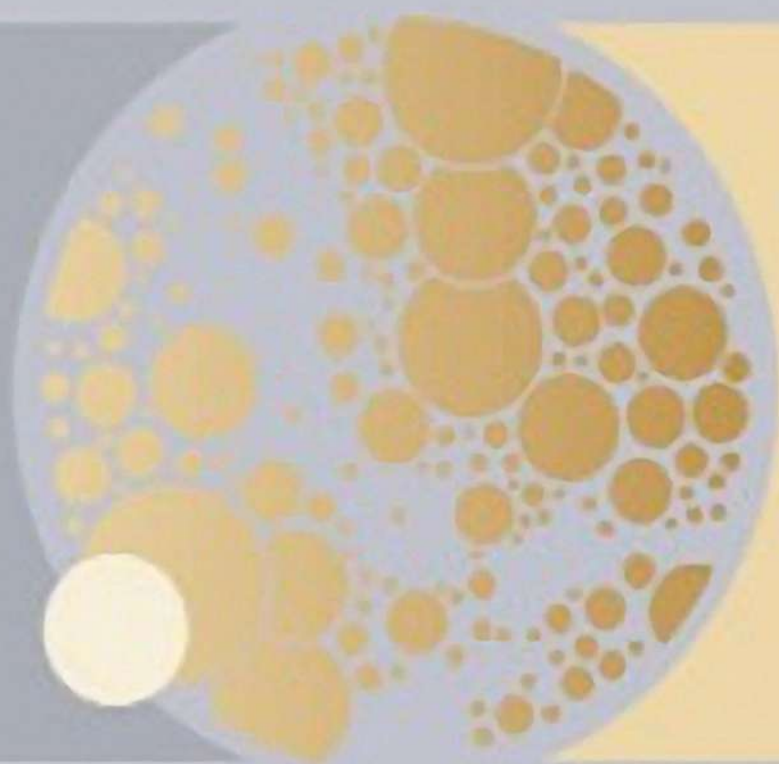


О.А. Коновалова



ХИМИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
НОВОКУЗНЕЦКИЙ ФИЛИАЛ

О.А. Коновалова

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

*Рекомендовано в качестве учебно-методического пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2012



УДК 547.1(075.8)

ББК 24.23я73

К64

Коновалова О.А.

К64 Химия органических веществ: учебно-методическое пособие /
О.А. Коновалова; Новокузнецкий филиал Томского политехниче-
ского университета. – Томск: Изд-во Томского политехнического
университета, 2012. – 154 с.

В пособии изложены методы и приемы работы с органическими веществ-
вами; техника безопасности при работе в лаборатории органического синтеза;
способы разделения и очистки; методики определения физических констант;
современные методы идентификации веществ с использованием нового обо-
рудования. В отдельных главах описаны работы по выполнению органическо-
го синтеза и проведению качественных реакций повышенной сложности и по
выполнению лабораторных работ с кратким теоретическим курсом, экологиче-
скими проблемами и вопросами для самоконтроля по курсу органической химии.

Предназначено для студентов экологических специальностей.

УДК 547.1(075.8)

ББК 24.23я73

Рецензенты

Кандидат химических наук,
доцент кафедры биологии и методики
преподавания биологии КузГПА

Т.В. Черемнова

Кандидат биологических наук,
доцент кафедры ЕНПД НФ ТПУ

Н.П. Масленникова

Кандидат педагогических наук,
специалист УМР НФ ТПУ

А.В. Дугин

© Новокузнецкий филиал
ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

© Коновалова О.А., 2012

© Обложка. Издательство Томского
политехнического университета, 2012



ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс органической химии имеет важное значение для подготовки выпускников экологического направления. На современном этапе органическая химия претерпела ряд революционных изменений: углубились знания о механизмах реакции, прочно вошли в практику физико-химические методы исследования и идентификации органических веществ, что положительно отражается на теоретических курсах, предлагаемых высшей школой.

Ввиду того, что достаточно ограниченное количество часов не всегда позволяет в полной мере осветить спектр научных направлений данной дисциплины, автор стремился создать учебно-методическое пособие, которое бы полностью соответствовало образовательному стандарту и способствовало усвоению знаний по курсу «Органическая химия», а также, повышению уровня подготовки выпускников экологических направлений (бакалавров очного, заочного и дистанционного форм обучения по направлениям: «Экология», «Техносферная безопасность», «Рациональное природопользование»).

В пособии системно и в доступной форме в виде рисунков, таблиц, формул и химических уравнений изложены сведения по курсу «Органической химии». По мнению автора, эта форма является удобной для изучения и закрепления знаний по органической химии.

В пособии представлены основные приемы и методы работы в лабораторной практике по выделению, очистке, определению основных физических констант органических соединений с использованием нового оборудования. Отдельными главами показаны правила работы в лаборатории органического синтеза и основы техники безопасности.

В разделе «Практические работы в лаборатории органической синтеза» приведены качественные реакции на важнейшие классы органических соединений, что может являться информационной основой при выполнении индивидуальных работ студентами или исследовательских работ.

В разделе «Физико-химические свойства основных классов органических соединений» приведен теоретический материал перед каждым разделом и предложен лабораторный практикум из более 100 опытов получения и исследования свойств органических соединений, которые очень гармонично дополняют друг друга. Контрольные задания, приведенные после каждого проведенного опыта, дают возможность студентам работать как самостоятельно, так и дополнительно с учебной и справочной литературой.

В теоретическом разделе включены экологические проблемы, возникающие при производстве, применении и утилизации продуктов органического синтеза, что подчеркивает актуальность пособия, которое предназначено для студентов экологических направлений («Экология», «Техносферная безопасность»). Студенты на этом этапе обучения должны не только осознать, как влияет деятельность человека на состояние окружающей среды, но и в своей деятельности, в качестве будущего специалиста попытаться ограничить отрицательное воздействие человека на природу.

Автор будет признателен всем, кто сможет высказать свои замечания и советы, которые будут учтены в последующих изданиях настоящего пособия.



ВВЕДЕНИЕ

Объектом изучения органической химии является углерод и его соединения, кроме простейших, таких как карбонаты, оксиды углерода.

Знакомство человечества с органическими соединениями началось еще с древних времен с таких веществ, как: уксус, масла, жиры, сахар, крахмал, смолы; с таких процессов как: брожение виноградного сока, варка мыла и пива и т.д.

В настоящее время в органической химии используются квантово-механические представления, в химическом эксперименте все больше находят применение физико-химические и физические методы исследований. Органическая химия развивается столь интенсивно, что от нее отделяются новые дисциплины – биоорганическая химия, химия элементоорганических соединений и т.д.

Современная органическая химия является основой таких отраслей промышленности как производство пластмасс, синтетических смол, лаков, красок, синтетических каучуков, синтетическим моющих средств, химических волокон, сельхоз хозяйственных удобрений, химических реактивов, парфюмерии и лекарственных препаратов.

Теоретические изыскания фундаментальной химической науки, исследования органических соединений и развитие промышленности, в том числе внедрение безопасных для окружающей среды экономических процессов, должны быть в полной мере доступны современным студентам. Эта информация актуальна для студентов и в доступной форме излагается в представленном пособии.

Пособие максимально полно описывает физические и химические свойства органических веществ, химические взаимодействия между веществами и предназначено для подготовки бакалавров очного, заочного и дистанционного форм обучения по направлениям: «Экология», «Техносферная безопасность», «Рациональное природопользование».



СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
1. Основные приемы и методы лабораторного эксперимента	8
1.1 Лабораторная посуда	8
1.2 Сборка приборов для проведения синтезов	15
1.3 Основные приемы подготовки веществ, выделения и очистки органических соединений	16
1.3.1 Измельчение и перемешивание	16
1.3.2 Нагревание и охлаждение	20
1.3.3 Кристаллизация	21
1.3.4 Упаривание и усушка	24
1.3.5 Фильтрование	28
1.3.6 Экстракция	29
1.3.7 Возгонка	33
1.3.8 Перегонка	33
1.3.8.1 Зависимость температуры кипения вещества от давления	37
1.3.9 Работа под давлением и с вакуумом	44
2. Техника безопасности при работе в лаборатории	48
2.1 Общие правила работы	48
2.2 Работа со взрывоопасными веществами	49
2.3 Работа с горючими веществами	50
2.4 Нагревание на масляной или силиконовой бане	52
2.5 Тушение местного пожара и горящей одежды	52
2.6 Помощь при ожогах и отравлениях	53
2.7 Работа со сжатыми газами	54
2.8 Работа с вакуумом	56
3. Практические работы в лаборатории органического синтеза	56
3.1 Определение основных физических констант	56
3.1.1 Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим способом и молярной концентрации неэлектролита в растворе	56
3.1.2 Определение температуры плавления	63
3.1.3 Определение температуры кипения	65

3.1.4	Определение плотности	65
3.1.5	Показатель преломления	69
3.1.6	Исследование рН растворов	76
3.1.7	Растворимость веществ	78
3.2	Идентификация органических соединений	79
3.2.1	Тонкослойная хроматография	79
3.2.2	Качественный функциональный анализ органических соединений	81
3.2.2.1	Кратная связь	81
3.2.2.2	Гидроксильная группа	82
3.2.2.3	Карбонильная группа	84
3.2.2.4	Карбоксильная группа	86
3.2.2.5	Углеводы	87
3.2.2.6	Амины	87
3.2.2.7	Аминокислоты. Белки	89
3.2.3	Синтез некоторых органических соединений	91
4.	Физико-химические свойства важнейших классов органических соединений	93
4.1	Алканы	93
4.2	Алкены	96
4.3	Алкины	98
4.4	Арены	101
4.5	Спирты	107
4.6	Фенол и его гомологи	111
4.7	Альдегиды и кетоны	117
4.8	Карбоновые кислоты	122
4.9	Амины. Диазосоединения, азосоединения	132
4.10	Гетерофункциональные кислоты с кислородсодержащими функциональными группами	138
4.11	Углеводы	142
4.12	Аминокислоты. Пептиды. Белки	147
5.	Список литературы	153



1. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1 Лабораторная посуда

Основные требования, предъявляемые к химической посуде – это хорошая устойчивость к воде, растворам щелочей и кислот и перепаду температур. Поэтому лабораторная посуда должна быть выполнена из термостойкого стекла типа «Пирекс» или кварцевого стекла.

