

Осушение – освобождение вещества от воды, растворителя или их паров; можно производить физическими методами, обычно используемыми для разделения и очистки органических веществ (экстракция, высаливание, фракционная и азеотропная перегонка, выпаривание и т.д.), а также с помощью осушающих реагентов, которые удаляют влагу вследствие адсорбции, образования гидратов или химической реакции с водой.

Многие реакции в органической химии проводятся при отсутствии влаги, в таких случаях следует высушивать исходные вещества, т.е. применять *абсолютированные растворители* и, в этом случае, предохранять реакционную среду от попадания влаги из воздуха.

Для осушения газов, жидкостей и твердых веществ очень часто употребляют *химические реагенты, отнимающие воду*.

Выбирая способ осушения, следует учитывать агрегатное состояние вещества и его химические свойства, количество присутствующей воды, и требуемую степень осушения.

При подборе наиболее эффективного высушивающего средства необходимо, чтобы оно быстро действовало, растворялось в органических жидкостях, не взаимодействовало с высушиваемым веществом и т.д.

Химические осушающие реагенты можно разделить на три основные группы:

1) гигроскопические вещества, образующие с водой гидраты; это безводные соли или низшие гидраты, переходящие при контакте с водой в более устойчивые высшие гидраты;

2) вещества, связывающие воду в результате химической реакции, например некоторые металлы и оксиды;

3) вещества, поглощающие воду за счет физической адсорбции, например оксид алюминия, силикагель, цеолит.

а) сушка органических жидкостей

Органические жидкости высушивают с помощью твердых неорганических осушителей. Жидкость или раствор встряхивают с небольшим количеством осушающего вещества (около 1 г на 10 мл жидкости), жидкость сливают и так повторяют до тех пор, пока осушитель не перестанет поглощать воду, например, когда хлористый кальций не будет расплываться, а фосфорный ангидрид – слипаться.

б) высушивание твердых веществ

Легколетучие примеси могут быть удалены из твердых веществ высушиванием на фильтровальной бумаге при комнатной температуре. Термически устойчивые вещества могут быть высушены в сушильных шкафах, в которых поддерживается определенная температура. Для более эффективного высушивания можно использовать эксикаторы (рис. 27, а), на дно которых помещают подходящие осушители (P_2O_5 , безводные $CaCl_2$, $MgSO_4$ и др.)

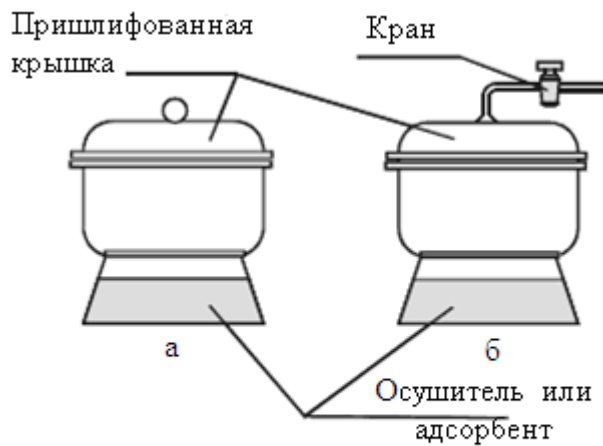


Рис. 27 Эксикаторы, подготовленные для сушки веществ

Часто для осушки твердых веществ применяют вакуум-эксикаторы (рис.27, б). При этом скорость испарения влаги увеличивается. Следует быть очень аккуратными при открывании вакуум-эксикатора, после проведения сушки, чтобы избежать распыления высушенного вещества воздухом, следует очень осторожно и медленно повернуть кран. Только после того как давление будет уравнено, можно открывать притертую крышку, сдвигая ее в сторону.

При работе с вакуум-эксикаторами следует использовать защитные очки.

Выбранный осушитель загружается в поглотительные трубки или колонки (рис. 28), если необходимо отвести небольшое количество влаги, то используются хлоркальцевые трубки, которые устанавливают в оборудовании с самого начала процесса. Для сушки большого объема газа применяют U-образные трубки (рис. 28, б). Для высушивания в вакууме и при пониженной температуре, кроме вакуум – эксикаторов, используют сушильный «пистолет» Фишера (рис. 28, д).

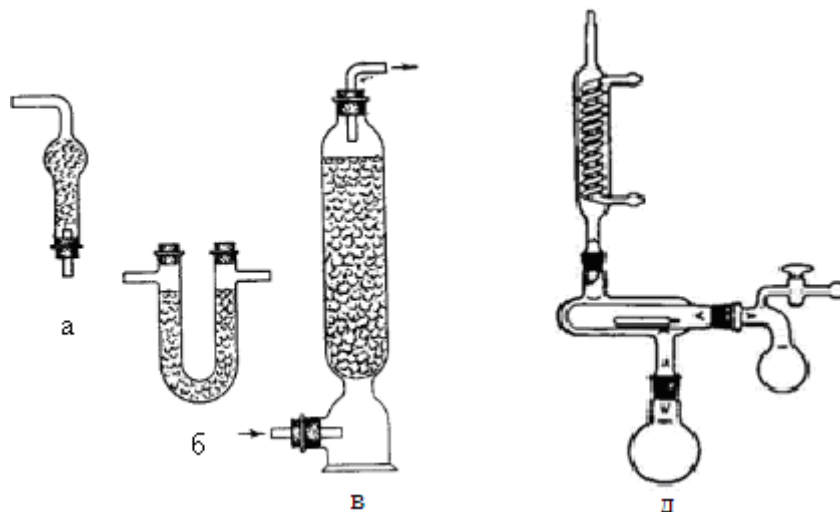


Рис. 28 Приборы, используемые для осушения:
 а, б – поглотительные трубки, в – поглотительная колонна
 д – пистолетный осушитель Фишера

Т а б л и ц а 4.

Основные осушители и их применение

Осушитель	Классы органических соединений		Примечание
	можно осушать	нельзя осушать	
CaCl ₂	простые эфиры, алифатические и ароматические галогенпроизводные, насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, эфиры	спирты, аммиак, амины	дешевый осушитель, содержит примеси основного характера – Ca(OH)Cl
Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	Алифатические и ароматические галогенпроизводные, спирты, альдегиды, кетоны сложные эфиры, растворы веществ, чувствительных к различным воздействиям	третичные спирты (отщепление воды)	перед использованием прокалить
NaOH, KOH (применяется в эксикаторах)	аммиак, амины, простые эфиры, углеводороды	альдегиды, кетоны, вещества кислотного характера	расплавляются
H ₂ SO ₄ (конц) (применяется в эксикаторах, промывных склянках)	нейтральные и кислые газы	ненасыщенные соединения, спирты, кетоны, основания,	не применять при высушивании в вакууме и при высоких температурах
Натронная известь, CaO, BaO	спирты, простые эфиры, амины, нейтральные и основные газы,	альдегиды, кетоны, вещества кислотного характера	особенно удобны для осушения газов
P ₂ O ₅ (применяется в эксикаторах, сушильных pistolетах)	углеводороды и их галогенпроизводные растворы, растворы кислот нейтральные и кислые газы.	основания, спирты, простые эфиры,	расплавляется. при высушивании газов необходимо смешивать с наполнителем
Na мет.	простые эфиры, углеводороды, третичные амины	Хлорпроизводные углеводородов (осторожно взрывоопасно), спирты, и другие вещества, реагирующие с натрием	расплавляются

В качестве осушителей для эксикаторов применяют хлористый кальций, натронную известь, едкий натр, едкий кали, фосфорный ангидрид, концентрированную серную кислоту. При этом следует помнить, что серную кислоту нельзя применять для высушивания в вакууме, ее используют только в обыкновенных эксикаторах для поглощения влаги, остатков спирта, эфира, ацетона, анилина и т.д.

Для адсорбции углеводородов, особенно гексана, лигроина, бензола и его гомологов, в качестве наполнителя для эксикатора применяют парафин; для удаления веществ кислого характера применяют гидроксид натрия или калия. Вода и спирт хорошо поглощаются фосфорным ангидридом, натронной известью.

в) выпаривание

Выпаривание – это удаление растворителя из раствора. Этот процесс применяют для выделения вещества из раствора, а также для повышения концентрации раствора. Эту операцию проводят в фарфоровых чашках и тиглях на воздушных или песчаных банях. Наливают в чашку раствор не более чем на 2/3 чашки по высоте. При выпаривании следует перемешивать выпариваемую жидкость, разбивая корочку кристаллов на поверхности жидкости.

Следует избегать сильного перегрева, в особенности под конец выпаривания, так как это может привести к термическому разложению вещества. После того, как выпариваемое вещество превратится в кашицу, выпаривание прекращают. Далее вещество продолжают сушить в сушильном шкафу.

3.7 Фильтрование

Для механического разделения твердой фазы от жидкой в лаборатории пользуются рядом приемов. В простейшем случае твердый осадок можно отделить от жидкой фазы путем *декантации*, т.е. простым сливанием жидкости с поверхности твердого вещества. Однако при этом невозможно добиться полного разделения. Для этого проводят фильтрование или центрифугирование.

Фильтрование – одно из наиболее часто встречающихся в лабораторной практике операций по отделению твердой фазы от жидкой. Твердые частицы отделяют при фильтрации суспензии через пористую перегородку с размером пор много меньшим, чем размеры частиц исходного вещества. На эффективность фильтрования влияют следующие факторы:

- вязкость (чем выше вязкость раствора, тем труднее фильтровать);
- температура (чем выше температура, тем легче фильтровать);
- давление (при изменении давления скорость фильтрования увеличивается);
- величина частиц твердого вещества (чем больше размер частиц вещества по сравнению с размером пор фильтра, тем легче идет фильтрование).

Из фильтрующих средств в лаборатории чаще всего применяют фильтровальную бумагу, ткани, вату, асбест и т.д. Выбор фильтрующего материала определяется его свойствами и требованиями к чистоте раствора. Необходимо помнить, что *для фильтрования нельзя использовать материалы, каким-либо образом взаимодействующие с фильтруемой жидкостью*. Например, щелочи, особенно концентрированные, нельзя фильтровать через фильтр из прессованного стекла и других материалов, содержащих диоксид кремния, так как SiO_2 растворяется в щелочах. Другой пример, нельзя фильтровать растворы концентрированной серной кислотой через фильтровальную бумагу.

Если размер частиц суспензии очень мал, например, как у коллоидных частиц с диаметром менее 0,001 мм, то применяют мембранные фильтры и центрифуги, или прибегают к коагуляции.

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

3.7.1 Фильтрование при атмосферном давлении

Фильтрование при атмосферном давлении – это фильтрование, при котором жидкость проходит через фильтрующий материал только под давлением столба фильтруемой жидкости.

В качестве фильтра обычно используют фильтровальную бумагу, которая может быть различной пористости. Фильтрами могут служить также различные ткани, пористое стекло, асбест, обычная и стеклянная вата и др.

Основным лабораторным оборудованием, используемом в процессе фильтрования являются различные **воронки**.

Химические конические воронки выпускают различных размеров, верхний диаметр их составляет 35, 55, 70 мм и т.д. Воронки для фильтрования всегда имеют угол 60 °С и срезанный угол на длинном конце

воронки. При переливании жидкостей необходимо соблюдать следующие правила:

- вставлять воронку в горло сосуда так, чтобы оставался зазор между воронкой и горлом сосуда для воздуха, вытесняемого при заполнении емкости жидкостью;
- не следует воронку заполнять до краев.

Бумажные фильтры могут быть двух видов: простые или складчатые фильтры. Когда целью фильтрования является выделение твердого осадка, используют гладкий фильтр. Если нужно получить чистую жидкость, применяют складчатый фильтр.

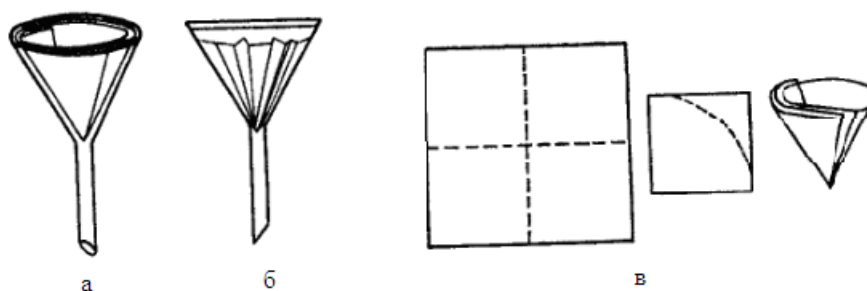


Рис. 29 а, б – конические воронки с различными фильтрами, в – изготовление простого фильтра

Для приготовления *простого фильтра* берут лист фильтровальной бумаги, складывают вчетверо (рис. 29). Сложенный фильтр обрезают ножницами по дуге до нужного размера. Отделив один слой бумаги, расправляют готовый фильтр, который принимает вид конуса. *Верхний край фильтра не должен доходить до края воронки на 5 мм.* Правильно уложенный в воронку фильтр смачивают соответствующим растворителем и плотно прижимают верхний край фильтра к воронке, чтобы не было воздушных пузырей.

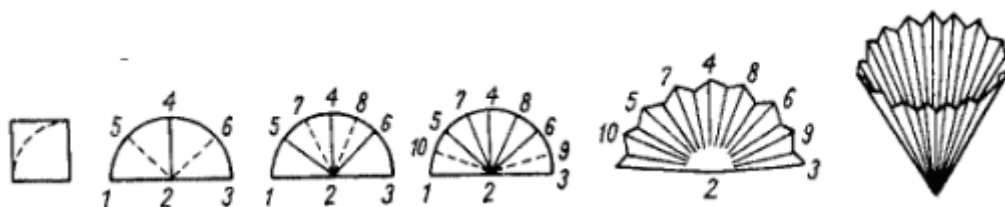


Рис. 30. Приготовление складчатого фильтра.

Фильтрация значительно ускоряется при использовании *складчатого фильтра* (рис. 30). Для приготовления складчатого фильтра вначале поступают так же, как и при изготовлении простого фильтра. Затем сложенный в два или четыре раза фильтр сгибают несколько раз в одну и другую сторону подобно гармошке. Фильтр расправляют, получается конус с 8-16 гранями, касающимися стенок воронки. Такой фильтр делают из одного слоя бумаги. *Фильтрующая поверхность у него несколько больше, чем у гладкого фильтра*. При фильтровании воронку укрепляют на кольце штатива. Кончик воронки должен касаться стенки сосуда для фильтрата (рис. 31.)