Стаканы: могут быть изготовлены из разных материалов – стекла, фарфора, полипропилена и предназначены для различных целей. Полипропиленовые стаканы используют для взвешивания инертных по отношению к насыщенным углеводородам веществ, сбора фракций при хроматографии и иных процедур, не требующих нагревания или охлаждения. Стекланные термостойкие стаканы используются для проведения химических реакций, в том числе при повышенных температурах, перекристаллизации веществ. Приготовление растворов, сопровождающееся сильным нагревом (растворение щелочей, приготовление хромпика) удобно проводить в термостойких фарфоровых стаканах и кружках [2].

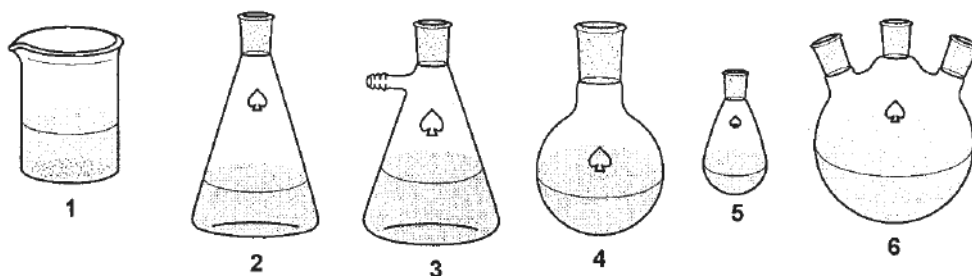


Рис. 1. Лабораторные стакан -1 и колбы: коническая (Эрленмейера) -2; коническая с отводом (Бунзена) -3; круглодонная одногорлая -4; грушевидная одногорлая (приемник) -5; круглодонная трехгорлая -6.

Колбы: в зависимости от назначения они отличаются формой (плоскодонные, круглодонные, грушевидные), объемом, наличием шлифов, количеством горл и отводов (рис.1). Необходимый тип колбы выбирают исходя из конструкции установки и условий проведения реакций. Обычно в плоскодонных и круглодонных колбах готовят и хранят растворы. Применять их при повышенных температурах и особенно при работе под вакуумом нельзя. Для работы под уменьшенным давлением используют толстостенные колбы Бунзена. В двух-трехгорлых круглодонных колбах можно проводить реакции при



перемешивании, при нагревании и охлаждении – шлифованные горла колб используют для установки холодильников, насадок, капельных воронок, дефлегматоров, термометры и др.

Кроме того, в лабораторной практике используются колбы, специально предназначенные для перегонки веществ. Наиболее распространенными из них являются колбы Вюрца, Фаворского и Клайзена (рис.2). Они имеют вертикальные шлифы – муфты (для термометра и капилляра) и нисходящий шлиф – керн для присоединения холодильника (рис.3).

Шлифованный снаружи конус называется «керн», а соответствующая ему шлифованная изнутри коническая трубка – «муфта».

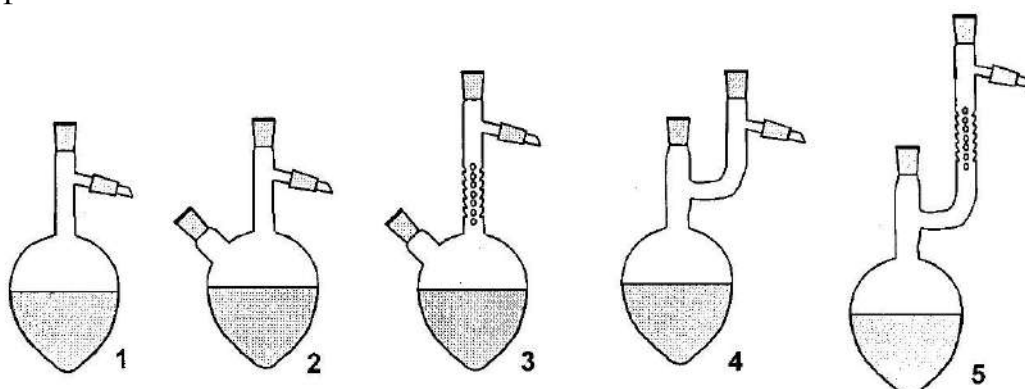


Рис. 2. Колбы для перегонки: Вюрца -1; Фаворского -2, 3; Клайзена -4,5; Колбы 3 и 5 с дефлегматором «елочка».

Шлифованной частью многих приборов являются краны. Во многих случаях внутренняя часть таких кранов изготавливается из тефлона. Краны имеют индивидуальную шлифовку и не могут быть переставлены из одного прибора в другой.

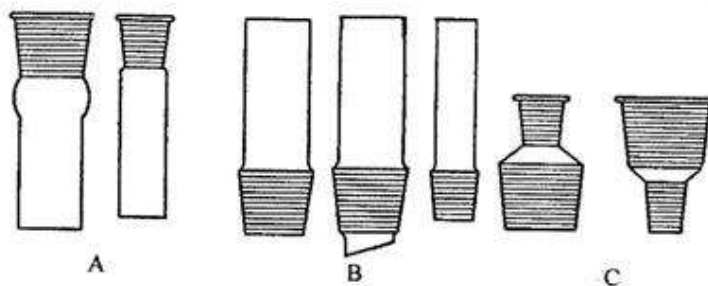


Рис. 3. Стандартные конусные шлифовальные соединения: А- муфты; В- керны; С-шлифовальные переходы.



Фарфоровая посуда: также широко используется в лаборатории, от стеклянной она отличается большей прочностью и термостойкостью. Для выпаривания негорючих водных растворов на открытом пламени используют фарфоровые чашки, для прокаливания веществ – бюксы, для измельчения веществ – фарфоровые ступки (рис. 4).

Холодильники: при перегонке высококипящих жидкостей применяют воздушные холодильники, а при перегонке низкокипящих – холодильники Либиха. Типы холодильников представлены на рис. 5.

Прямые холодильники предназначены для конденсации паров вещества или растворителя с удалением конденсата. В обратных холодильниках пары конденсируются и возвращаются в реакционную смесь. Для охлаждения паров в холодильниках в основном используют воду или воздух. Воздушный холодильник используют для перегонки или конденсации жидкостей с температурой кипения 150°C и выше; применение в этих случаях водяных холодильников сопряжено с известным риском, так как вследствие резкого перепада температур трубка холодильника может лопнуть. Воздушные холодильники используют, если отгоняемое вещество имеет высокую температуру кипения.

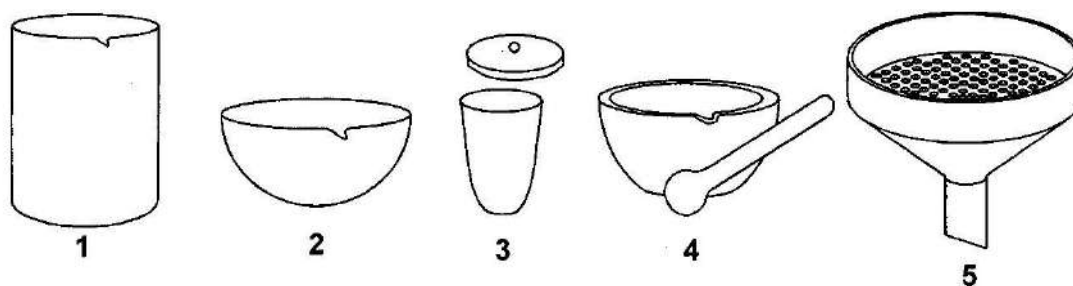


Рис. 4. Фарфоровая посуда: стакан -1; чашка для выпаривания -2; бюкс -3; ступка с пестиком -4; воронка Бюхнера -5.

При использовании холодильников необходимо постоянно следить за поступлением воды, слишком сильный напор может привести к тому, что будут сорваны шланги, слабый напор может привести к перегреву установки.

Для соединения холодильника с приемником используют аллонжи (рис.6) с боковым отводом или без него.

Хлоркальциевые трубки: для предохранения содержимого приборов от доступа влаги из воздуха применяют трубки, заполненные



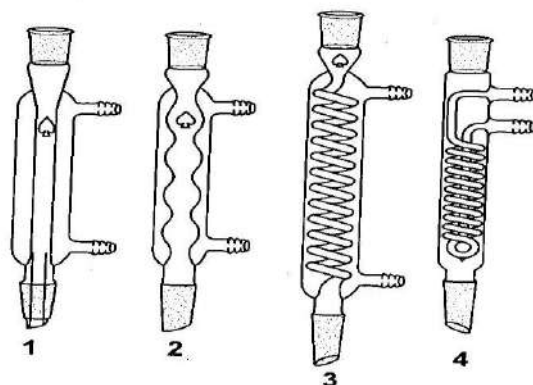


Рис. 5. Холодильники: прямой или холодильник Либиха -1; обратный -2; обратный с охлаждающей спиралью -3; холодильник Димрота -4.

чаще всего безводным хлоридом кальция или другим поглощающим водяной пар веществом. Трубки применяют и для осушки потока газа (например, получение сухого CO_2).

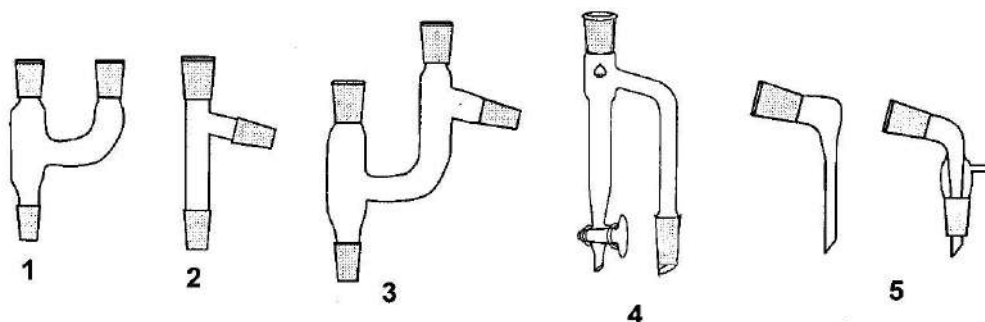


Рис. 6. Насадки, форштосы и аллонжи: двурога насадка -1; насадка Вюрца -2; насадка Клайзена -3; насадка Дина-Старка -4; аллонжи -5.

Воронки: бывают различных видов. Конические химические воронки предназначены для переливания жидкостей и фильтрования при атмосферном давлении (рис.7). На этом же рисунке изображено изготовление складчатого фильтра из фильтровальной бумаги.

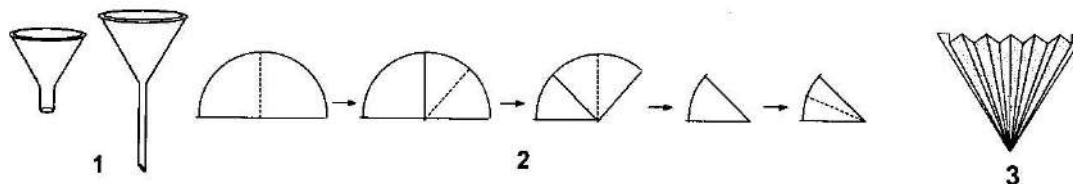


Рис. 7. Химические воронки - 1, способ изготовления складчатого фильтра -2 и готовый фильтр -3.

Для отделения кристаллических продуктов обычно применяют фильтрование под вакуумом. При этом используют фарфоровые воронки с плоским дырчатом дном (воронка Бюхнера), а так же стеклянные воронки с вплавленной пластинкой из пористого стекла (воронка Шотта).

Капельные воронки (рис.8) используются для медленного приливания жидкости к реакционной смеси и представляют собой цилиндрические или конические емкости с муфтой сверху, краном и керном - снизу. Перед работой шлиф стеклянного крана необходимо слегка смазать вакуумной смазкой – и обязательно проверить, не протекает ли кран в закрытом положении. Более универсальными являются воронки с обводом (компенсатором давления, впаянной «до» и «после» крана стеклянной трубкой).

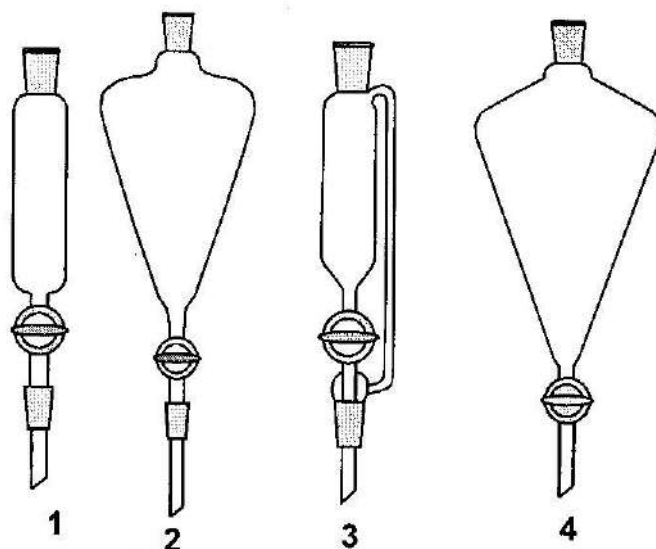


Рис. 8. Капельные и делительные воронки: простые капельные воронки -1,2; капельная воронка с обводом -3; делительная воронка -4.

Делительные воронки (рис.8) конструктивно отличаются от простых капельных воронок тем, что обычно имеют коническую форму и не имеют нижнего керна. Эти воронки служат для разделения двух несмешивающихся жидкостей, а так же для экстракции, и комплектуются пластиковыми пробками.

Мерная посуда: включает цилиндры, мензурки, пипетки. Цилиндры и мензурки для отмеривания жидкостей по объему бывают различной вместимости – от 10 мл до 2 л. Для точного отмеривания небольших объемов жидкостей пользуются градуированными пипетками.



Приборы на шлифах: Корковые и резиновые пробки, резиновые трубки, применяемые для соединения частей приборов, малоустойчивы к действию температур и многих химических реагентов. Так, например, резиновые трубки и пробки не выдерживают температуру нагревания выше 140°C , а под действием бензола, толуола, эфира, ацетона легко набухают и разрушаются. Поэтому очень удобно соединять отдельные части химических приборов стеклянными шлифами.

Наиболее распространены конусные шлифы, которые обычно имеют стандартные размеры: конус 1:10, угол наклона (конусность) $2^{\circ}52' \pm 1'$. Для обозначения нормальных шлифов используют их верхний диаметр, мм. Наиболее часто встречаются шлифы размера 10; 14,5; 29. Их выполняют таким образом, чтобы они были плотными и обеспечивали герметичность при работе в вакууме. Перед сборкой приборов шлифы легко смазывают вазелином или вакуумной смазкой. При необходимости соединения частей приборов со шлифами разных размеров применяют переходы.

Нецелесообразно применять аппаратуру из частей на шлифах, выполненных разными заводами, так как различия в сортах стекла и незначительные отклонения в размерах могут привести к «заеданию». Запекшиеся шлифы обычно не удастся разъединить вращением. Их можно попытаться раскачать или осторожно постучать куском дерева. Если это не помогает, муфту можно слегка нагреть (примерно до 70°C) в коптящем пламени горелки. Сильно запекшиеся шлифы, особенно керны разъединяются после кипячения в разбавленном растворе соляной или уксусной кислоты.

Пробки корковые и резиновые: корковые пробки обеспечивают достаточную герметичность сосудов и приборов. Если требуется более совершенная герметичность, применяют резиновые трубки. Следует помнить, что пробки, бывшие хоть раз в употреблении, уже загрязнены, и их не всегда удастся хорошо отмыть.

Корковые пробки подбирают так, чтобы их диаметр был немного больше диаметра закрываемого отверстия. Отверстия в пробках просверливают металлическими сверлами. Сверло должно иметь диаметр немного меньше диаметра заданного отверстия. Сверлят, начиная с тонкого конца пробки.

Одевать и снимать пробки следует с осторожностью, иначе можно сломать стеклянный прибор и порезать руки.

Резиновые и полиэтиленовые трубки: для соединения частей приборов, подачи воды, газов и т.д. применяют резиновые и полиэтиленовые трубки (шланги). К вакуумным насосам приборы



присоединяют толстостенными резиновыми трубками (вакуумные шланги). Применение резиновых трубок для подачи газов ограничено: под действием таких газов как хлор, хлороводород, аммиак, кислород и т.д., они быстро разрушаются. В этом случае целесообразно использовать стеклянные трубки, соединяемые с прибором «встык» короткими отрезками резиновых и полиэтиленовых трубок.

Другое лабораторное оборудование: для закрепления лабораторных приборов используют стальные штативы, снабженные набором лапок с разным диаметром захвата, а также колец (в них вставляют делительные воронки, кладут асбестовые сетки с чашками для упаривания).

Лаборатория должна быть снабжена устройствами для перемешивания реакционных смесей – это механические и магнитные мешалки, а также устройствами, предназначенные для отгонки и перегонки растворителей из круглодонных одnogорлых колб разной емкости - роторные испарители. Для нагревания смесей используются электроплитки с закрытой спиралью и колбонагреватели. Для определения массы реагентов служат лабораторные весы различной степени точности.

Приемы мытья химической посуды: стеклянные приборы и посуду необходимо мыть сразу после использования, так как со временем осадки и остатки реакционной смеси стареют, и отмыть их весьма трудно. Особенно быстро надо отмывать посуду после работы с растворами щелочей, которые легко разъедают стекло.

Растворители для мытья следует подбирать соответственно типу загрязнений. Вещества кислотного характера отмывают растворами щелочей или соды, а вещества основного характера – разбавленными минеральными кислотами. Если это не является действенным или загрязнители были нейтрального характера, то используют органические растворители: ацетон, спирты, эфиры.

Смолистые остатки обрабатывают водой, затем выдерживают от 30 мин до суток с хромовой смесью; при нагревании на водяной бане процесс ускоряется. После растворения осадка хромовую смесь сливают для повторного использования, посуду моют водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной и сушат. Твердые осадки удаляются специальными щетками (ерши). Их нельзя применять при мытье посуды щелочью, концентрированными кислотами и хромовой смесью, в этих случаях щетка будет испорчена. Мелкую посуду целесообразно сушить в шкафу при температуре 100-110⁰С, а крупную – под струей горячего воздуха.