Рис. 31 Правильное расположение воронки и приемника

Жидкость выливают по стеклянной палочке, прижимая ее к стенке воронки. Для ускорения фильтрации на фильтре следует поддерживать высокий уровень жидкости, подливая ее небольшими порциями. Затем осадок промывают несколько раз, используя по возможности малые количества растворителя, так как при промывании, хотя и незначительная часть осадка переходит в раствор. Новую порцию жидкости на фильтр наливают, только после того, как предыдущая будет полностью отфильтрована.

3.7.2 Фильтрация при пониженном давлении

Сущность фильтрации при пониженном давлении (под вакуумом) заключается в том, что в приемнике создается пониженное давление при помощи насоса, вследствие чего ускоряется процесс фильтрации. Отсасывание применяют в основном тогда, когда стремятся выделить твердое вещество, например, на конечной стадии кристаллизации.

Основным оборудованием для фильтрации под вакуумом является колба Бунзена с боковым отводом для соединения с насосом и воронка Бюхнера (рис. 32). Размер воронки Бюхнера должен соответствовать массе осадка, а не объему жидкости. Для правильного соединения воронки Бюхнера с колбой Бунзена, воронку устанавливают таким об-

разом, чтобы носик воронки находился напротив отвода колбы Бунзена, для предотвращения затягивания фильтруемой жидкости в насос.

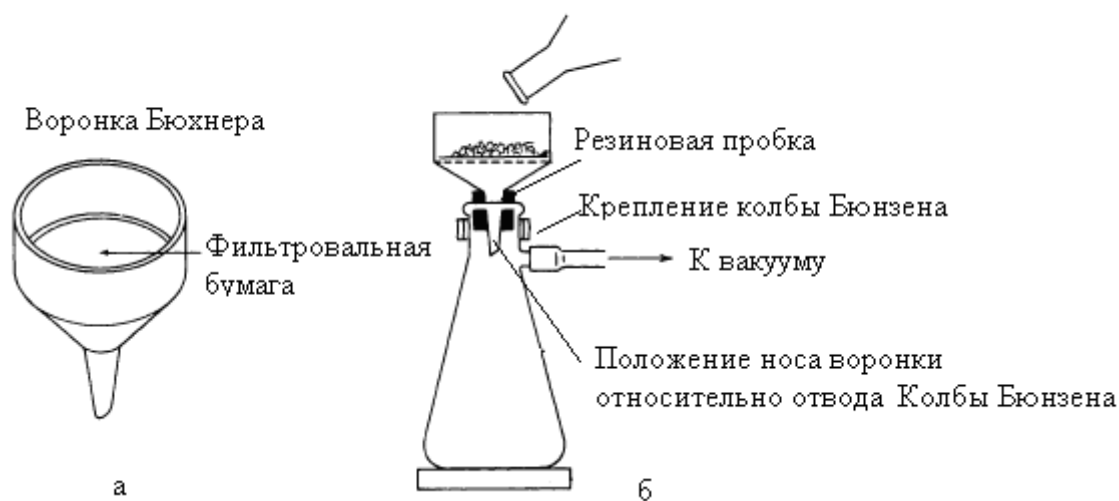


Рис. 32. Прибор для фильтрования под вакуумом.
а – воронка Бюхнера; б – правильное расположение воронки Бюхнера в колбе Бюнзена

Перед фильтрованием на сетчатую перегородку воронки помещают фильтровальную бумагу, диаметр которой должен быть на один мм меньше внутреннего диаметра воронки. Уложив бумажный фильтр в воронку, смачивают его растворителем и включают насос, с тем, чтобы фильтр плотно присосался ко дну воронки.

После подготовки фильтра, не выключая насос, в центр воронки наливают горячую рабочую смесь, медленно заполняя ее до половины высоты (горячую смесь наливают при работающем фильтре, для того чтобы избежать всплывания фильтровальной бумаги). При фильтровании, нужно следить, чтобы осадок не переполнял воронку, а в колбе Бунзена не собиралось слишком много фильтрата, иначе он будет затягиваться в насос. *При фильтровании огнеопасных жидкостей необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности.* Чтобы удалить остатки маточного раствора, кристаллы на фильтре промывают небольшими порциями растворителя. Промытые кристаллы на фильтре отжимают плоской частью стеклянной пробки до тех пор, пока не перестанет капать маточный раствор.

По окончании фильтрования:

- отсоединяют колбу Бунзена от предохранительной склянки;
- выключают насос;
- воронку с осадком отсоединяют от колбы;

- отфильтрованный осадок с помощью шпателя переносят в бюкс или на лист фильтровальной бумаги для дальнейшего высушивания.

Для фильтрации низкоплавких или хорошо растворимых при комнатной температуре кристаллов пользуются отсасыванием при низких температурах. Для этого чаще всего предварительно сильно охлаждают в холодильнике воронку и раствор с осадком.

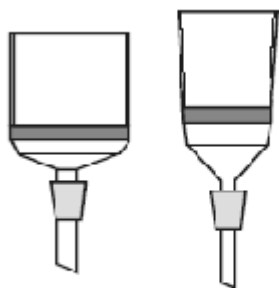


Рис. 33 Воронки Шотта

Для фильтрации горячих растворов используют подогретую в сушильном шкафу воронку и колбу для фильтрации. Горячую реакцию массу фильтруют сразу после окончания синтеза. Можно использовать воронки с водяным или паровым обогревом, а также специальные электрические воронки для горячего фильтрации. Следует помнить, что сильное нагревание или резкое охлаждение толстостенных колб для фильтрации может привести к разрушению сосуда.

Если в маточных растворах содержатся сильные кислоты, щелочи, ангидриды и хлорангидриды кислот, окислители, разрушающие фильтровальную бумагу, то для фильтрации пользуются стеклянными воронками с пористым фильтром – «воронки Шотта» (рис. 33).

Воронки или фильтры Шотта изготавливают различной степени пористости от 1 (крупнозернистые) до 5 (мелкозернистые); пористость 3 является самой распространенной. Важно, чтобы фильтр был чистым и свободно пропускал жидкость.

Для фильтрации небольших количеств веществ применяют специальные пробирки для отсасывания (рис. 34).

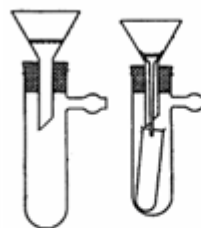


Рис. 34 Приемники для работы с микроколичествами

3.7.3 Центрифугирование

Центрифугированием пользуются в лабораториях вместо фильтрации тогда когда необходимо без потерь отделить малые количества вещества.

Эту операцию применяют и в том случае, если фильтруемые вещества мелкодисперсные, забивают поры фильтра или разрушаются при соприкосновении с фильтрующим материалом. Для центрифугирования применяют аппараты, называемые центрифугами. Растворы с осадком помещают в специальные пробирки, которые располагают в центрифуге попарно и симметрично одна против другой. Для предотвращения вибрации центрифуги необходимо, чтобы пробирки имели одинаковую массу. При вращении ротора центрифуги с большой скоростью взвешенные твердые частицы (с большей плотностью, чем плотность жидкости) под действием центробежных сил отбрасываются от центра и собираются на внутренней поверхности пробирки.

4 МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Органические реакции чаще всего протекают одновременно в нескольких направлениях с различной скоростью, вследствие чего в конечном продукте всегда имеются примеси других веществ, которые мешают его идентификации – продукты побочных реакций, непрореагировавшие вещества, продукты осмоления. Кроме того, на скорость и направление реакции значительное влияние оказывает чистота исходных веществ и растворителей. Из этого вытекает необходимость тщательной очистки, как всех исходных компонентов (реагентов, растворителей), так и продуктов реакции. Метод очистки определяется, прежде всего, агрегатным состоянием основного вещества и примесей, их химической природой и концентрацией.

Жидкие вещества очищаются перегонкой, основанной на летучести. Кристаллические вещества очищают путем перекристаллизации. Очистка газов обычно осуществляется поглощением газообразных примесей веществами, реагирующими с этими примесями.

К органическим растворителям, используемым в лаборатории органической химии, также предъявляются определенные требования к чистоте. Органические растворители могут быть индивидуальными веществами или смесью веществ (бензин, петролейный эфир и др.). Все растворители характеризуются физическими константами. Знание этих констант необходимо для оценки пригодности растворителя в том или ином случае. Подробнее о физических константах известных растворителей и способах их очистки можно посмотреть в «Спутнике химика» или иной справочной литературе.

Чистые вещества обладают присущими им характерными физическими и химическими свойствами. Следовательно, степень чистоты вещества можно проверить как физическими, так и химическими методами. В первом случае определяют плотность, температуры плавления, кипения, замерзания и др. Химические методы проверки основаны на химических реакциях и представляют собой методы качественного анализа.

В соответствии со стандартом (ГОСТ **какой?**) по степени чистоты реактивы делятся на:

- а) химически чистые (х.ч.),
- б) чистые для анализа (ч.д.а.),
- в) чистые (ч.) и другие.

Для лабораторных работ по органической химии используются вещества с маркировкой х.ч. и ч.д.а.

4.1 Очистка твердых веществ

Очистка твердых веществ от примесей является частным случаем более общей задачи – разделения твердых смесей органических соединений. Применяются различные методы разделения и очистки твердых смесей, выбор метода определяется свойствами веществ, подвергаемых разделению или очистки, характером примесей, степенью требуемой чистоты, а также экономичностью метода.

Очистка и разделение твердых веществ могут осуществляться с помощью различных видов перегонки (простая перегонка, вакуум перегонка, перегонка с водяным паром), а также возгонки. Органические соединения, принадлежащие к различным классам, обладают разной растворимостью. Это свойство используется для очистки и разделения органических веществ путем кристаллизации, в частности дробной кристаллизации.

4.1.1 Кристаллизация

Кристаллизация – это процесс образования и роста кристаллов из раствора, расплава или газовой фазы. Кристаллизация или перекристаллизация представляет собой процесс, при котором твердое вещество растворяют при нагревании в определенном растворителе, отфильтровывают горячий раствор от нерастворимых примесей и затем путем охлаждения выкристаллизовывают основное вещество, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Определение температуры плавления и контроль хроматографическими методами (например, ТСХ – тонкослойная

хроматография – см. п.4.4.3) позволяет при этом легко оценить чистоту полученного вещества.

Для получения чистого вещества перекристаллизацию повторяют несколько раз до получения вещества с постоянной температурой плавления, т.е. не меняющейся при последующей кристаллизации.

В результате перекристаллизации, по сравнению с другими способами очистки твердых веществ, получается наиболее чистый продукт, но в то же время, она сопряжена с относительно большими потерями вещества в маточнике. Поэтому в тех случаях, когда перед химиком стоит задача получить наибольший выход продукта, следует использовать другие методы очистки — перегонку при обычном или пониженном давлении, перегонку с водяным паром и др. Иногда подобные перегонки дают возможность произвести предварительную очистку.

Основным оборудованием для проведения кристаллизации является: круглодонная колба; обратный холодильник; баня с соответствующим теплоносителем.

Метод перекристаллизации из раствора основан на том, что растворимость твердых соединений в горячих растворителях намного выше, чем в холодных, а так же на различии растворимости веществ в одном и том же растворителе. Поэтому, выбор растворителя имеет важное значение.

Выбор растворителя

Растворитель, применяемый для очистки твердого вещества перекристаллизацией, должен удовлетворять следующим основным требованиям:

- *хорошо растворять примеси.* Очистка дает тем лучшие результаты, чем больше разница в растворимости очищаемого вещества и примесей;
- *очищаемое вещество должно плохо растворяться в выбранном растворителе на холоду.* В противном случае потери вещества в маточном растворе будут велики;
- *растворимость очищаемого вещества должна резко возрастать с повышением температуры;*
- *растворитель не должен реагировать с кристаллизуемым веществом,* должен способствовать образованию устойчивых кристаллов и легко удаляться с поверхности кристаллов при отмывании и высушивании;
- *температура кипения растворителя должна быть ниже температуры плавления вещества,* которое необходимо перекристаллизовать,

как минимум на 30 °С. При нарушении такого интервала температур вещество, как правило, выделяется в виде масла.

Температура для наилучшего образования зародышей кристаллов лежит приблизительно на 100 °С выше, а для наилучшего роста кристаллов на 50 °С ниже температуры плавления кристаллизующегося соединения.

В тех случаях, когда в литературе отсутствуют данные о растворимости, выбор растворителя производится опытным путем, при этом следует учитывать известную зависимость между строением растворимого вещества и растворителя: «подобное растворяется в подобном». Например, углеводороды обычно хорошо растворяются в углеводородных растворителях (бензол, толуол, четыреххлористый углерод и т.д.), соединения, содержащие гидроксильные группы (низшие спирты, фенолы, карбоновые кислоты и другие вещества) легко растворяются в воде и спирте. В более общем виде, это правило выглядит так: полярные соединения растворимы в полярных растворителях, таких как вода, спирты, кетоны, кислоты, и значительно менее растворимы в неполярных растворителях, таких как бензол, четыреххлористый углерод и т.д.

Это правило верно только для веществ простого строения, для сложных соединений оно не всегда соблюдается. На растворимость вещества оказывает влияние в этих случаях наличие разных функциональных групп, их число, величина молекулярного веса и другие факторы. Окончательный выбор растворителя можно произвести только опытным путем.

Проведение подбора растворителя для перекристаллизации

Кончиком шпателя берут пробу вещества, помещают ее в пробирку и прибавляют некоторое количество растворителя. Если вещество растворяется уже на холоду, то данный растворитель непригоден для перекристаллизации. Если вещество на холоду растворяется плохо или совсем не растворяется, то пробирку нагревают до кипения на нагретой водяной бане (при температуре кипения растворителя меньше 100 °С) или на электроплитке, если растворителем является вода. В случае необходимости добавляют в пробирку еще немного растворителя, чтобы добиться полного растворения вещества.

Если вещество кристаллизуется при охлаждении горячего насыщенного раствора, либо, наоборот, нерастворимо или мало растворимо даже при нагревании, то данный растворитель непригоден для целей перекристаллизации.

Если после охлаждения пробирки из раствора выпадут кристаллы, то растворитель пригоден для проведения кристаллизации. Более точным критерием пригодности растворителя служит температура плавления образовавшихся кристаллов. Если температура плавления кристаллизуемого вещества известна, то температура плавления выпавших из подбираемого растворителя кристаллов должна с ней совпадать. Если температура плавления вещества неизвестна, то критерием пригодности растворителя служит постоянство температур плавления кристаллов при повторных кристаллизациях.

В качестве растворителей при кристаллизации наиболее часто применяются вода, этиловый и метиловый спирты, ацетон, петролейный эфир, хлороформ, ледяная уксусная кислота, этилацетат, толуол, ксилол.

При использовании легколетучих растворителей (диэтиловый эфир, спирт, ацетон и др.), растворение следует вести очень осторожно. Находящиеся поблизости нагревательные приборы или источники открытого огня должны быть потушены и выключены.

В тех случаях, когда не удается подобрать индивидуальный растворитель для перекристаллизации, применяют смеси, состоящие из двух, а иногда и трех растворителей. Для этого вещество растворяют в том растворителе, в котором оно растворяется очень легко, и к полученному раствору по каплям добавляют горячий растворитель, плохо растворяющий данное вещество, до тех пор, пока не образуется устойчивое помутнение. Эту смесь нагревают до получения прозрачного раствора и оставляют для кристаллизации. Растворители, применяемые совместно, должны смешиваться друг с другом во всех отношениях. В большинстве случаев применяют следующие смеси: спирт–вода, спирт–бензол, спирт–ледяная уксусная кислота, ацетон–вода, эфир–ацетон–бензол, хлороформ–петролейный эфир и т.д.

После проведения кристаллизации кристаллы отфильтровывают, сушат и взвешивают. Низкий выход очищаемого вещества указывает на то, что используемый растворитель не был идеальным или его было взято слишком много. В таких случаях из фильтрата (маточного раствора) можно дополнительно выделить кристаллы после удаления избытка растворителя на роторном испарителе и охлаждении оставшегося раствора. Как правило, эти последующие порции вещества менее чистые, чем выделенные ранее.

Проведение кристаллизации

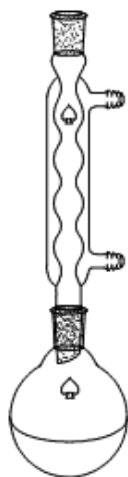


Рис. 35 *Прибор для перекристаллизации*

Для проведения перекристаллизации в колбу, снабженную обратным холодильником помещают небольшое количество рабочего вещества (рис. 35). Во избежание перегрева жидкости и толчков при кипячении раствора, в колбу перед нагреванием вносят «кипелки».

После этого в колбу вливают растворитель в несколько меньшем объеме, чем это необходимо для полного растворения вещества, и нагревают смесь до кипения. Нагревание ведут на водяной бане, за исключением тех случаев, когда работают с высококипящими растворителями. Затем через обратный холодильник осторожно добавляют такое количество растворителя, которое необходимо для

полного растворения всего вещества при кипячении. Для обесцвечивания раствора от окрашенных примесей (если это необходимо) к реакционной смеси добавляют активированный уголь в количестве 1-2 % от количества очищаемого вещества. Раствор кипятят в течение нескольких минут с активированным углем до обесцвечивания, а затем еще горячий раствор фильтруют от угля.

После того как все механические примеси будут удалены фильтрованием, горячий прозрачный раствор либо оставляют в колбе для медленного охлаждения, либо быстро охлаждают, поместив колбу в холодную воду со льдом или снег. *При быстром охлаждении получают мелкие кристаллы, а при медленном – крупные.*

Некоторые вещества очень трудно кристаллизуются даже при охлаждении. Это явление чаще всего связано с очень медленным ростом кристаллов или очень медленным образованием центров кристаллизации.

При этом используют два приема:

1. Введение «затравки». Этот приём заключается в том, что в раствор вносят кристаллы того же вещества (затравку), т.е. искусственно создают центры кристаллизации. Если чистого вещества нет, можно смочить раствором стеклянную палочку и резко охладить её, поместив в пустую охлаждаемую снаружи пробирку. В тонкой плёнке жидкости на поверхности стеклянной палочки образуются кристаллы.

2. Трение стеклянной палочкой о стенки сосуда. Для этого берут неоплавленную стеклянную палочку, вносят её в раствор и осторожно потирают о стенки сосуда. При этом образуется мелкая стеклянная пыль, отдельные пылинки могут оказаться подходящими центрами кристаллизации. Кристаллизация всегда начинается от стенок и от поверхности к центру, на твёрдых поверхностях или на границе раздела фаз. Электрическое и магнитное поля, ультразвук, иногда сильное охлаждение (например, в жидком азоте) – все это способствуют процессу кристаллизации.

Кристаллизация считается законченной, когда дальнейшее выпадение кристаллов не наблюдается. Образовавшиеся кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием под вакуумом. На воронке Бюхнера полученные кристаллы дважды промывают соответствующим холодным растворителем. После отсасывания полученные кристаллы переносят на фильтровальную бумагу и сушат в зависимости от свойств вещества.

4.1.2 Дробная (фракционированная) кристаллизация

Это способ систематического и последовательного выделения отдельных фракций кристаллов. Фракционированная (дробная) кристаллизация имеет большое значение, но для ее использования требуется отличное владение более простым методом перекристаллизации.

Один из способов дробной кристаллизации заключается в том, что вещество многократно кристаллизуют из чистого растворителя, а каждый маточный раствор используют в качестве растворителя для перекристаллизации осадка, получаемого при отгонке части растворителя из предыдущего маточника. Исследование последовательно получаемых осадков и маточников позволяет сделать вывод о целесообразности дальнейшей очистки.

4.2 Перегонка

Перегонка (дистилляция) – это процесс отделения жидкости от растворенных в ней твердых веществ или менее летучих жидкостей. По сравнению с перекристаллизацией перегонка при меньших затратах времени дает, как правило, больший выход чистого продукта.

С помощью перегонки можно:

- разделить смесь жидкостей с различными температурами кипения,
- отделить жидкое вещество от растворенных в нем твердых или смолообразных примесей,

– отогнать летучий растворитель от очищаемого вещества.

В зависимости от свойств разделяемых веществ перегонку проводят в различных условиях различают три способа перегонки жидкостей:

а) перегонка при атмосферном давлении (простая перегонка) – если вещество не разлагается при температуре кипения;

б) перегонка при пониженном давлении (вакуум-перегонка) – вещества, кипящие при высоких температурах и подвергающиеся при этом разложению;

в) перегонка с водяным паром – для очистки веществ от смолистых примесей

Исходя из различий в температурах кипения компонентов смеси, применяют простую (прямоточную) или фракционную (противоточную) перегонку, как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

4.2.1 Простая перегонка

Обычно этот способ перегонки целесообразно применять для жидкостей с температурой кипения от 40 °С до 150 °С, т. к. выше 150 °С многие вещества заметно разлагаются, а жидкости с температурой кипения ниже 40 °С перегоняются со значительными потерями.

Простая перегонка вещества при атмосферном давлении применяется в следующих случаях:

- Для проверки чистоты вещества с помощью определения температур кипения. Чистые вещества перегоняются в интервале 1-2 °С (подробнее об этом см. ниже). Для идентификации вещества найденное значение температуры кипения сравнивают с температурой кипения, приведенной в справочной или оригинальной литературе.
- Для отделения жидкости от растворенных в ней твердых или нелетучих веществ.
- Для разделения смесей жидкостей, температуры кипения которых различаются более, чем на 80 °С.

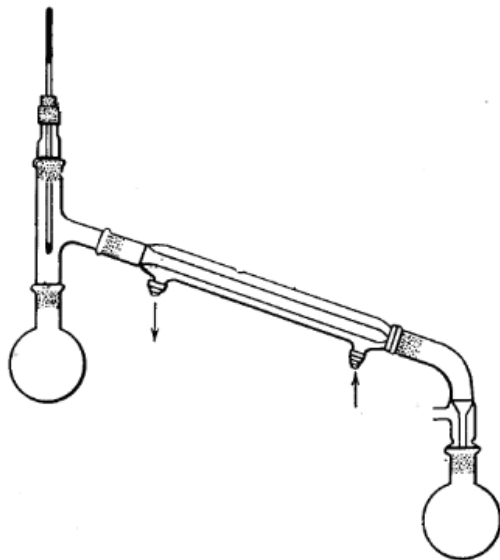


Рис. 36. Стандартный прибор для перегонки жидкостей на шлифах.

Основными частями прибора являются: перегонная колба с отводной трубкой (колба Вюрца) или круглодонная колба с насадкой, термометр, нисходящий холодильник, аллонж, приемник и нагревательный прибор (рис.36)

Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в течение секунды в приёмник попадало не более 1–2 капли дистиллята. Если жидкость содержит небольшое количество легколетучих примесей, то они предшествуют основной фракции в виде *предгона*. Предгон собирают в отдельный приёмник до тех пор, пока не установится постоянная температура кипения, а капли дистиллята станут прозрачными. Если температура перегонки поднимается задолго до её конца, несмотря на сохранившуюся постоянную скорость падения капель в приёмник, то следует ещё раз сменить приёмник и собрать так называемую хвостовую фракцию.

Если в процессе перегонки собирать все фракции дистиллята в мерный цилиндр, записывая значения температуры через равные объёмы отогнанной жидкости, то по результатам таких измерений можно построить кривую перегонки, изображённую на рис. 37. На графике отрезок **a** соответствует предгону, отрезок **b** – основной фракции, отрезок **c** – хвостовой фракции. Если отрезок **b** продлить до оси ординат, точка пересечения будет соответствовать температуре кипения жидкости.

Перегонку нельзя проводить досуха, так как капли конденсата, попадая на сухое раскаленное стекло, могут вызвать его растрескивание. Процесс прекращают, когда в перегонной колбе останется 1-2% от

общего объема перегоняемой жидкости, иначе колба может лопнуть или ее будет трудно отмыть от смолистого остатка.

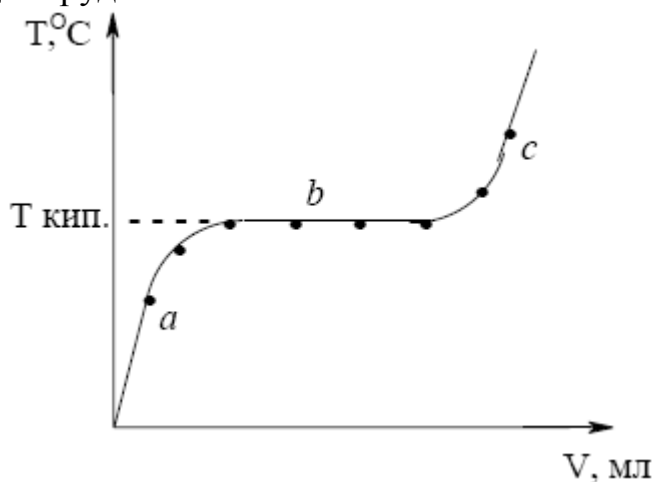


Рис. 37. Кривая перегонки

Объем перегонной колбы (рис.38) выбирают в зависимости от количества перегоняемой жидкости и от температуры ее кипения. Жидкость должна занимать не более 2/3 объема колбы; при большем заполнении возможен переброс жидкости во время кипения в холодильник. Колба не должна быть слишком большой, так как в этом случае в ней остается много жидкости после конденсации заполняющих ее паров. Особенно это надо учитывать при перегонке высококипящих жидкостей.

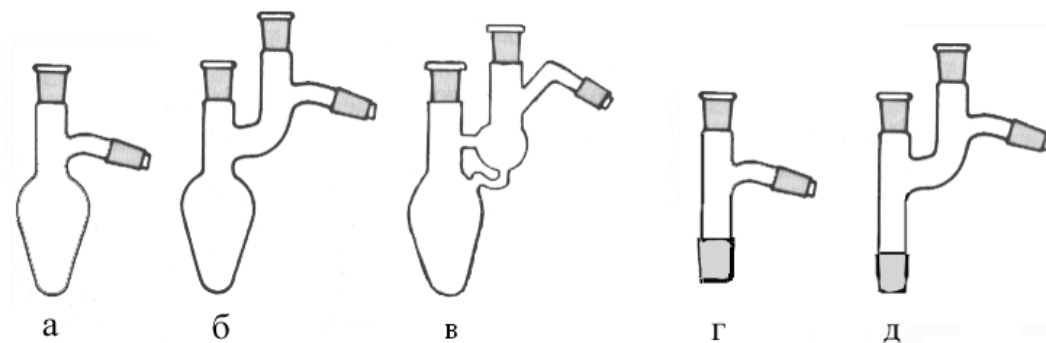


Рис. 38 Перегонные колбы и насадки

a – грушевидная колба Вюрца; *б* – колба Кляйзена; *в* – колба Арбузова,
г – насадка Вюрца, *д* – насадка Кляйзена

Для предотвращения внезапного вскипания перегоняемой жидкости и попадания ее в холодильник в колбу с реакционной массой кладут «кипелки». Чтобы по возможности снизить потери вещества за счет испарения дистиллята в приемнике, последний присоединяют к форштосу холодильника при помощи алонжа. В качестве приемника обычно

используют конические или круглодонной колбы. Для более полной конденсации паров приемник помещают в сосуд с охлаждаемой смесью.

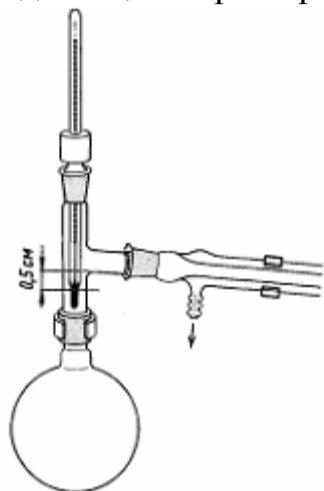


Рис. 39 Правильное расположение термометра

В процессе перегонки для охлаждения и конденсации паров при проведении химических реакций и перегонке органических соединений служат прямые холодильники.