1.2 Сборка приборов для поведения синтезов

Весьма ответственной операцией при проведении лабораторного эксперимента является сборка установки, предназначенной для проведения реакций, выделения и очистки конечных продуктов.

Перед тем как приступить к сборке прибора, необходимо подготовиться к выполнению этой работы в целом:

- внимательно ознакомиться с методикой синтеза и четко ее знать;
- представлять себе последовательность всех предстоящих манипуляций - от сборки прибора для проведения реакции до взвешивания емкости с очищенным продуктом синтеза;
- отдавать себе отчет в возможных источниках опасности и причинах возникновения опасных ситуаций, представлять себе меры по их предотвращению и быть готовыми немедленно им следовать;
- приготовить всю необходимую посуду и реагенты; убедиться в том, что посуда является чистой и сухой.

Лабораторные приборы для проведения синтезов в основном собираются из отдельных стеклянных шлифованных частей. При получении от лаборанта набора посуды в первую очередь необходимо убедиться в том, что шлифы подходят друг к другу [2].

Шлифы, которые в процессе синтеза будут испытывать серьезные перепады температуры, а также все шлифы в установке, предназначенной для работы под вакуумом, следует смазывать жесткой вакуумной смазкой. Обязательно следует смазывать краны. Если кран или шлиф «заело» необходимо обратиться к лаборанту.

При сборке прибора приходится надевать на стеклянные предметы резиновые трубки. Для снижения трения рекомендуется слегка смочить трубку водой или глицерином. Резиновые шланги одеваются на холодильники перед сборкой прибора - ни в коем случае не одевайте шланги на холодильник, являющийся частью уже собранной конструкции!

Подготовив отдельные части – предметы лабораторной посуды, выбирают подходящий по высоте и весу основания штатив (прибор должен быть устойчивым!) и металлические лапки для крепления частей прибора. Помните, что непосредственный контакт между металлом лопаток и стеклом не допустим – необходимо прокладывать между ними куски резины.

Если реакцию проводят при нагревании и/или перемешивании, на основание штатива ставят плитку или мешалку. Затем, если объем



реакционной смеси превышает 250 мл, или если смесь содержит ядовитое вещество, на мешалку (плитку) или подъемный столик (при механическом перемешивании) ставится алюминиевая баня подходящего диаметра и высоты. Только затем на штанге штатива крепиться первая лапка, причем правый фиксирующий винт регулирует движение лапки вверх-вниз по штанге штатива, а левый – угол поворота и расстояние от лапки до штанги.

Эта лапка удерживает колбу, крепить которую следует зажимами под обрезом шлифа. Далее в шлифы этой колбы вставляются остальные части прибора, при необходимости крепятся лапками от других штативов (например, нисходящий холодильник при отгонке продукта прямо из реакционной смеси крепится только на другом штативе). По окончании сборки прибора пускается вода (не сильно, только для обеспечения охлаждения) и осторожно (при использовании механической мешалки - обязательно придерживая рукой ее вал) включается электропитание. Затем следует осмотреть все шлифованные соединения, убедиться в отсутствии в собранном приборе напряжений, которые могут привести к поломке прибора уже в процессе синтеза.

И только после этого можно помещать в собранный прибор реагенты.

На рис. 9 - 12 изображены некоторые установки для проведения реакций.

1.3 Основные приемы подготовки веществ, выделения и очистки органических соединений

1.3.1 Измельчение и перемешивание

Основными приемами подготовки веществ являются их измельчение, тщательное усреднение. Проводя химические операции, вещество следует максимально измельчить, кроме случаев, когда требуется для опыта вещество в виде отдельных агломератов, так как скорость растворения прямо пропорциональна поверхности растворяемого вещества.



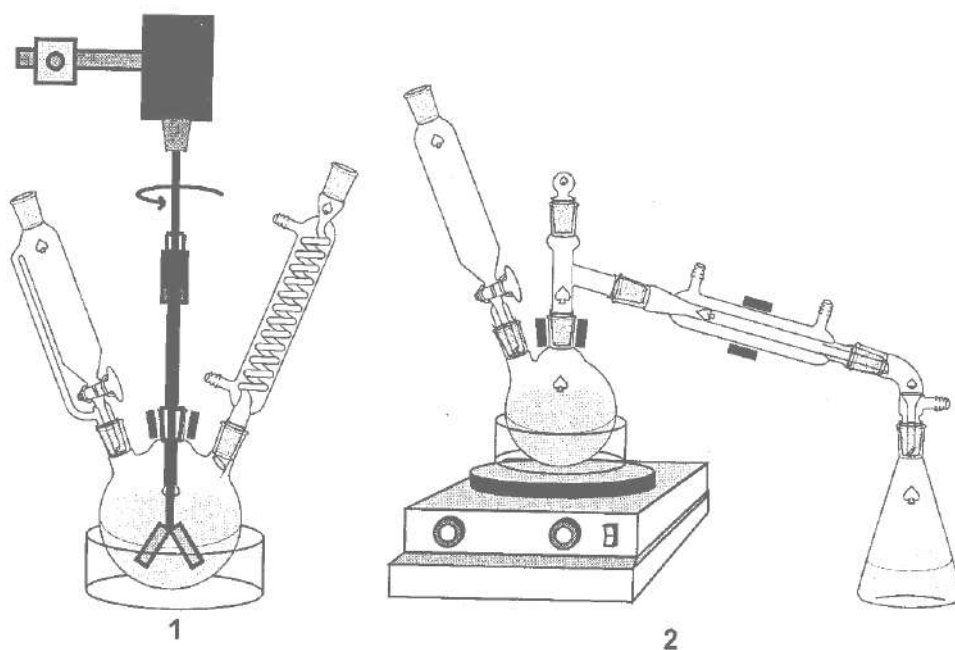


Рис. 9. Приборы для проведения реакций: для синтеза с механическим перемешиванием, возможностью прибавления реагента и кипячения реакционной смеси - 1; для синтеза на магнитной мешалке с возможностью добавления реагента и отгонки продукта - 2.

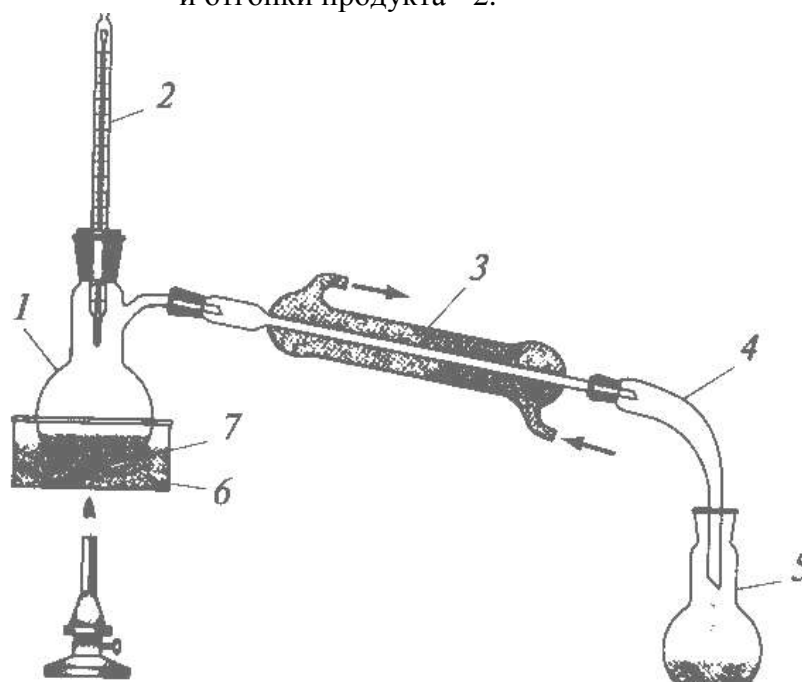


Рис. 10. Прибор для перегонки при атмосферном давлении: колба Вюрца - 1; термометр - 2; холодильник Либиха - 3; аллонж - 4; колба-приемник - 5; баня - 6; кипятильник - 7.



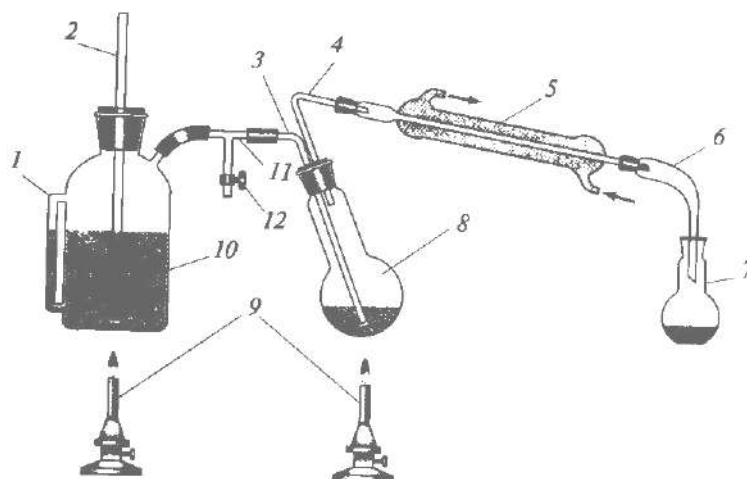


Рис. 11. Прибор для перегонки с водяным паром: водомерная трубка - 1; предохранительная трубка - 2; пароподводящая трубка - 3; паропроводящая трубка - 4; холодильник Либиха - 5; аллонж - 6; колба –приемник - 7; перегонная колба - 8; горелки - 9; паробразователь - 10; тройник - 11; кран - 12.

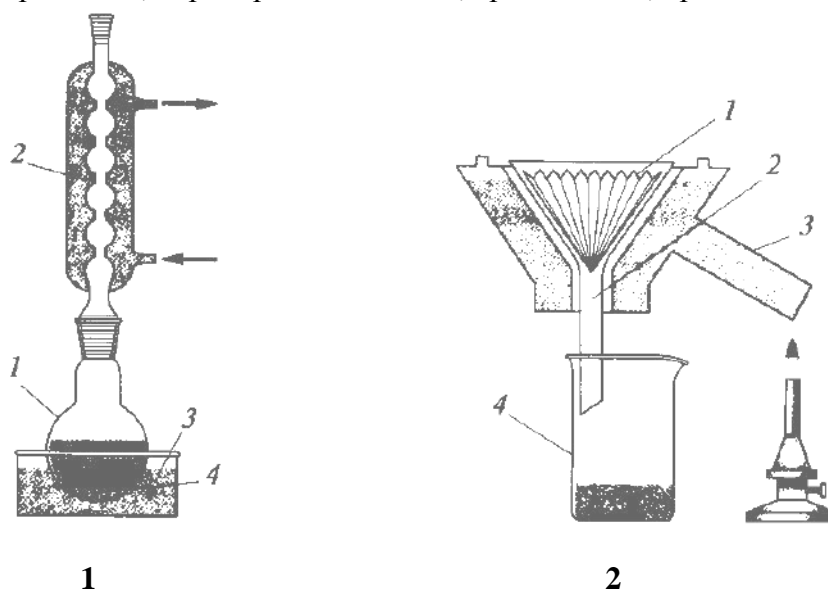


Рис. 12. Прибор для перекристаллизации -1: колба - 1; обратный холодильник - 2; баня - 3; кипятыльник - 4. Прибор для горячего фильтрования -2: фильтр - 1; воронка - 2; обогреваемый кожух - 3; стакан-приемник - 4.

Основными методами измельчения являются дробление, размалывание, растирание, просеивание, их выбирают исходя от механических и химических свойств материала. Самый доступный лабораторный способ – это истирание маленьких проб веществ в



фарфоровой ступке пестиком. Для приготовления аналитических проб используют агатовую ступку.

Если есть опасение, что неизвестное вещество взрывоопасно, необходимо предварительно растереть небольшую пробу с соблюдением предосторожности и убедиться, что взрыва не происходит.

Для измельчения больших количеств веществ, служат мельницы различных конструкций: шаровые, струйные, мельницы центробежного действия.

Перемешивание реакционной смеси требуется в том случае, когда постепенно прибавляемое вещество нужно тотчас же равномерно распределить по всему объему. Особенно необходимо перемешивание, если местное разогревание за счет теплоты реакции может вызвать распад нестойких продуктов или выброс реакционной массы.

В гетерогенных системах перемешивание необходимо для лучшего протекания процесса. Для перемешивания в открытых сосудах пользуются стеклянными мешалками (рис.13). Их укрепляют немного эксцентрично, для того чтобы содержимое не могло вращаться вместе с мешалкой. Мешалки для узкогорлых сосудов подбирают такой формы и размера, чтобы они проходили через узкое горло и вместе с тем обладали достаточной эффективностью. Такие мешалки изготавливают из подвижно скрепленных пластинок, которые при вращении под действием центробежной силы принимают горизонтальное положение. Если реакционная смесь тяжелая, то используют мешалку Хершберга. Ее делают обычно из хромоникелевой проволоки.

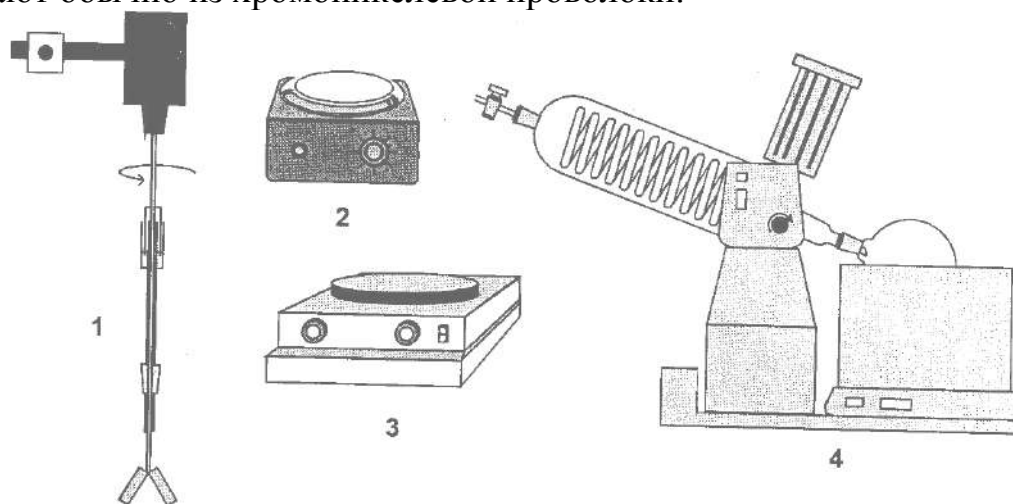


Рис. 13. Типы мешалок: механическая мешалка с валом и крылаткой - 1; магнитные мешалки без нагрева - 2 и с нагреванием - 3; роторный нагреватель в комплекте - 4.



Для предотвращения утечки паров летучих жидкостей или проникновения воздуха или водяных паров используют специальные уплотнения. Простой способ герметизации состоит из уплотнения с помощью куска вакуумного шланга, кроме случаев, когда вещество в колбе может реагировать с резиной. Самой совершенной формой герметизации является затвор, образуемый валом мешалки и точно пришлифованной к нему трубкой.

1.3.2 Нагревание и охлаждение

Нагревание используют для ускорения большинства органических реакций, при выделении и очистке веществ (перегонка, возгонка, растворение, плавление, сушка), при определении физических констант веществ (температура плавления температура кипения). Охлаждение необходимо при проведении некоторых реакций, а также при хранении нестойких веществ.

Часто реакционную смесь кипятят в колбе, снабженной обратным холодильником, при этом температура в процессе остается практически постоянной.

В лаборатории применяют различные нагревательные приборы. Электроплитки с закрытой спиралью предназначены для прямого нагревания круглодонных колб. Непосредственное нагревание стеклянных колб пламенем горелки Тейлора или Бунзена применяют редко, ввиду малой устойчивости стекла к изменениям температур. Запрещается нагревать горючие жидкости на открытом пламене. Кроме того, из-за местных перегревов возможно частичное разложение органических соединений. Для этого обычно пользуются нагревательными банями, где теплопроводящей средой могут быть воздух, вода, органические жидкости, расплавы солей или металлов.

Для получения температуры не выше 100°C применяют водяные бани. Водяные бани нельзя использовать при работе с металлическим калием и натрием!

Для температур $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ используют масляные бани. Их до половины заполняют минеральным маслом. Темные технические масла, получаемые при сухой перегонке угля, устойчивы до 240°C . Парафиновое масло начинает разлагаться при температуре выше 220°C . Особенно внимательно нужно следить за тем, чтобы в такие бани не попадала влага, так как масло начинает пениться и разбрызгиваться. Поэтому обратные холодильники всегда должны иметь около нижнего конца манжету из фильтровальной бумаги. Нагревания выше 150°C



необходимо проводить под тягой, чтобы избежать запахов продуктов разложения масла. Используют также гликолевые и металлические бани (сплав Вуда, Розе).

С целью контроля над температурой в баню помещают термометр. При использовании металлических и парафиновых бань необходимо удалить его до начала твердения расплава.

Для охлаждения до комнатной температуры обычно применяют воду. Если не требуется быстрого охлаждения, достаточно погрузить реакционную колбу в большой сосуд, в который непрерывно поступает холодная вода.

Для охлаждения до 0°C пользуются льдом. Перед использованием лед необходимо сильно измельчить.

При работе с некоторыми водными растворами, где небольшое разбавление допустимо, очень быстрого охлаждения можно достичь, добавляя кусочки льда непосредственно в реакционную смесь. Часто для охлаждения пользуются охлаждающими смесями. При смешивании одной части соли (например, KCl , NaNO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и т.д.) и трех частей мелкого льда получают температуру -5 – -18°C . Смесь пять частей кристаллического хлорида кальция и четырех частей мелкого льда дает охлаждение от -40 до -50°C . Для охлаждения до -80°C берут твердый оксид углерода (IV) («сухой лед»). Однако он плохо проводит теплоту, поэтому применяют смеси его с различными органическими растворителями, например ацетон.

Более низкие температуры можно достичь при испарении низкокипящих жидкостей (жидкого воздуха или жидкого азота) -180°C .

1.3.3 Кристаллизация

Кристаллизация (перекристаллизация) – основной метод очистки и разделения твердых веществ. Метод основан на различной растворимости веществ при разных температурах. Процесс кристаллизации включает в себя: 1) приготовление нагретого насыщенного раствора вещества в подходящем растворителе; 2) фильтрование горячего раствора от не растворившихся примесей; 3) охлаждение раствора, вызывающее кристаллизацию; 4) отделение кристаллов от маточного раствора; 5) сушку кристаллов.