Хладагентом для веществ с температурой кипения до 120 °С служит проточная вода, а для веществ с температурой от 120 до 160 °С – непроточная вода. **Всегда необходимо обращать внимание на то, чтобы в холодильнике не прерывался ток охлаждающей воды, так как отключение холодильника может привести к пожару и взрыву!**

Контроль за температурой кипения перегоняемых жидкостей ведется с помощью термометра, закрепленного на такой высоте, чтобы шарик находился не менее, чем на 0,5 см. ниже отверстия отводной трубки колбы, в этом случае он хорошо омывается парами, что обеспечивает наиболее правильное измерение температуры кипения (рис. 39). Отсутствие капли на шарике термометра указывает на то, что пар в колбе перегрет и, следовательно, регистрируемая температура не соответствует истинной температуре кипения.

Для соединения холодильника с приемником применяют алонжи различных конструкций.

Алонжи бывают шлифованными и простыми, которые соединяются с холодильником при помощи резиновой пробки. Форштос холодильника должен входить в алонж на 3-4 см. Узкий конец алонжа опускают в приемник.



Рис. 40 Алонжи

Проведение перегонки

Реакционную колбу (рис. 36) нагревают до кипения, используя в качестве источника тепла один из видов нагревательных бань (водяная, масляная, металлическая или воздушная).

Выбор нагревательного прибора зависит от температуры кипения перегоняемой жидкости, её горючести и взрывоопасности. Для наблю-

дения за температурой бани, термометр закрепляют на дополнительной лапке и погружают в теплоноситель. Температура бани не должна превышать температуру перегоняемого вещества более чем на 25–30 °С. Пары поднимаются в насадку Вюрца и омывают шарик термометра, затем пары попадают в холодильник, из которого конденсат через алонж стекает в приёмник. Перегонку ведут до тех пор пока в перегонной колбе не останется небольшое количество раствора.

4.2.2 Перегонка при пониженном давлении (вакуум-перегонка)

Значение вакуумной перегонки состоит, прежде всего, в том, что снижение температуры кипения позволяет перегонять без разложения такие вещества, которые в условиях атмосферного давления разлагаются при температуре кипения. При вакуумной перегонке вещества в меньшей степени подвержены действию кислорода. Например, вещества, кипящие с разложением при 350 °С и атмосферном давлении, можно перегнать без разложения приблизительно при 160-210 °С и 10 мм рт.ст.

Установка для данной перегонки более сложная.

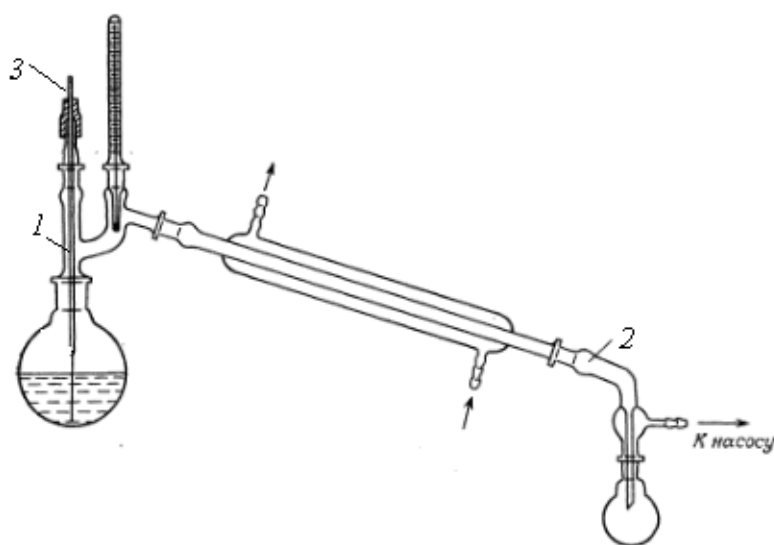


Рис. 41. Установка для вакуумной перегонки:
1 – насадка Кляйзена; 2 – алонж; 3- капилляр

Перегонные колбы снабжают двугорлой насадкой Кляйзена (рис.41,1), одно горло которой предназначено для термометра, а другое для капилляра, через который пропускают воздух или инертный газ, когда система находится под вакуумом. Капилляр необходим, чтобы добиться равномерного кипения жидкости, без толчков и перебросов. Количество воздуха, поступающего в колбу через капилляр, можно регу-

лизовать при помощи зажима на куске шланга, насаженном на верхний конец капилляра.

Следует строго следить за тем, чтобы внутреннее пространство приборов, не предназначенных для работы при пониженном давлении, всегда было соединено с атмосферой.

При выборе холодильника руководствуются теми же соображениями, что и при перегонке при атмосферном давлении.

Для того чтобы в процессе вакуум–перегонки можно было отбирать отдельные фракции, используют разные модификации алонжей (рис. 42). Наиболее простые, так называемые «пауки», изображены на рис. 42, б.

Вместо «паука» используют также форштос Аншютца-Тиле (рис. 42, а), который позволяет сменить приёмники, не нарушая вакуума в приборе и не прерывая перегонки. Эта насадка применяется при перегонке больших по объему фракций.

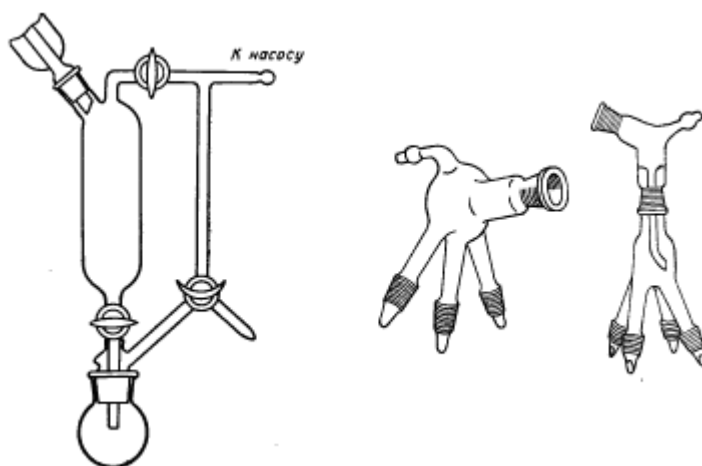


Рис. 42. Насадки для фракционной сборки продукта: а – насадка Аншютца-Тиле; б – алонжи - типа «паук» - трехрожковой, четырехрожковой

Пониженное давление в приборах для перегонки создается вакуум–насосами различных конструкций. Простейшим из них является водоструйный насос.

Для приблизительной оценки температуры кипения при пониженном давлении можно использовать следующее эмпирическое правило: при уменьшении внешнего давления вдвое, температура кипения понижается примерно на 15 °С. Так, вещество с температурой кипения 200 °С при давлении 760 мм рт. ст. при 380 мм рт. ст. будет кипеть около 185 °С.

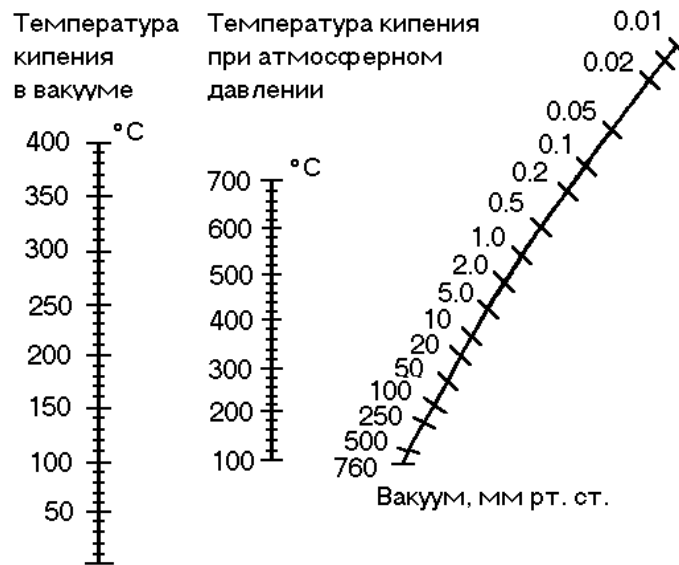


Рис. 43. Номограмма давление – температура кипения жидкости.

Чтобы составить представление о соответствии наблюдаемой температуры кипения перегоняемого при любом остаточном давлении вещества с литературными данными, можно использовать номограмму, представленную на рис. 43. Для этого надо наложить на рисунок короткую линейку так, чтобы она пересекла правую шкалу в точке, соответствующей наблюдаемому при перегонке давлению, а среднюю шкалу – в точке, соответствующей температуре кипения перегоняемой жидкости при атмосферном давлении. Тогда точка пересечения этой линейки с левой шкалой будет примерно соответствовать температуре кипения жидкости при достигнутом в приборе вакууме.

При работе в вакууме можно использовать только круглодонные колбы.

При перегонке при пониженном давлении следует использовать защитные очки или защитную маску.

На стадии выделения продукта или на промежуточном этапе работы, часто возникает необходимость в удалении растворителя из реакционной массы или растворителя, использованного в процессе экстракции. Для этого можно воспользоваться простой перегонкой, или отгонкой в вакууме при помощи роторного испарителя.

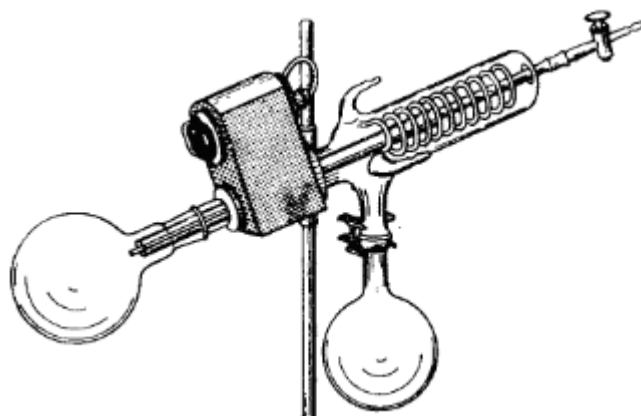


Рис. 44. Ротационный испаритель для отгонки растворителя

Один из наиболее популярных приборов такого типа изображен на рис. 44. Подключение испарителя к вакууму позволяют легко удалить «летучие» растворители с температурой кипения до 100 °С при температуре бани до 50-60 °С. **Прежде чем, приступить к работе на роторном испарителе студент должен получить инструктаж преподавателя.**

4.2.3 Перегонка с водяным паром

Перегонка с водяным паром является одним из распространенных методов разделения и очистки органических веществ. Этот метод широко используется не только в лаборатории, но и в промышленности. Перегонку с водяным паром применяют в тех случаях, когда по каким-либо причинам неприменимы другие способы очистки веществ:

- 1) для разделения смесей веществ, из которых только одно летуче с водяным паром;
- 2) для очистки веществ от смолистых примесей;
- 3) если она приводит к более полному разделению летучих веществ, в отличие от перегонки при пониженном давлении.

Метод основан на том, что высококипящее вещество, обладающее летучестью, переносится с паром и вместе с ним конденсируется в холодильнике. Собранный в приемнике дистиллят в виде двух слоев несмешивающихся жидкостей разделяют затем в делительной воронке.

Давления паров несмешивающихся веществ независимы друг от друга, в противоположность тому, что наблюдается для растворимых друг в друге веществ. Общее давление паров P над смесью равно сумме давлений паров обоих компонентов. P_A и P_B не зависит от соотношения компонентов:

$$P = P_A + P_B$$

Температура кипения гетерогенной смеси достигается тогда, когда суммарное давление паров становится равным атмосферному.

При перегонке с паром смесь воды и высококипящего вещества закипает при температуре ниже точки кипения воды. Это позволяет очищать высококипящие вещества, чувствительные к нагреванию, не выдерживающие обычной перегонки.

Часто этот метод используют при выделении органических веществ из природных объектов, преимущественно тех, которые входят в состав эфирных масел.

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

Вместо водяного пара можно применять и пары других веществ, обладающих следующими свойствами: малой взаимной растворимостью с выделяемым веществом, упругостью паров, близкой к парам воды, и низкой молекулярной массой.

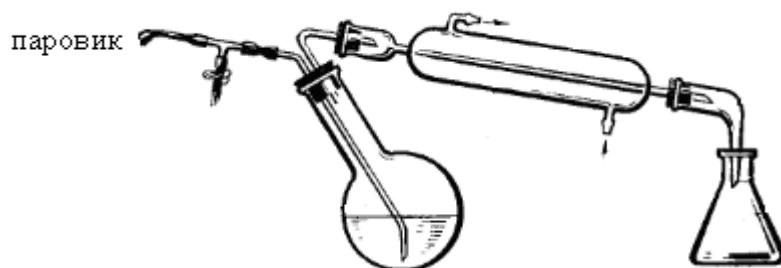


Рис. 45 Установка для перегонки с водяным паром

Перегонку с водяным паром лучше всего вести непосредственно из той колбы, в которой проводилась реакция, для того чтобы исключить потери при перенесении, поэтому для проведения реакции выбирают круглодонную колбу с длинным горлом (рис.45). Водяной пар получают в металлическом или стеклянном паровике, большего объема, чем реакционная колба, снабженном отводной трубкой. Паровик соединяют с помощью резиновой трубки с пароподающей трубкой, доходящей почти до дна колбы, в которой находится перегоняемое вещество. Перегоняемые пары через пароотводную трубку поступают в холодильник, где конденсируются и стекают в приемник. Паровик снабжен длинной стеклянной трубкой, доходящей почти до дна; эта трубка слу-

жит в качестве предохранительного клапана. Паровик нагревают на плитке. Сначала пар конденсируется, а затем, когда давление пара смеси достигает величины, равной внешнему давлению, начинается кипение. Образующиеся пары конденсируются в холодильнике и поступают в приемник. Вследствие тепловых потерь объем жидкости в колбе с реакционной массой постепенно увеличивается. Чтобы избежать этого, горло данной колбы следует изолировать, и вести одновременное нагревание обеих колб (колба с реакционной массой и паровик) на плитке. Часто во время перегонки твердых веществ они затвердевают в холодильнике. В таком случае следует прекратить подачу в холодильник охлаждающей воды.

Перегонку с водяным паром можно осуществить как при атмосферном давлении, так и в вакууме. В этом случае воду наливают непосредственно в перегонную колбу, которая будет одновременно служить и парообразователем.

При перегонке с водяным паром иногда образуются устойчивые эмульсии. В этом случае продукт можно выделить высаливанием (насыщением раствора какой-либо неорганической солью) или экстрагированием органическим растворителем.

О конце перегонки с водяным паром веществ, нерастворимых в воде, судят по отгону чистой воды, не содержащей маслообразных или твердых примесей.

4.2.4 Фракционная перегонка (ректификация)

Для более совершенного разделения смеси, особенно в случае малой разницы температур кипения ее компонентов, применяется *фракционная перегонка или ректификация*, осуществляемая в перегонной колонне.

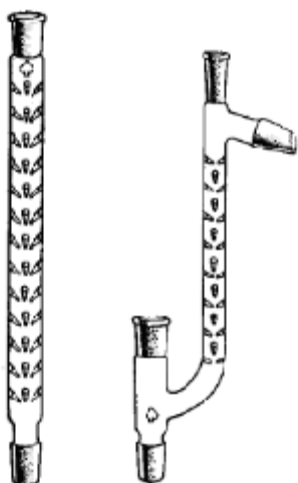


Рис. 46 Дефлегматоры

Вследствие того, что поверхность соприкосновения пара и жидкости в колонне велика, облегчается теплообмен и улучшается разделение фаз (пара и жидкость). Благодаря этому жидкая фаза, возвращаясь в перегонную колбу, обогащается менее летучим компонентом, а газовая фаза, поступающая вверх, обогащается более летучим компонентом.

В качестве простых перегонных колон в лаборатории используют различного типа дефлегматоры (рис.46), эффек-

тивность которых тем выше, чем больше площадь их поверхности.

Действие дефлегматоров состоит в том, что в них при неполном охлаждении пара кипящего раствора происходит частичная конденсация пара более высококипящей жидкости. Образовавшийся промежуточный конденсат называют *флегмой*. Флегма стекает обратно в реакционную колбу, а пар обогащается компонентом с более низкой температурой кипения и попадает в холодильник, где подвергается уже полной конденсации. Дефлегматоры способствуют выделению порции конденсата с узким интервалом температуры кипения порядка 1-2°C.

Смесь разгоняют в приборе (рис. 47), состоящем из перегонной колбы с дефлегматором, термометра, холодильника, аллонжа и приемника. После того как прибор собран и установлен, загружают рабочую смесь.

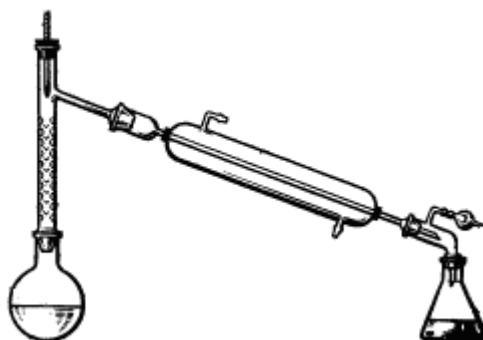


Рис. 47. Установка для фракционной перегонки жидких веществ.

Дистиллят должен поступать в приемник со скоростью 30–40 капель в минуту. При достижении верхнего предела температурного интервала первой фракции меняют приемник. Не прекращая нагревания, продолжают собирать следующую фракцию во второй приемник. Затем приемник меняют на третий. Перегонку прекращают, когда в перегонной колбе остается 2–3 мл жидкости.

Для лучшего разделения смеси веществ проводят вторичную разгонку. В перегонную колбу помещают первую фракцию и перегоняют ее в прежних температурных пределах. Когда температура отходящих паров достигнет верхней границы первого температурного интервала, перегонку прекращают, и прибор охлаждают. В перегонную колбу добавляют среднюю фракцию от первой перегонки и вновь начинают разгонку, как описано выше. По окончании перегонки средней фракции к остатку приливают третью фракцию и продолжают разгонку, собирая фракции в 2-й и 3-й приемники. При многократном повторении разгонки средняя фракция значительно уменьшается, разделяясь на первую и третью фракции. При этом происходит сужение температурных интер-

валов крайних фракций. Таким способом удается достаточно хорошо разделить смесь компонентов, имеющих очень близкий температурный интервал кипения.

4.3 Возгонка

Возгонкой называют процесс испарения твердого вещества с последующей конденсацией (*сублимацией*) паров в твердую фазу, минуя жидкую. При конденсации пара происходит непосредственно образование твердой фазы в виде оседающих на холодной поверхности кристаллов.

Возгонке подвергаются лишь те вещества, упругость пара которых в твердом состоянии достаточно велика при температуре ниже их температуры плавления. Температура, при которой давление пара над твердым веществом равно внешнему давлению, называется *температурой возгонки*. Давление паров увеличивается при нагревании, поэтому скорость возгонки возрастает с повышением температуры. Однако повышать температуру нужно с осторожностью во избежание разложения вещества. Снизить температуру возгонки можно, проводя процесс в вакууме.

Вещества, имеющие относительно высокую упругость пара, при нагревании могут приобрести давление пара, равное атмосферному, при температуре, меньшей температуры плавления. В этом случае температура плавления при нагревании вещества не достигается, и оно непосредственно переходит в парообразное состояние, т.е. возгоняется.

Органические соединения с относительно высоким давлением паров могут возгоняться при атмосферном давлении при температуре ниже их температуры плавления. Их относительно немного, и подавляющее большинство сублимируется только при сильно пониженном давлении. Этот метод лучше всего подходит в случае неполярных соединений, которые обычно более летучи, чем полярные с аналогичной молекулярной массой; метод особенно ценен для соединений, которые гигроскопичны или расплавляются.

Возгонка – эффективный способ очистки веществ в тех случаях, когда загрязнения обладают иной летучестью, чем само вещество.

Преимущества возгонки заключаются в простоте, легкости исполнения и минимальных потерях вещества. От перекристаллизации этот метод выгодно отличается отсутствием контакта с посторонним веществом (растворителем) и хорошим выходом. Нередки случаи, когда выход чистого продукта достигает 98–99 %. Применение возгонки особен-

но желательно при работе с малыми количествами веществ в качестве конечной операции при получении образцов для анализа.

Главный недостаток возгонки в том, что процесс разделения зависит от разности в давлении паров, поэтому соединения со сходной летучестью будут возгоняться вместе, то есть твердое вещество можно очистить возгонкой только в том случае, если оно имеет более высокое, чем примеси, давление пара. Очищенное таким образом вещество свободно от примесей.

Наиболее распространённые лабораторные приборы для возгонки изображены на рис. 48.

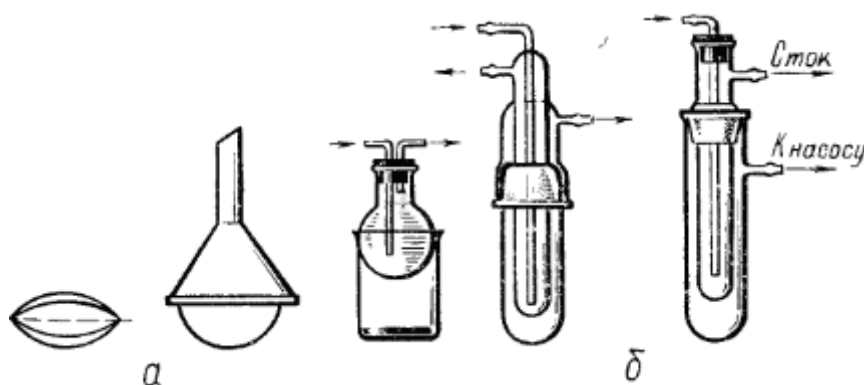


Рис.48 Приборы для возгонки: а) при обычном давлении; б) в вакууме.

Часто в лабораторных условиях используют фарфоровую чашку с воронкой (рис. 48, а). Фарфоровую чашку с веществом медленно нагревают на песчаной бане. Не следует повышать скорость возгонки за счёт усиления нагревания. При перегреве возгоняемое вещество может расплавиться, и тогда испарение будет проходить из жидкой фазы, т.е. фактически вещество будет перегоняться с превращением конденсата в твёрдое вещество. В этом случае возможны значительные потери вещества, поэтому нагревать вещество рекомендуется медленно, чтобы налёт сублимата на стенках воронки появился только через 15-20 минут, а затем лишь поддерживать на этом уровне температуру песчаной бани до окончания возгонки, периодически выключая плитку.

Для увеличения скорости сублимации стенки воронки можно охлаждать фильтровальной бумагой, смоченной небольшим количеством воды. Кроме того, вещество следует предварительно растереть в мелкий порошок, так как возгонка происходит с поверхности, и скорость процесса зависит от её площади. Прибор можно разбирать только после полного охлаждения, избегая сотрясения.

Рекомендуется очищать возгонкой в вакууме такие вещества как бензойную и щавелевую кислоты, иод, ализарин и др.

4.4 Экстракция

Для очистки веществ от примесей и для разделения смеси веществ часто применяют метод *экстрагирования (извлечения)*. В основе экстракции, как метода разделения и очистки веществ лежит различие в растворимости извлекаемых компонентов в двух несмешивающихся фазах. В зависимости от особенностей проведения процесса различают следующие разновидности:

1) экстракция водой для удаления из смеси водорастворимого вещества (обычно неорганического);

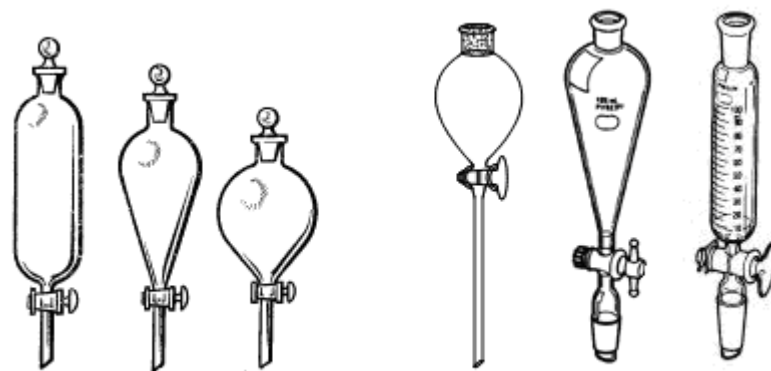
2) экстракция водным раствором кислоты или щелочи, чтобы удалить из органического слоя соответственно органические основания или органические кислоты.

Простейшим прибором для жидкостной экстракции является делительная воронка, в которую наливают раствор, содержащий экстрагируемое вещество и экстрагирующую жидкость – *экстрагент*, т.е. растворитель, в котором это вещество хорошо растворяется.

Делительные воронки (рис.49, а) применяют для разделения несмешивающихся жидкостей (например, вода и масло). Они бывают цилиндрической или грушевидной формы, и в большинстве случаев снабжены притертой стеклянной пробкой. В верхней части отводной трубки имеется стеклянный притертый кран. Делительные воронки бывают различной емкости. В зависимости от емкости толщина стенок меняется.

Для добавления реактива в процессе опыта небольшими порциями используют *капельные воронки* (рис.49,б). Капельные воронки отличаются от делительных тем, что они более легкие, меньше размером. Капельные воронки, как правило, являются частью прибора. Воронки закрепляют в горле колбы на шлифе или при помощи резиновой пробки.

Перед работой с делительной или капельной воронкой шлиф стеклянного крана необходимо смазать вазелином или специальной смазкой, затем проверить работу крана на герметичность. Это позволит открывать кран легко и без усилий, что очень важно, в противном случае при открывании можно сломать кран или повредить весь прибор.



а б

Рис. 49 Воронки: а – делительные; б – капельные

Выбор растворителя: Знание факторов, влияющих на растворимость данного химического соединения, существенно облегчает выбор оптимального экстрагента. Растворитель для экстракции должен отвечать следующим условиям:

- *взаимная растворимость фаз.* Наиболее эффективны те растворители, которые лишь ограниченно растворимы друг в друге (например, бензол–вода, хлороформ–вода, петролейный эфир–метанол);
- *растворимость данного вещества и селективность растворителя.* Как правило, вещества, в которых преобладают гидрофобные группы (длинные алифатические цепи, бензольные ядра и т.д.), лучше растворимы в неполярных растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. Напротив, вещества с гидрофильными группами (гидроксильной группой, карбоксильной, сульфогруппой и т.д.) обычно хорошо растворимы в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (табл.5);
- *простота в обращении и безопасность.* Следует помнить, что такие растворители, как эфир, сероуглерод и углеводороды, очень легко воспламеняются;
- *легкость удаления растворителя из экстракта;*

Наиболее распространенные экстрагирующие растворители:

- а) легче воды – диэтиловый эфир (низкая температура кипения, легко воспламеняется, несколько растворим в воде), бензол (токсичен), петролейный эфир (огнеопасен) и др.;
- б) тяжелее воды – метиленхлорид (низкая температура кипения: +41⁰С), хлороформ, четыреххлористый углерода.

Элюотропный ряд растворителей

Растворитель	Диэлектрическая постоянная	Растворитель	Диэлектрическая постоянная
вода	78,0	хлороформ	5,2
метиловый спирт	31,2	Хлористый метилен	2,2
этиловый спирт	25,8	бензол	2,3
<i>n</i> -пропиловый спирт	22,8	толуол	2,3
ацетон	21,5	трихлорэтилен	3,4
диэтилэтан	10,4	Четыреххлористый углерод	2,2
этилацетат	6,1	циклогексан	2,0
амилацетат	5,1	Петролейный эфир (фракция 35-50 °С)	1,9
этиловый эфир	4,4		
диоксан	8,9		

Поскольку в качестве растворителей, применяемых для извлечения, используют растворители имеющие низкие температуры кипения, отгонка растворителя после экстракции производится быстро и не вызывает затруднений.