Успех кристаллизации во многом определяется выбором растворителя. Очищаемое вещество должно хорошо растворяться в горячем растворителе и плохо – в холодном. Растворитель не должен взаимодействовать с веществом, растворимость основного вещества



должна резко отличаться от растворимости загрязняющих примесей, растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов. Еще одно правило при выборе растворителя – «подобное растворяется в подобном». Например, высшие спирты растворяются в низших, простые эфиры растворимы в сложных. Подбор растворителя производится по справочным данным или опытным путем, проводя опыты в пробирках с малым количеством вещества. Вещество истирают и 0,1 г помещают в пробирку, добавляют 1 мл растворителя и наблюдают за растворением при нагревании и кристаллизацией при охлаждении. Если вещество растворилось не полностью, то добавляют еще 0,5 мл растворителя. Если и после этого вещество не растворилось, то раствор фильтруют горячим и далее проверяют растворимость осадка, обрабатывая его новыми порциями чистого растворителя. Иногда используют смесь растворителей: эфир-бензол, спирт-вода, спирт-эфир.

При проведении кристаллизации взвешенную массу загрязненного вещества помещают в колбу, снабженную обратным холодильником (рис. 12).

В колбу кладут кусочки пористого фарфора или длинные капилляры, достигающие запаянным концом до середины горлышка колбы. Через обратный холодильник в колбу вливают растворитель, количество которого заведомо недостаточно для полного растворения вещества. Необходимо поддерживать интенсивное кипение растворителя, способствующее хорошему контакту твердого вещества с горячей жидкостью. Если вещество плохо растворяется, то можно добавить еще немного растворителя; во избежание выбросов перед добавлением новой порции растворителя реакционную массу следует немного остудить. Если же вещество в основном растворяется в малом количестве растворителя, а небольшие остатки вещества упорно не растворяются из-за большого размера зерен, их целесообразнее отфильтровать, а не добавлять растворитель. Некоторые вещества растворяются медленно, поэтому приходится ждать достаточное время, прежде чем добавлять новые порции растворителя.

Иногда твердый неочищенный продукт содержит окрашенные загрязнения или примеси продуктов полимеризации. Эти примеси трудно отделяются кристаллизацией. В этих случаях при растворении вещества добавляют 2-5% по массе активированного угля. Уголь можно помещать только в холодный раствор, в противном случае может произойти бурное вскипание раствора. Горячий насыщенный раствор быстро фильтруют, чтобы во время фильтрования не выпали



кристаллы. Для этого используют специальные воронки с паровым или электрическим обогревом.

Для образования крупных кристаллов раствор охлаждают медленно. Для более полного выделения кристаллов сосуд помещают в холодильный шкаф или охлаждающую смесь.

Очень часто органические вещества образуют пересыщенные растворы, поэтому для начала кристаллизации в раствор целесообразно внести «затравку» - кристаллик того же самого или изоморфного ему вещества. Кристаллизацию можно ускорить трением стеклянной палочки о стенку сосуда. Процесс кристаллизации органических веществ может колебаться во времени (от нескольких минут до нескольких суток), поэтому никогда не надо преждевременно выливать маточный раствор.

Выделившееся вещество отфильтровывают от маточного раствора обычно под вакуумом на воронке Бюхнера (рис. 14). После отделения кристаллов проводят их сушку.

Органические соединения легко образуют переохлажденные расплавы. Так вещества с низкой температурой плавления часто выделяются из растворов в виде «масла», которое затвердевает только при продолжительном охлаждении. В этом случае раствор разбавляют чистым растворителем, нагревают до растворения масла и очень медленно охлаждают.

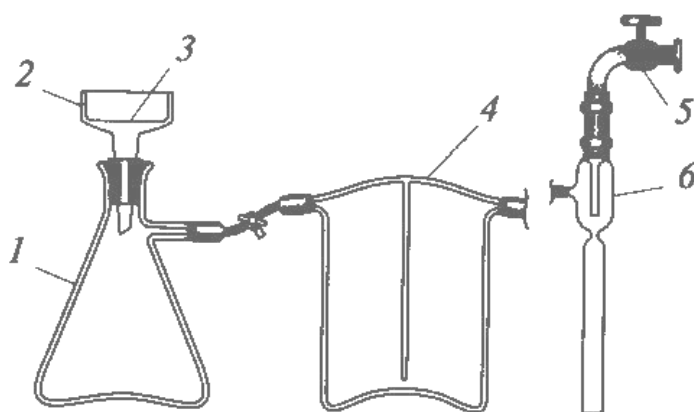


Рис. 14. Устройство для фильтрации под вакуумом: колба Бунзена - 1; воронка Бюхнера - 2; бумажный фильтр - 3; предохранительная склянка - 4; водоструйный насос - 5; водопроводный кран - 6.

При отгонке растворителя твердые органические вещества часто тоже выделяются в виде «масла» при температуре ниже их температуры плавления. Чаще всего кристаллизация затруднена из-за небольших примесей. В этом случае следует растереть расплав с растворителем, в



котором данное вещество плохо растворимо. Если кристаллизация не удастся, то вещество следует очистить другим способом (возгонкой, хроматографией).

1.3.4 Упаривание и сушка

Упариванием называется отделение растворителя (частичное или полное) от растворенного вещества путем перегонки. В результате увеличивается концентрация раствора, если летучесть растворителя не окажется близкой к летучести растворенного вещества. Чем больше разница в летучести, тем меньше потери растворенного вещества при упаривании.

Процесс упаривания может происходить при нормальном давлении и под вакуумом. В случае водных растворов нелетучих веществ упаривание ведут при кипячении в чашке или стакане. Удаление паров воды можно ускорить, пропуская ток подогретого воздуха над поверхностью жидкости или отсасывая пары. Для небольших количеств растворов, удобно удалять растворитель, поглощая его пары адсорбентом, наиболее распространенные поглотители: для паров воды – H_2SO_4 (конц.), гидроксид калия, P_2O_5 , силикагель, перхлорат магния; для паров эфира, спирта – силикагель, H_2SO_4 (конц.), парафин; для паров бензина, бензола, хлороформа – парафин, силикагель; для паров летучих оснований - H_2SO_4 (конц.); для паров летучих кислот – гидроксиды калия и натрия, Na_2CO_3 .

Упаривание в вакууме протекает при более низкой температуре, чем при нормальном давлении, скорость упаривания выше, снижается вероятность загрязнения пылью и влагой из воздуха. Однако увеличивается опасность улетучивания нужного вещества.

Скорость упаривания водных растворов в вакууме водоструйного насоса из колбы вместимостью 1 л составляет около 500 мл/ч.

Осушение, т.е. удаление следов влаги или органического растворителя можно производить физическими методами, обычно используемыми для разделения и очистки органических веществ (вымораживание, экстракция, высаливание, фракционная и азеотропная перегонка, выпаривание, сублимация), а также с помощью осушающих реагентов, которые удаляют влагу вследствие адсорбции, образования гидратов или химической реакции с водой. Выбирая способ осушения, следует учитывать агрегатное состояние вещества и его химические свойства, количество воды (или растворителя) и требуемую степень осушения.



При осушении газов и жидкостей реагенты находятся в непосредственном контакте с осушаемым веществом. При осушении твердых веществ осушитель помещают вместе с веществом в закрытый сосуд (эксикатор). 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.

Осушающие вещества должны обладать достаточно высокой осушающей эффективностью и осушающей емкостью. Под *эффективностью* осушителя понимают достижимую при его использовании степень высушивания данного вещества. Емкость определяется количеством влаги, связываемой единицей массы осушителя.

Необходимо также, чтобы осушитель был достаточно устойчив и инертен по отношению к осушаемому веществу, действовал достаточно быстро и имел удобную для избранного способа сушки форму.

Осушение газов производят в колонках (рис. 15) с помощью хлорида кальция, гидроксидов калия или натрия и т.д.

Чтобы предотвратить унос частиц осушителя током газа, в местах входа и выхода газа помещают тампоны стеклянной ваты. Для осушения газов жидкими реагентами, например, серной кислотой, используют различные типы промывных сосудов (рис.16). Наиболее тщательно газы удастся осушить в промывных склянках со стеклянной пористой пластиной.

Высокой степени высушивания газов можно достичь, охлаждая их до низкой температуры. Газ пропускают через трубку, погруженную почти до дна вымораживающего сосуда.

Сосуд охлаждают смесью твердого оксида углерода с ацетоном или жидким азотом. Метод вымораживания незаменим в случае, когда осушитель может загрязнить газ или реагировать с ним.

Условием успешного высушивания перегонкой на колонке является большая разница температур кипения осушаемой жидкости и воды (для жидкостей, не образующих с водой азеотропных смесей).

Часто органические жидкости образуют с водой двойные или тройные азеотропные смеси с температурой кипения более низкой, чем

температуры кипения отдельных компонентов. Так удастся обезводить этиловый спирт, отгоняя воду с бензолом.

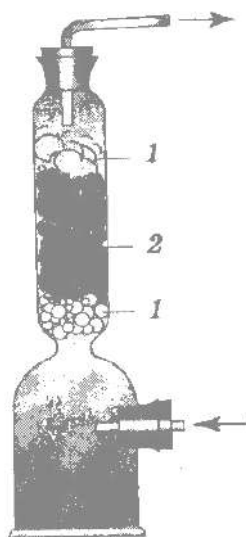


Рис. 15. Колонка с осушающим веществом: стеклянная вата -1; адсорбент -2.

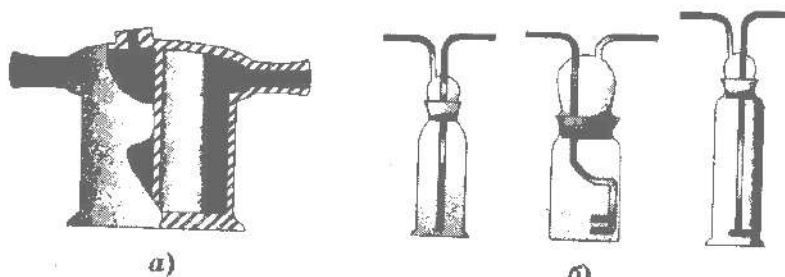


Рис. 16. Промывалки Дрекслея - (а) и с пористыми пластинами - (б)

В сочетании с азеотропной перегонкой используют экстракцию. Для этого к органической жидкости, содержащей воду, прибавляют такой объем несмешивающегося с водой растворителя, чтобы отделился водный слой. После этого остаток воды из органического слоя удаляют азеотропной перегонкой.