Рис. 50 Работа с делительной воронкой

Проведение экстракции. Перед началом работы верхнюю пришлифованную пробку и нижний кран смазывают вазелином и проверяют работу крана и герметичность пробки. Затем наливают в делительную воронку раствор и добавляют растворитель (от 1/5 до 1/3 объема раствора); при этом следят, чтобы количество раствора в воронке не превышало 1/2 ее объема. Делительную воронку закрывают пробкой и, одной рукой придерживая пробку, а другой – кран, осторожно встряхивают ее, плавно переворачивая вверх и вниз в течение нескольких минут (рис.50). Затем воронку переворачивают пробкой вниз и открывают кран для выравнивания избыточного давления. Собравшиеся пары выходят через открытый кран, и давление уравнивается с атмосферным. Процесс повторяют несколько раз.

Ни в коем случае нельзя энергично взбалтывать содержимое воронки, так как при этом образовавшееся избыточное давление может вырвать пробку, кроме того, могут образоваться стойкие эмульсии, ко-

торые трудно разрушаются. По окончании встряхивания делительную воронку укрепляют на штативе и дают жидкости полностью расслоиться на два прозрачных слоя. Затем открывают пробку и осторожно поворачивают кран, давая медленно стекать нижнему слою в приемник, при этом следят, чтобы вместе с нижним слоем не слить часть верхнего. Обычно органические продукты реакции переходят в верхний эфирный слой, а неорганические вещества – кислоты, основания – в водный слой. Однако в сомнительных случаях необходимо уточнить, какой из двух слоев водный: для этого отбирают несколько капель одного из слоев и добавляют их в пробирку с водой. Если капли не растворились, значит слой – эфирный.

Для более полного извлечения экстрагируемого вещества водный слой снова переносят в делительную воронку и извлекают вещество новой порцией эфира, поступая точно так же, как и в первый раз. Вещества, плохо растворимые в воде, экстрагируют двумя порциями растворителя; для хорошо растворимых в воде соединений экстракцию проводят не менее четырех раз. Следует учитывать, что при проведении экстрагирования целесообразнее извлекать вещество несколько раз небольшими порциями растворителя, чем сразу обработать раствор большим его количеством.

Экстракт высушивают подходящим осушителем (см. п. 3.5.2.). После сушки вытяжку декантируют или фильтруют через складчатый фильтр, растворитель отгоняют на водяной бане, а полученный продукт очищают путем кристаллизации, возгонки или перегонки.

Часто при извлечении из жидкостей, особенно из водных растворов, образуются трудно разделяющиеся эмульсии. Смеси, склонные к образованию эмульсий, в делительной воронке сильно не встряхивают, а только слегка взбалтывают.

Для разрушения эмульсии пользуются различными приемами в зависимости от причин ее возникновения. Образовавшуюся эмульсию можно разрушить а) добавлением нескольких капель этилового спирта, уменьшающего поверхностного натяжения; б) путем фильтрования с отсасыванием, в) путем длительного стояния смеси, г) высаливанием. Обычно в качестве высаливающего агента используют хлорид натрия – для нейтральных или основных веществ и сернокислый аммоний – для кислых.

Экстракция твердых веществ.

Эффективность экстрагирования твердого вещества жидкостью определяется, прежде всего, растворимостью и скоростью перехода ве-

щества из одной фазы в другую. Растворимость можно изменить, подбирая нужный растворитель. Для увеличения скорости перехода вещества из твердой фазы в жидкую необходимо увеличить поверхность соприкосновения фаз, что достигается тонким измельчением вещества перед экстракцией, перемешиванием, подачей свежего растворителя на границу фаз.

В зависимости от особенностей проведения процесса различают следующие разновидности:

Мацерация (или при нагревании *дигерирование*). Измельченное твердое вещество размешивают с растворителем, выдерживают определенное время и затем фильтруют или декантируют. Для более полного извлечения операцию повторяют несколько раз, используя небольшие порции свежего растворителя.

Перколяция (непрерывная экстракция) – проводится в специальных приборах – перколяторах (рис.51, а). Простейший перколятор представляет собой воронку, снабженную краном для регулирования скорости потока. Перед заполнением в суженную часть перколятора помещают комочек ваты или простую стеклянную пластинку. Затем перколятор заполняют веществом. Растворителю дают возможность просачиваться через него под действием собственного веса. Выпускной кран открывают так, чтобы при подаче растворителя уровень жидкости в перколяторе оставался постоянным.

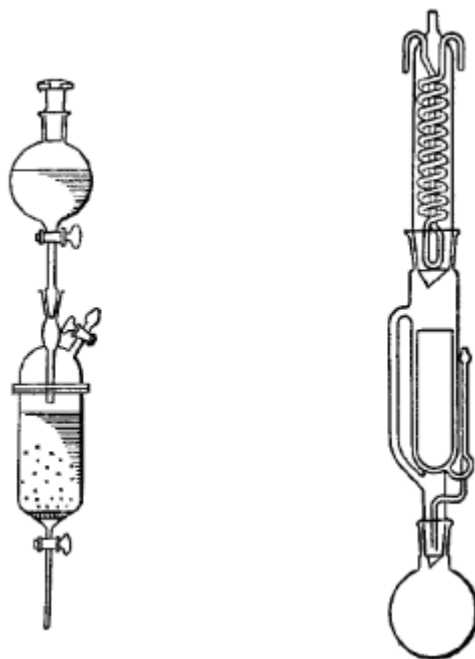


Рис. 51 Приборы для проведения экстракции:
а – перколятор; б – аппарат Сокслета

Значительную эффективность процесса обеспечивает противоточный принцип. Он заключается в том, что материал, содержащий больше всего экстрагируемого вещества, омывается наиболее концентрированным раствором, а экстрагированный материал в верхних слоях омывается чистым растворителем.

Аппараты Сокслета позволяют производить длительную экстракцию со сравнительно небольшим количеством растворителя. (рис. 51, б). Аппарат состоит из круглодонной колбы, экстрактора и обратного холодильника. К колбе с растворителем присоединяют специальную насадку – экстрактор - *аппарат Сокслета*. Верхнее отверстие экстрактора при помощи резиновой пробки соединяют с обратным холодильником. По окончании сборки прибора растворитель в колбе нагревают на водяной бане до кипения. Пары его через пароотводную трубку поступают в экстрактор, а затем в холодильник, где они конденсируются. Экстракт переливается через трубку обратно в колбу. Поскольку скорость экстракции в значительной степени зависит от температуры, часто применяют специальные насадки, обогреваемые парами растворителя.

4.4. Хроматография

Хроматография, как метод разделения веществ, была открыта русским ученым М.С.Цветом еще в 1903 г.

В настоящее время метод широко применяется для выделения, очистки и идентификации веществ. Основой метода является различие в коэффициентах распределения веществ между двумя фазами. В зависимости от состава фаз природа этого явления может быть различной, поэтому хроматографию делят на три основных вида:

- адсорбционную;
- распределительную (абсорбционную);
- ионнообменную.

Адсорбционная хроматография основана на различной способности веществ удерживаться на твердой поверхности адсорбента (оксид алюминия, силикагель, активированный уголь и др.)

В распределительной, или абсорбционной, хроматографии компоненты абсорбируются жидкостью, нанесенной на твердый носитель. *В ионообменной хроматографии* сорбентом являются ионообменные смолы – полиэлектролиты, содержащие основные (- NH₂; -NH-; -N=) или кислотные (-SO₃H; -COOH; -SH) группы, и процесс разделения основан на обратимом ионном обмене между ионнообменной смолой и

компонентами смеси. Ионообменная хроматография существует только в жидкостном варианте.

Наиболее проста и широко распространена жидкостная хроматография в обоих вариантах – жидкостно-адсорбционная и распределительная.

4.4.1 Адсорбционная хроматография

Хроматографическое разделение сложных смесей будет эффективным в том случае, если правильно подобраны адсорбент и растворитель.

Адсорбенты обычно делят на две основные группы: полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные). При выборе адсорбента учитывается химическое строение веществ и растворимость. Например, предельные углеводороды адсорбируются плохо, а непредельные – лучше. Функциональные группы усиливают способность вещества к адсорбции. Большое влияние оказывает и конформационное состояние молекулы вещества.

При выборе растворителя необходимо учитывать природу адсорбента и свойства веществ в разделяемой смеси. Растворители должны хорошо растворять все компоненты хроматографируемой смеси, минимально адсорбироваться на выбранном адсорбенте, не вступать в химическое взаимодействие ни с адсорбентом, ни с анализируемыми веществами.

В качестве сорбентов в адсорбционной хроматографии наиболее часто используются окись алюминия и силикагель. Для того чтобы активность сорбента не изменялась, применяемые в качестве элюента растворители должны быть хорошо высушены. Обычно в качестве элюентов используют следующие растворители: петролейный эфир, циклогексан, ацетон, толуол, хлороформ, спирты, пиридин и органические кислоты. В этом ряду растворители расположены по мере возрастания их сорбируемости и каждый из них вытесняется из сорбента последующими. Успех разделения зависит от правильного выбора сорбента и элюента.

Данный метод позволяет решать следующие задачи:

- качественный и количественный анализ сложных органических смесей;
- очистку веществ от примесей;
- установление индивидуальности веществ;
- идентификацию веществ;

- концентрирование вещества и выделение его из разбавленных растворов или смесей.

4.4.2 Распределительная или абсорбционная хроматография.

Распределительная или абсорбционная хроматография заключается в многократном повторении процессов распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами различной полярности (подвижной и неподвижной).

Неподвижная фаза удерживается сорбционными силами на поверхности твердого носителя, не вступающего с ней во взаимодействие. В качестве неподвижной фазы чаще всего используется вода (реже – другие растворители).

В зависимости от агрегатного состояния разделяемой смеси хроматографию делят на жидкостную, газовую и газожидкостную.

4.4.3 Техника хроматографического разделения

По аппаратурному оформлению различают *колоночную и плоскостную (тонкослойную) хроматографию.*

Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография является одним из наиболее простых и эффективным методов изучения состава смеси малолетучих и разлагающихся при нагревании органических соединений, а также установление степени чистоты последних.

Процесс хроматографического разделения в данном случае основан на различии относительного сродства компонентов смеси к неподвижной фазе – сорбенту, и осуществляется в результате перемещения подвижной фазы – элюента – под действием капиллярных сил по слою сорбента толщиной 0,1 – 0,5 мм, нанесенного на пластинку. Чтобы избежать испарения элюента с поверхности сорбента, хроматографирование ведется в закрытых камерах различных типов, чем обеспечивается равновесие между подвижной жидкой фазой и ее парами.

В методе тонкослойной хроматографии используется специальные пластины, как правило, алюминиевые или полимерные, на которые нанесен слой сорбента.

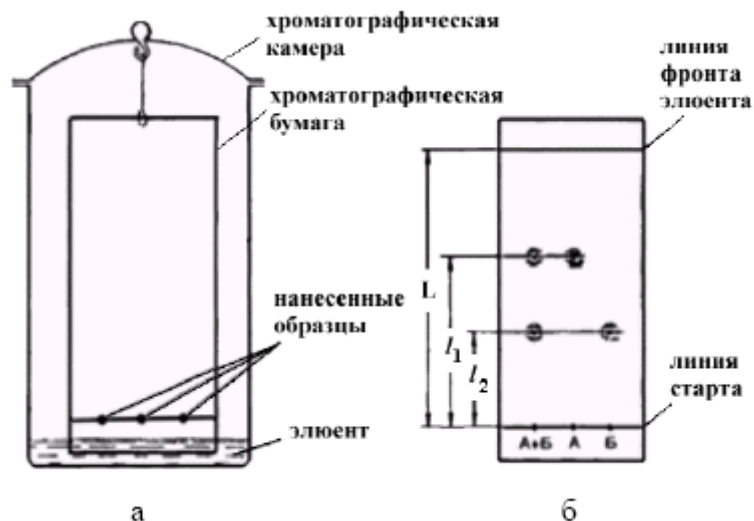


Рис. 52. Тонкослойная хроматография.

Для проведения анализа методом тонкослойной хроматографии используют 0,5-1 %-ные растворы исследуемого вещества. Капилляром небольшое количество раствора наносится на хроматографическую пластинку, на некотором удалении от нижнего края (5 мм), которую затем помещают в камеру с элюентом (рис. 52). С момента погружения пластинки в элюент возникает фронт смачивания, который перемещается по слою сорбента. При этом в токе элюента перемещаются также и исследуемые вещества со скоростью, зависящей от коэффициентов адсорбции. К моменту, когда фронт элюента достигнет верхней части слоя сорбента, хроматографическое разделение заканчивается. Вещества, имеющие окраску, обнаруживаются на хроматограмме в виде отдельных пятен. В том случае, когда хроматографируются бесцветные вещества, в зависимости от природы исследуемого вещества, поступают различным образом. Например, иногда пластинку после камеры опрыскивают специальными реагентами, образующими окрашенные соединения с исследуемым веществом. Кроме того при работе с бесцветными соединениями используют УФ-активные пластины. При помещении рабочей пластины под УФ-лампу, нанесенные пятна должны проявляться.

Для количественной оценки способности разделения веществ на пластине используется коэффициент R_f – отношение расстояния от линии старта до центра пятна на бумаге (X) к расстоянию, пройденному растворителем (X_f) (от линии старта до фронта растворителя):

$$R_f = \frac{X}{X_f}$$

X - расстояние, пройденное веществом от линии старта
 X_f - расстояние, пройденное элюентом от линии старта

Чем больше различие в значениях R_f разделяемых веществ, тем лучше разделение веществ. Коэффициент R_f зависит от многих факто-

ров – природы носителя, хроматографируемых веществ, растворителей и условий проведения эксперимента. Однако для однотипных веществ, при постоянных условиях, величина R_f остается постоянной и может служить показателем идентификации веществ.

Значение R_f определяется тремя основными факторами:

- степенью сродства вещества к сорбенту;
- свойствами сорбента;
- природой элюента.

Адсорбционная тонкослойная хроматография применима практически для всех органических соединений.

Колоночная хроматография

Принцип адсорбционной хроматографии заключается в том, что при пропускании исследуемого раствора через колонку, заполненную соответствующим сорбентом, вещества поглощаются в соответствии с их склонностью к адсорбции в определенной последовательности.

Колоночная хроматография (рис. 53) применяется в препаративных целях в случае, когда другие методы разделения смесей малоэффективны. После заполнения колонки сорбентом на его верхнюю часть наносят исследуемую смесь, как правило, в виде концентрированного раствора в элюенте. Затем через колонку пропускают элюент. Если сопротивление слоя сорбента небольшое, элюент проходит через колонку самотеком. При этом следует поддерживать постоянный уровень элюента в колонке. Если сопротивление столбика сорбента значительное, элюент пропускают через колонку под давлением.

В случае окрашенных веществ можно наблюдать передвижение зон чистых компонентов по колонке (рис. 53, в). Если разделению подвергается смесь неокрашенных веществ, то поступают следующим образом: отбирают равные по объему фракции элюента, контролируя при этом каждую фракцию методом ТСХ, затем одинаковые по составу фракции собирают отдельно и из каждой фракции отгоняют растворитель.

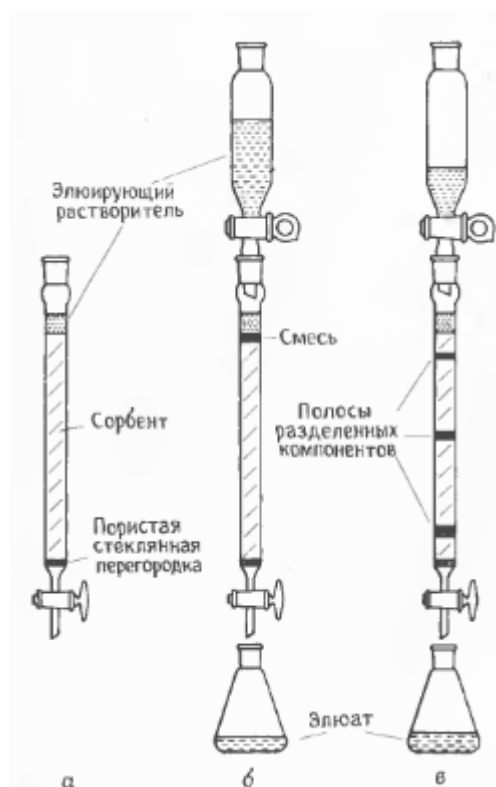


Рис. 53 Колоночная хроматография

В жидкостной хроматографии в качестве неподвижной фазы, чаще всего, используют два сорбента: силикагель ($n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$), и оксид алюминия (Al_2O_3). Хроматографические свойства этих веществ зависят от присутствия активных адсорбционных центров на их поверхности, взаимодействующих с органическими молекулами. Таким образом, чем более полярна органическая молекула, тем сильнее она сорбируется. (Функциональные группы биполярного характера, например, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, OH , NH_2 , CO_2H и т.п., придают органической молекуле полярный характер).

Для успешного разделения имеет значение наполнение хроматографической колонки достаточно однородным адсорбентом, при этом, чем меньше размер частиц, тем лучше происходит разграничение зон при проявлении хроматограммы, но одновременно с этим увеличивается и сопротивление колонки. *На результат хроматографии отрицательно влияет наличие пузырьков воздуха и трещин при заполнении колонки адсорбентом*, а также неравномерность засыпки последнего, поэтому подготовку колонки следует проводить с особой тщательностью.

Другим главным фактором, контролирующим скорость прохождения соединения вниз по колонке, является сила, или полярность элюирующего растворителя. Чем сильнее растворитель, тем больше его

сродство к соединению в колонке и тем быстрее это соединение проходит через колонку. Количественно силу растворителя определяется как его значение Σ° , которое находится в пределах от 0 для неполярных углеводородов типа пентана до 0,95 для сильнополярного метанола (Табл.5).

Т а б л и ц а 5

Сила (Σ°) некоторых растворителей для хроматографии

Растворитель	Σ°	Растворитель	Σ°
пентан(C ₅ H ₁₂)	0,00	тетрагидрофуран (C ₄ H ₈ O)	0,45
гексан (C ₆ H ₁₄)	0,01	1,2-дихлорэтан (CH ₂ ClCH ₂ Cl)	0,49
циклогексан(C ₆ H ₁₂)	0,04	диоксан (C ₄ H ₈ O ₂)	0,56
тетрахлорид углерода (CCl ₄)	0,18	этилацетат (CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅)	0,58
толуол (C ₆ H ₅ CH ₃)	0,29	диметилсульфоксид (CH ₃ SOCH ₃)	0,62
2-хлорпропан (CH ₃ CHClCH ₃)	0,29	ацетонитрил (CH ₃ CN)	0,65
диэтиловый эфир (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	0,38	1- и 2-пропанол (C ₃ H ₇ OH)	0,82
хлороформ (CHCl ₃)	0,40	этанол (CH ₃ CH ₂ OH)	0,88
дихлорметан (CH ₂ Cl ₂)	0,42	метанол (CH ₃ OH)	0,95

Выбор оптимального элюента или системы элюентов осуществляют при помощи ТСХ. Вещество в выбранном растворителе должно давать круглое пятно и иметь значение $R_f \approx 0,2-0,3$.

Количество элюента должно примерно в 100 раз (по весу) превышать количество разделяемой смеси веществ.

Наполнение колонки может производиться двумя способами: сухим и влажным.

Сухой способ наполнения.

В предварительно вымытую и высушенную колонку помешают небольшую пробку из ваты (в фабричных колонках установлена мелкозернистая стеклянная перегородка). Пробку уплотняют на уровне плечиков колонки и только после этого загружают соответствующий сорбент, постоянно утрамбовывая его осторожным постукиванием по всей длине колонки. Заполнение колонки ведут таким образом, чтобы 1/3 часть трубки осталась незаполненной. На поверхность адсорбента наносят чистый прокаленный мелкий речной песок на высоту 5-10 мм, для того, чтобы при внесении исследуемое вещество распределилось более равномерно по поверхности колонки (рис.53,б).

Затем адсорбент увлажняют, пропуская растворитель через колонку до тех пор, пока весь адсорбент не станет равномерно уплотненным и смоченным по всей длине колонки. Только после соответствующей подготовки, можно приступить непосредственно к внесению исследуемой смеси в колонку.

Влажный способ наполнения

Данный способ отличается от предыдущего тем, что адсорбент и растворитель предварительно хорошо перемешивают в течение определенного времени (в зависимости от выбранного адсорбента) в посуде большой емкости и только после это образовавшуюся суспензию вносят в колонку. Избыток растворителя с помощью компрессора или самотеком удаляют из колонки. В результате адсорбент должен быть равномерно смочен, и иметь одинаковую структуру по всей длине колонки.

После заполнения и подготовки колонки кран закрывают и приступают к внесению исследуемой смеси. Смесь растворяют в 1-2 мл соответствующего растворителя и с помощью пипетки аккуратно переносят в колонку. После того как исследуемая смесь впитается, через воронку вливают чистый растворитель и начинают процесс хроматографирования. Как правило, для ускорения процесса в лаборатории используют компрессор. Элюент собирают в виде большого числа маленьких порций по 0,5-10 мл. В течение всего процесса ведут контроль с помощью ТСХ. Затем выделенные фракции собирают в отдельные колбы и отгоняют растворитель.

5 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ВЕЩЕСТВ

Критериями чистоты вещества могут служить различные физические свойства, которые являются постоянными для индивидуальных веществ и меняются в присутствии примесей. К ним относятся температура плавления твердого вещества, температура кипения жидкости, плотность, показатель преломления. Наиболее просто установить тождество неизвестного соединения с известным (идентификация), а также доказать его чистоту, определив его физические константы и сравнив их с имеющимися литературными данными. *Вещество можно признать чистым только тогда, когда физические константы его не изменяются после повторной очистки.*

Все измерения должны проводиться при определенных условиях, поскольку, например, температуры плавления и кипения индивидуальных веществ зависят от давления; плотность и показатель преломления – от температуры, а хроматографическое разделение – от состава элюента. Точность измерения зависит от правильности показания приборов, поэтому термометры и мерная посуда должны быть тщательно откалиброваны. Существенную роль играет чистота посуды.

5.1 Определение температуры плавления

Температура плавления является важнейшей константой, характеризующей твердое вещество.

Температурой плавления ($T_{пл}$) соединения называют температуру, при которой его кристаллическая фаза находится в равновесии с собственным расплавом или другими словами

под температурой плавления подразумевают интервал температур между появлением первых капель жидкости и полным переходом твердого вещества в жидкое состояние. Для чистых индивидуальных веществ этот интервал должен составлять 1-2 °С .

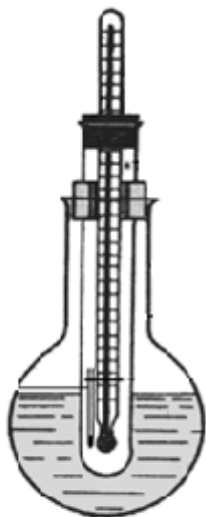


Рис. 54 Прибор для определения плавления

При наличии примеси температура плавления веществ всегда понижается в соответствии с законом Рауля.

Таким образом, смеси веществ должны плавиться при более низкой температуре, чем составляющие их индивидуальные вещества. Отсутствие депрессии (понижения) температуры плавления смеси, исследуемого вещества

со стандартными, рассматривается как доказательство их идентичности (или их полной взаимной нерастворимости). Методом смешанных проб можно воспользоваться для идентификации химических соединений.

Для этого смешивают в равных количествах исследуемое вещество и химически чистое стандартное вещество (вещество сравнения) и определяют температуру плавления смеси. Если проба смешения плавится при той же температуре, что и каждый компонент в отдельности, то идентичность исследуемого вещества со стандартным считается доказанной. Если же проба смешения плавится при более низкой темпера-

туре, чем каждый компонент в отдельности, то это значит, что исследуемое вещество не идентично стандартному.

Определение температуры плавления пробы смешения – наиболее широко используемый и легко применимый критерий идентичности, которым, однако, следует пользоваться с осторожностью. Наличие депрессии указывает на различие веществ, но отсутствие депрессии наблюдается иногда в случае двух сравнительно сложных соединений, имеющих незначительные структурные различия

Наиболее распространенным методом определения температуры плавления является **капиллярный метод** (рис. 54). Для этого небольшое количество хорошо высушенного и тонко растертого препарата помещают в тонкостенный капилляр длиной 45-50 мм, диаметром 1,0–1,2 мм. При заполнении капилляра его открытый конец несколько раз опускают в порошкообразное вещество, помещенное на часовое стекло. Вещество смещают по капилляру к запаянному концу осторожным постукиванием о стол, а затем утрамбовывают, бросая капилляр через вертикально поставленную на стол стеклянную трубку высотой 90-100 см. При необходимости процесс повторяют до тех пор, пока уплотненный слой не будет занимать 2-2,5 мм.

Капилляр с веществом закрепляют в приборе, таким образом, чтобы нижний запаянный конец капилляра располагался на уровне ртутного шарика термометра. Капилляр закрепляют на термометре в специальной металлической подставке или с помощью резинового колечка. Температуру плавления гигроскопичных веществ определяют в капиллярах, запаянных с обоих концов; при этом капилляр должен быть погружен целиком в нагревательную баню (нагревательный блок).

При определении температуры плавления следует пользоваться проверенным термометром. Нагревание проводят таким образом, чтобы скорость повышения температуры вблизи точки плавления не превышала 0,5 °С в 1 мин. В качестве теплоносителя, в зависимости от измеряемой температуры плавления, можно использовать глицерин (до 150 °С), безводную серную кислоту (до 300 °С).

Началом плавления вещества считается момент размягчения вещества и переход его в жидкое состояние, а концом – образование прозрачной жидкости. Во время определения необходимо постоянно следить за веществом в капилляре и одновременно – за показанием термометра. Если вещество чистое, то оно плавится в пределах 0,5-1,0 °С. Многие органические вещества при плавлении разлагаются, и это сопровождается их потемнением, а иногда и обугливанием. В этом случае,

конечно, точка плавления будет нечеткой. **Определять температуру необходимо в защитных очках или защитной маске.**

Между температурой плавления вещества и его строением существует зависимость. Так, симметрично построенные молекулы плавятся при более высокой температуре, чем их изомеры.

По быстроте, точности и малой затрате вещества определение температуры плавления выгодно отличается от способов установления других констант.

Температуру плавления можно определить при помощи прибора типа **микронагревательного столика Кофлера.**

Наблюдение плавления под микроскопом имеет определенные преимущества по сравнению с визуальным определением температуры плавления в капилляре. Под микроскопом можно проследить поведение каждого отдельного кристалла и по равномерности плавления сделать вывод об однородности и степени чистоты исследуемого вещества. Кроме того, требуется меньше вещества, чем в капиллярном методе.

По методу Кофлера несколько кристалликов вещества наносят на пластинку, плотно прижимают к нему покровное стекло, помещают на нагревательный столик и покрывают малой, а затем большой пластинкой из термостойкого стекла. Расположив пробу так, чтобы кристаллы вещества и шкала термометра были видны в поле зрения микроскопа, начинают нагревать столик. Температуру измеряют термопарой или термометром, связанным с блоком. Нагревание регулируют реостатом, который устанавливают так, чтобы в интервале температуры плавления она возрастала на 2-4 °С в минуту. Незадолго до достижения температуры плавления наблюдается размягчение кристаллов. Затем они полностью расплавляются с образованием прозрачной жидкости.

Определение проводят быстро и с большой точностью. Особенно эффективен (вследствие быстрого нагревания) этот метод для веществ, плавящихся с разложением.

5.2 Определение температуры кипения

Температура, при которой давление пара жидкости становится равным внешнему, называется *температурой кипения*.

Температура кипения жидкости зависит от молекулярного веса и строения вещества, от сил притяжения молекул жидкости друг к другу. Для индивидуального вещества температура кипения является одним из методов идентификации жидких органических соединений и определения их степени чистоты. В отличие от температуры плавления эта кон-

станта зависит от давления: жидкость начинает кипеть тогда, когда давление ее паров становится равным атмосферному давлению.

Температура кипения в отличие от температуры плавления сильно зависит от внешнего давления, при котором проводится измерение. Если давление не указано, это означает, что температура кипения измерена при давлении 760 мм рт.ст.