Некоторые органические вещества, содержащие воду, можно высушить добавляя электролит, не растворяющийся в органическом растворителе, но растворяющийся в воде. При этом отслаивается органическая фаза, которую отделяют декантацией. Эффективность метода невелика.

Чаще всего органические жидкости осушают в условиях их непосредственного контакта с осушающим агентом. Осушители,



образующие с водой концентрированные растворы, например хлорид кальция, поташ, гидроксид натрия прибавляют к веществу частями, а образующийся раствор реагента в воде отделяют в делительной воронке. Слишком большое количество осушителя вызывает потерю вещества. Осушающие агенты должны быть инертны к осушаемому веществу, не должны в нем растворяться и должны иметь, возможно, большую осушающую эффективность.

Выбор метода сушки твердых веществ зависит от природы вещества и растворителя:

- сушка непосредственно на фильтре при включенном водоструйном насосе – применяется для сушки стабильных негигроскопичных веществ после промывки летучим растворителем.

- сушка на воздухе, для этого продукт переносят на фильтровальную бумагу, прикрывают сверху другим листом и оставляют на длительное время. Вещество должно быть стабильно, негигроскопично.

- использование сушильных шкафов (для термически устойчивых соединений), выставив температуру на 20-30⁰С ниже точки плавления.

- использование вакуумных установок – данный метод эффективен при сушке небольших количеств веществ и дает наилучшие результаты.

- использование обыкновенных и вакуум-эксикаторов (рис.17).

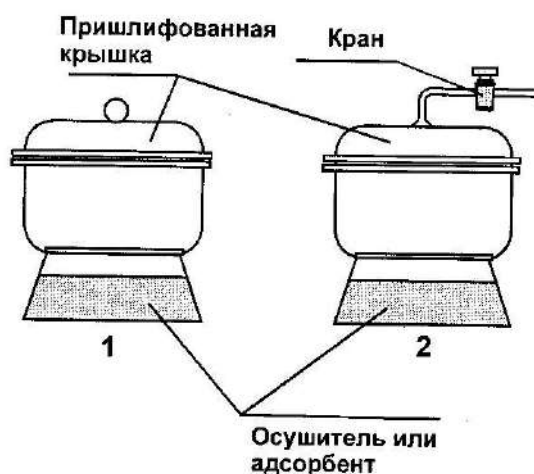


Рис. 17. Эксикаторы: обыкновенный - 1; вакуумный - 2.

Последние имеют стеклянный отвод с краном, через который сосуд может быть вакуумирован.

На дно эксикатора помещают осушающий агент. Чаще всего в этом качестве применяют хлорид кальция, фосфорный ангидрид (удаление воды, спиртов), натронную известь и щелочи (удаление воды,



паров кислот). Для удаления углеводов в качестве осушающего агента применяют парафин.

1.3.5 Фильтрация

Для отделения частиц твердого вещества от жидкости можно использовать метод декантации – сливание жидкости с осадка. Однако при этом не достигается полное разделение. Если необходимо получить чистое твердое вещество, проводят фильтрацию или центрифугирование.

Обычную фильтрацию используют в случаях горячих концентрированных растворов кристаллических веществ или растворов кристаллических веществ в летучих растворителях. Помимо фильтровальной бумаги в качестве фильтрующего материала используют некоторые волокнистые массы. Так, летучие органические жидкости, которые на большой поверхности складчатого фильтра сильно испаряются и увлажняются, целесообразно фильтровать через вату, стеклянную вату, асбест.

Такие агрессивные жидкости, как сильнощелочные растворы и растворы фтороводородной кислоты, можно фильтровать через слой порошкообразного полиэтилена в полиэтиленовой воронке. Полиэтиленовый порошок смешивают с хлоридом натрия в соотношении по массе 1:4. Полученную смесь помещают между двумя чашками Петри так, чтобы образовался слой толщиной 1–2 мм, и в таком виде выдерживают в сушильном шкафу при 130–150⁰С. После охлаждения спекшуюся массу промывают теплой водой для удаления хлорида натрия. Получается пористая пластина.

Большая воронка и большой фильтр удобны для быстрого фильтрации, но в этом случае возникают большие потери вещества, которое остается на фильтрующем материале и на стенках воронки. Небольшая воронка и фильтр дают меньшие потери вещества, но не подходят для больших объемов.

Скорость фильтрации прямо пропорциональна разности давления по обе стороны фильтра. Поэтому в технике часто используют фильтрацию под давлением. Эта разность может быть увеличена также снижением давления в колбе-приемнике (отсасывание).

Чтобы фильтр достаточно плотно прилегал к воронке, его смачивают растворителем, из которого кристаллизуют и прижимают к перегородке.



Успешное фильтрование зависит от правильного выбора типа и размера аппаратуры. Если необходимо собирать отфильтрованное твердое вещество, как, например, при кристаллизации, то размер фильтра выбирают исходя из количества твердого вещества, а не из количества жидкости. Фильтруя, надо равномерно доливать жидкость на фильтр, чтобы осадок постоянно находился под слоем жидкости. В противном случае в слое осадка образуются трещины, и дальнейшее фильтрование протекает неравномерно. После отсасывания жидкости осадок отжимают на фильтре стеклянной пробкой.

Обычный способ фильтрования нельзя использовать в том случае, когда фильтруемая смесь или некоторые ее компоненты не выдерживают контакта с воздухом. Это относится к веществам, которые окисляются кислородом воздуха, а также к гигроскопичным веществам, поглощающим влагу из воздуха, и некоторым основаниям, реагирующим с двуокисью углерода из воздуха. В этих случаях следует фильтровать в атмосфере инертного газа.

1.3.6 Экстракция

Экстракция – это извлечение вещества из смеси растворителем. Экстракцию применяют для концентрирования и очистки одного вещества либо для разделения и очистки всех компонентов данной смеси. Простейший вид экстракции заключается во встряхивании раствора, взвеси или эмульсии с другим растворителем, не смешивающимся с первым. В зависимости от особенностей проведения процесса различают следующие его разновидности:

- *мацерация* - твердое вещество экстрагируют многократно отдельными порциями растворителя при комнатной температуре;
- *дигерирование* - твердое вещество экстрагируют отдельными порциями растворителя при комнатной температуре;
- *перколяция* - твердое вещество экстрагируют протекающим растворителем при комнатной температуре;
- *перфорация* - вещество экстрагируют из раствора непрерывно циркулирующим растворителем; при использовании противотока процесс носит название противоточной перфорации;
- *противоточное распределение* - вещество экстрагируют противоточным методом с перераспределением его между двумя жидкими фазами [3].

Эффективность экстрагирования твердого вещества жидкостью определяется, прежде всего, растворимостью и скоростью перехода 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 или при помощи противотока.

Мацерация – это процесс, при котором измельченное твердое вещество размешивают с растворителем и затем фильтруют или декантируют. Для более полного извлечения операцию повторяют несколько раз, используя небольшие порции свежего растворителя.

Перколяцию проводят в специальных приборах (рис. 18). Он представляет собой воронку, снабженную краном для регулирования скорости потока. Перед заполнением в суженную часть перколятора помещают комочек ваты или 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 остается постоянным.

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.

Целесообразнее всего использовать автоматически работающие приборы (например, экстрактор Сокслета, рис.18), в которых применено сифонное сливное устройство и регенерирование растворителя. Непрерывные экстракторы позволяют проводить длительную экстракцию со сравнительно небольшим объемом растворителя. Экстрагируемый материал помещают или непосредственно в экстракционный сосуд, или в специальный патрон из фильтровальной бумаги. Пары растворителя из перегонной колбы конденсируются в холодильнике, и растворитель капает на материал в патроне. Когда экстракционный сосуд наполняется до сгиба сливной трубки, экстракт сбрасывается по сифону в перегонную колбу, и весь процесс повторяется.

Распределение растворенного вещества между жидкими фазами определяется законом распределения *Нернста*: отношение равновесных концентраций вещества, которое растворено в двух несмешивающихся и равных по объему жидких фазах, при определенной температуре –



величина постоянная, называемая коэффициентом распределения ($c_A:c_B = K$).

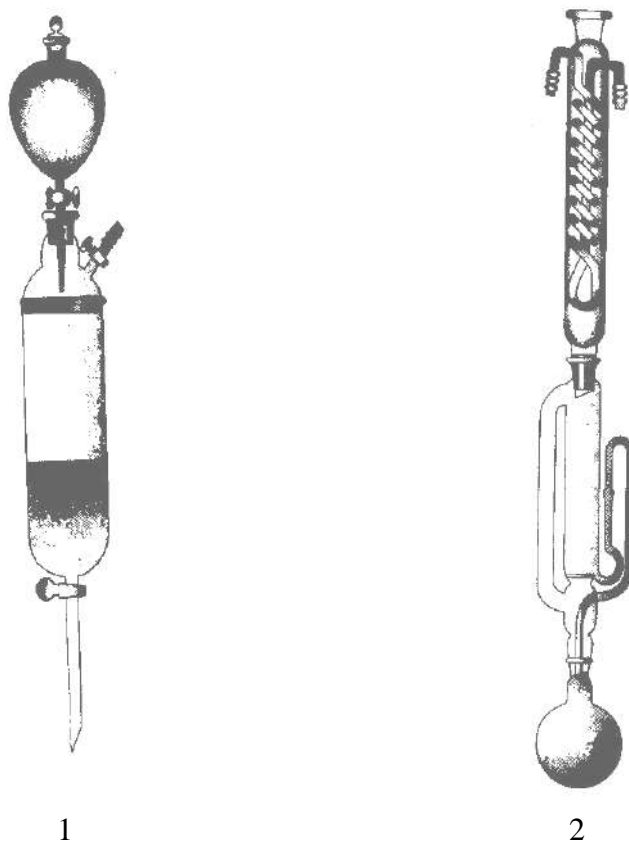


Рис. 18. Приборы для экстракции: перколятор - 1; экстрактор Сокслета - 2.