Для определения температуры кипения жидкость перегоняют обычным способом, применяя соответствующую баню (чтобы избежать сильного перегрева жидкости) и проверенный точный термометр. Температура бани, которую контролируют отдельным термометром, не должна превышать температуру кипения перегоняемого вещества более, чем на 20 °С. Разность температур начала и конца кипения для чистых веществ не должна превышать 0,5 °С. Кипение жидкости в широком интервале свидетельствует о наличии в ней примесей.

Влияние загрязнения на температуру кипения в большей степени зависит от характера примесей. Незначительные загрязнения оказывают на температуру кипения гораздо меньшее влияние, чем на температуру плавления. Многие органические жидкости гигроскопичны, а некоторые из них разлагаются при хранении. Обычно первые несколько миллилитров содержат воду или более летучие примеси и лишь вторая фракция представляет собой чистое вещество.

Самый простой прибор для определения температуры кипения – это *обычный прибор для перегонки* (рис. 666). При определении температуры кипения следует помнить о поправке на отклонение от нормального давления. Для многих веществ в справочной литературе есть таблицы поправок температур кипения при разных давлениях для приведения их к 760 мм рт.ст.

При работе с маленькими объемами для определения их температуры кипения используют методы Сиволобова и Эмиха.

Метод Сиволобова. Несколько капель вещества помещают в стеклянную запаянную с одного конца трубку диаметром 4-6 мм и длиной 4-5 см. В эту трубку вставляют открытым концом вниз капилляр, запаянный на расстоянии 1 см от нижнего погруженного в жидкость конца (при этом уровень жидкости в трубке должен быть выше места запаивания капилляра). Трубку с капилляром прикрепляют к термометру резиновым кольцом и помещают в прибор для определения температуры плавления. При нагревании из тонкого капилляра начинают выделяться пузырьки воздуха. Температурой кипения считают показания термометра в момент образования непрерывной цепочки пузырьков пара или обрыва ее при охлаждении.

Метод Эмха. Температуру кипения определяют в трубке с оттянутым (~2 см) капилляром. В капилляр засасывают каплю исследуемого вещества, а затем конец капилляра запаивают так, чтобы между запаянным концом и каплей вещества оставался небольшой пузырек воздуха. Капилляр помещают в прибор для определения температуры плавления. При нагревании пузырек воздуха расширяется и поднимает каплю вещества вверх по капилляру. Температурой кипения считают показания термометра в момент достижения каплей вещества уровня жидкости в нагревательной бане.

5.3. Определение относительной плотности

Относительная плотность – это одна из важнейших физико-химических характеристик веществ, и ее определение представляет собой одну из наиболее обычных операций. Плотность имеет большое значение для распознавания многих жидких соединений, для характеристики смесей, вычисления молекулярной рефракции и т.п.

Плотностью вещества называют отношение массы вещества к занимаемому им объему:

$$\rho = m/V$$

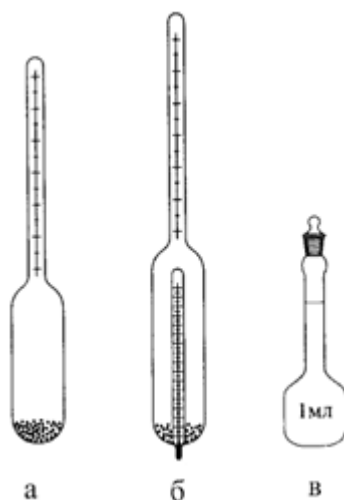
Основной единицей плотности в Международной системе единиц (СИ) является кг/м^3 , (г/см^3). Обычно в лабораторной практике пользуются относительной плотностью.

Относительная плотность – отношение плотности данного вещества к плотности другого вещества при определенных физических условиях. Такими стандартными веществами служат вода при температуре 4°C и нормальном атмосферном давлении (760 мм р.ст.) или сухой воздух при 20°C и нормальном атмосферном давлении:

$$d = \rho/\rho_v$$

Относительная плотность – безразмерная величина. Величина d зависит от температуры, при которой ее определяют. Поэтому всегда указывают температуру, при которой делали определение, и температуру воды, объем которой взят за единицу. Это показывают при помощи соответствующих индексов. Например, d^{20}_4 означает, что плотность вещества определена при 20°C и за единицу для сравнения взята плотность воды при 4°C

В лаборатории для определения относительной плотности, как правило, определяют при помощи ареометров, пикнометров, гидростатических весов и т.д.



*Рис. 57. Прибор для определения плотности:
а) ареометр; б) ареометр с впаянным термометром; в) пикнометр*

Ареометр состоит из стеклянной трубки, нижняя часть которой несколько расширена и имеет шарик, заполненный дробью, чтобы во время измерения ареометр находился в вертикальном положении. Верхняя, более узкая часть прибора имеет шкалу с делениями. Чем больше относительная плотность жидкости, тем меньше в нее погружается ареометр, поэтому на его шкале вверху нанесено наименьшее значение относительной плотности, внизу наибольшее. Для определения относительной плотности с помощью ареометра жидкость наливают в широкий стеклянный цилиндр емкостью не менее 0,5 л и осторожно погружают туда ареометр, стараясь, чтобы он свободно плавал, не касаясь ни стенок, ни дна цилиндра. Значение относительной плотности жидкости показывает деление на шкале, против которого установился уровень жидкости.

Для определения относительной плотности жидкости с более высокой точностью пользуются пикнометрами. Имеются специальные ареометры: лактометры (для определения жирности молока), спиртометры (для определения процентного содержания спирта) и др.

5.4. Определение показателя преломления

Показатель преломления относится к числу весьма важных физических констант, характерных для данного вещества. Величина его из-

меняется с изменением температуры и длины волны света, при которых проводится определение.

Показатель преломления n – представляет собой отношение синуса угла падения света на поверхность раздела двух сред к синусу угла преломления света: $n = \sin \alpha / \sin \beta$.

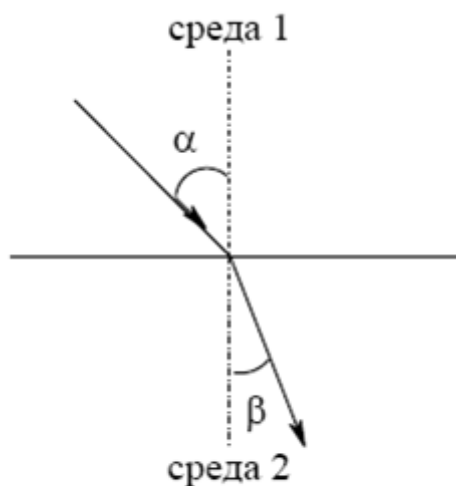


Рис. 58. Преломление света на границе двух сред

Обычно измерения проводят при 20 °С и при длине волны, соответствующей длине волны желтой линии натрия D ($\lambda=589,3$ нм). Так символ « n_D^{20} » означает, что показатель преломления был определен для линии D для 20 °С. Для большинства жидких органических веществ показатель преломления находится в пределах от 1,3 до 1,8.

Согласно закону преломления света, для оптически однородных сред отношение синусов углов падения и преломления есть величина постоянная. Совокупность методов физико-химического исследования жидкостей, минералов и растворов, основанных на измерении их показателей преломления, называется рефрактометрией.

Показатели преломления определяют с помощью рефрактометра ИРФ – 22. (рис. 59) Важной деталью рефрактометров, основанных на определении предельного угла, является измерительная призма из оптического стекла с точно известным показателем преломления.

Показатель преломления сильно зависит от температуры. Влияние температуры на преломление света в веществе определяется двумя факторами: изменением числа частиц вещества в единице объема и зависимости поляризуемости от температуры.

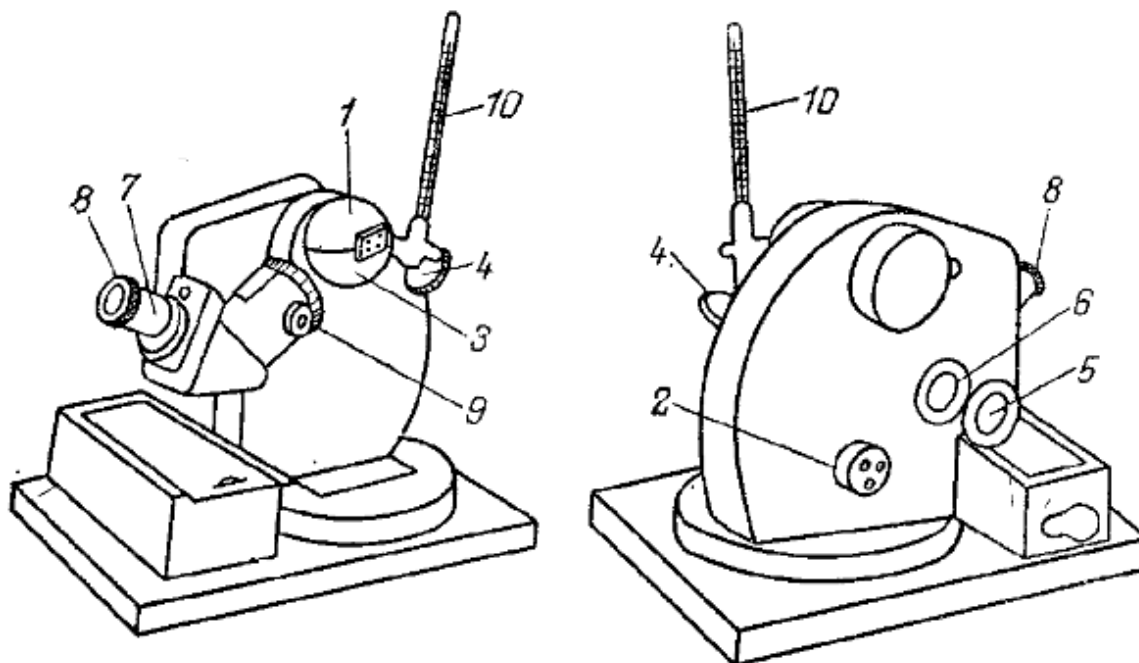


Рис. 59. Общий вид рефрактометра ИРФ-22:

1 – верхнее полушарие измерительной головки; 2,9 – маховичок; 3 – нижнее полушарие измерительной головки; 4 – осветительное зеркало; 5 – зеркало для освещения шкалы; 6 – окошко; 7 – зрительная труба; 8 – окуляр; 10 – термометр;

Определение показателя преломления

Для определения показателя преломления открывают верхнее полушарие 1 измерительной головки. Протирают смоченной эфиром или спиртом ватой гипотенузные грани осветительной А и измерительной Б призм. Далее приводят обе плоскости в горизонтальное положение. На плоскость измерительной призмы наносят пипеткой 1-2 капли исследуемого вещества. Пипетка не должна касаться призмы, так как призма сделана из специального очень мягкого свинцового стекла. Затем блок закрывают и добиваются максимального освещения, изменяя положение зеркала. Осветительное зеркало 4 устанавливают так, чтобы свет от источника поступал к осветительной призме и равномерно освещал поле зрения. Зеркало 5 для освещения шкалы ставят в такое положение, чтобы свет поступал в окошко 6, освещающее шкалу прибора. Глядя в зрительную трубу 7, фокусируют окуляр 8 так, чтобы шкала прибора была отчетливо видна. Вращая маховика 2, и наблюдая в окуляр зрительной трубы 8 (Рис. 59.), находят границу раздела света и тени.



Рис. 60. Граница раздела света и тени

Если граница света и тени размыта и окрашена в радужный цвет, необходимо винтом 9, вращая его в любом направлении, добиваются ее четкого изображения. С помощью маховика 2 точно совмещают границу раздела света и тени с перекрестием сетки и снимают отчет по шкале показания преломления (по положению горизонтального штриха). Зеркало для освещения шкалы ориентируют так, чтобы свет поступал в окошко 8, освещающее шкалу прибора. Показатель преломления зависит от температуры, поэтому при измерении она должна быть постоянной (20 °С).

После этого записывают показание шкалы, расположенной с левой части прибора (наблюдая через другой окуляр). После окончания измерения обе призмы тщательно вытирают сначала сухой ватой, затем смоченной поочередно ацетоном и спиртом и, наконец, снова сухой ватой.

Для структурного анализа и идентификации органических соединений применяются другие физические методы, такие как ядерный магнитный резонанс, ИК- и УФ-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектроскопия и др. О данных методах анализа подробно изложено в []

Список рекомендованной литературы.

1. Справочник химика Т.V / под ред. Б.П. Никольского. – М.: Химия, 1966. – 973 с.
2. Перельман В.И. Краткий справочник химика. – М.: Госхимиздат, 1954. – 559 с.
3. Лабораторная техника органической химии / под ред. Б. Кейл – М.: Мир, 1966. – 750 с.
4. Степин Б.Д. Техника лабораторного эксперимента. М.: Химия, 1999. – 600 с.
5. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химической лаборатории. Л.: Химия, 1991. – 334 с.
6. Гордон А., Форд Ф. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976 – 541 с.
7. Захаров Л.Н. Начала техники лабораторных работ. – Л.: Химия, 1981. – 191 с.
8. Коленко Е.А. Технология лабораторного эксперимента. Справочник – СПб. Политехника, 1994. – 751 с.
9. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. Издание 10-е, стереотипное. – М.: химия, 1973. – 717 с.
10. Органикум. I. – М.: Мир, 1979. – Т.I. 453 с.
11. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 240 с.
12. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии: Учеб. пособие для нехим. спец. вузов. – М.: Высш.шк., 1991. – 303 с.
13. Гордон А., Форд Ф. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976 – 541 с.
14. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: Пособие для вузов / Н.Н. Артемьева, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян и др.; Под ред. Н.А. Тюкавкиной. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
15. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии: Пособие для студ. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2001. – 352 с.
16. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: Реакции и синтеза в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: Пер. с нем. – М.: Мир, 1999. – 704 с.

17. Гауптман З., ГрEFE Ю., Ремане Х. Органическая химия. Пер. с нем. / Под ред. проф. Потапова В.М. – М.: Химия, 1979. – 832 с., ил.
18. Руководство по лабораторной перегонке / под ред. В.М. Олевского – М.: Химия, 1980. – 520 с.