Растворитель, применимый для экстракции, должен лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого это вещество экстрагируется. Экстракция вещества легко осуществима в том случае, когда коэффициент распределения значительно отличается от 1. Два вещества с коэффициентами распределения K_1 и K_2 в идеальном случае распределяются между жидкими фазами независимо друг от друга. Если разность в их коэффициентах достаточно велика, то их можно разделить простой экстракцией. Трудность разделения определяется величиной β – фактором разделения: $\beta = K_1:K_2 \geq 1$ (большой коэффициент распределения делят на меньший). Оба вещества можно удовлетворительно разделить простой экстракцией только в случае, если $\beta > 100$. Для разделения смесей с $\beta \leq 100$ следует применять методы дробной экстракции.

При выборе экстрагента необходимо учитывать следующие факторы:



1. Взаимная растворимость фаз. Наиболее эффективны те растворители, которые ограничено растворимы друг в друге (например, бензол-вода, хлороформ-вода и т.д.).

2. 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, карбоксильной, сульфогруппой) обычно хорошо растворимы в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью.

3. Устойчивость вещества в растворе.

4. Чистота и устойчивость растворителя.

5. Достаточно различие плотности обеих фаз (на 0,1-0,2). От этого в значительной степени зависит скорость расслаивания фаз.

6. Склонность к образованию эмульсий. При образовании эмульсии ее можно разрушить при добавлении противовспенивающих средств (спирт, ацетон, бензол), насыщая поваренной солью или фильтруя раствор.

7. Простота в обращении и безопасность. Следует помнить, что некоторые растворители – легко воспламеняющиеся жидкости.

8. Легкость удаления растворителя из экстракта.

Процесс экстрагирования происходит следующим образом: водный раствор (реже суспензию) смешивают в делительной воронке с экстрагирующим растворителем ($1/5$ - $1/3$ объема раствора). Делительную воронку заполняют не больше чем на $2/3$ объема, закрывают пробкой и взбалтывают смесь. Периодически осторожно открывают кран (во избежание выброса раствора кран должен быть направлен вверх) чтобы выпустить образующиеся пары. После отстаивания разделяют образовавшиеся два слоя. Нижний слой сливают через кран делительной воронки, не забывая открыть пробку, а верхний всегда выливают через верхнее отверстие [3].

При однократной экстракции в экстракт переходит лишь определенное количество вещества. Оно зависит от объема экстрагирующего растворителя и концентрации экстрагируемого вещества в растворе. Поэтому вещества, даже плохо растворимые в воде, экстрагируют двумя – четырьмя небольшими порциями растворителя. Чтобы определить закончена ли экстракция, немного последней порции экстракта высушивают, испаряют растворитель на часовом стекле и наблюдают, остается ли при этом экстрагируемое



вещество. Окончание экстракции окрашенных веществ обычно определяют по прекращению окрашивания экстрагирующего растворителя.

Полученный экстракт очищают от посторонних веществ (чаще всего кислот и оснований), увлеченных с растворителем при экстракции. Для этого экстракт промывают: встряхивают несколько раз с разбавленным водным раствором щелочи либо кислоты и несколько раз промывают водой. После этого экстракт высушивают подходящими осушителями.

1.3.7 Возгонка

Возгонкой называют процесс, при котором кристаллическое вещество, нагретое до температуры ниже его температуры плавления, переходит в парообразное состояние, минуя жидкое, а затем оседает на холодной поверхности в виде кристаллов. Возгонка – это способ очистки веществ в тех случаях, когда примеси обладают иной летучестью, чем само вещество, и заменяет длительную и трудоемкую кристаллизацию. Очищенное таким образом вещество свободно от примесей, поэтому возгонку часто используют в качестве конечной операции при получении образцов для анализа. Этот метод особенно удобен для очистки веществ, образующих сольваты или гидраты.

Простейшее устройство для возгонки при атмосферном давлении – низкий стакан без носика с тонким слоем предназначенного для сублимации вещества на дне (рис.19). Стакан закрывают круглодонной колбой, через которую протекает вода. При высоких температурах возгонки вода в колбе может быть и не проточной. В процессе возгонки нагреть вещество нужно очень медленно, обычно на бане. Небольшое перегревание может способствовать быстрому термическому разложению сублимирующего вещества. Этой опасности можно избежать, проводя возгонку в вакууме. К возгонке в вакууме прибегают также и в тех случаях, когда возгоняемые вещества мало летучи.

1.3.8 Перегонка

Перегонку чаще всего применяют при очистке веществ или при разделении смесей с различной температурой кипения. При перегонке чистого вещества температура кипения постоянна (состав жидкости и пара одинаков). Это используется для характеристики вещества (определения температуры кипения) и для контроля над его чистотой.



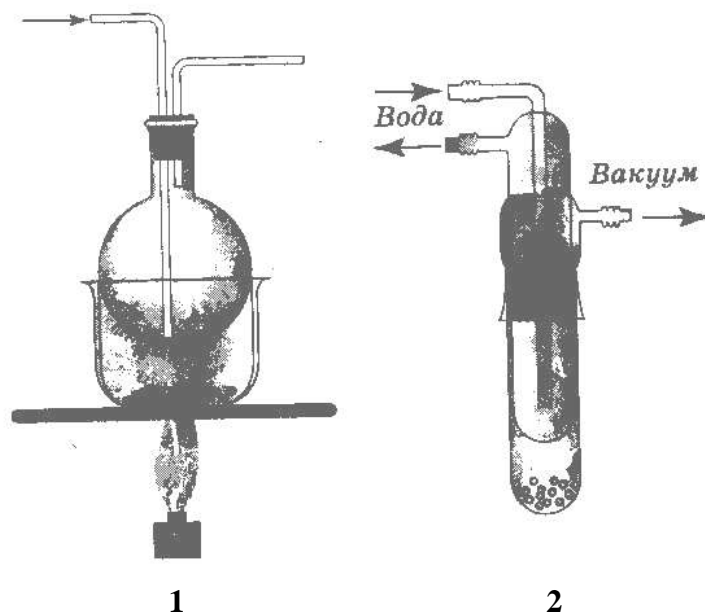


Рис. 19. Приборы для возгонки: при атмосферном давлении - 1, под вакуумом - 2.

При простой перегонке полного разделения удастся достичь только в том случае, когда примесь нелетучая или разница в температурах кипения разделяемых компонентов достаточно велика (не менее 80°C). Для разделения компонентов смеси с меньшей разницей в температурах кипения применяют фракционную перегонку. Рекомбинацией фракций и повторной перегонкой можно достичь большего эффекта. Фракции отбирают по температуре кипения дистиллята, которая в течение процесса увеличивается. Более эффективный способ разделения - ректификация – процесс происходит в колонке, при этом достигается полный контакт потока паров вещества с жидкостью, жидкость возвращается обратно в перегонную колбу, а дистиллят обогащается наиболее летучим компонентом смеси.

Вещества, которые во время кипения при атмосферном давлении частично или полностью разлагаются, перегоняются при пониженном давлении. Одним из вариантов перегонки в вакууме является молекулярная перегонка. Ее применяют для очистки или выделения веществ с очень низкой упругостью паров.

Перегонку можно использовать и при очистке твердых веществ с низкой температурой плавления и сжижения газов.

Поведение смесей жидкости при перегонке зависит от взаимной растворимости. Различают три случая:

- 1) Жидкости взаимно нерастворимы (перегонка с водяным паром);



2) Жидкости ограничено растворимы друг в друге и при определенном соотношении образуют 2 фазы; образование двух фаз особенно не желательно при фракционной перегонке; до тех пор, пока перегоняемые смеси состоят из двух фаз, их поведение аналогично поведению системы двух взаимно несмешивающихся жидкостей;

3) Жидкости смешиваются в любом соотношении; состав паров такой смеси зависит от взаимодействия молекул отдельных компонентов.

Если смесь содержит химически родственные вещества, то их молекулы взаимодействуют друг с другом так же, как молекулы чистых компонентов. Такие растворы называются *идеальными*. Величина упругости паров каждого компонента определяется молярной концентрацией его в растворе. Эта зависимость выражается законом *Рауля*:

$$p_1 = p_1' \cdot c_1; \quad p_2 = p_2' \cdot c_2 \text{ и т.д.} \quad (1)$$

где: p_1, p_2 – парциальные давления рассматриваемых компонентов; p_1', p_2' – давление насыщенных паров этих веществ, c_1, c_2 – их молярные концентрации.

Основным фактором, определяющим возможность разделения смеси двух веществ, является так относительная летучесть α :

$$\alpha = p_1' / p_2' \quad (2)$$

т.е. отношение упругости паров компонентов при температуре перегонки. Это отношение представляет собой коэффициент, показывающий степень обогащения газовой фазы более летучим компонентом.

На практике чаще всего приходится иметь дело с растворами веществ, не являющихся химически близкими друг к другу. Поведение таких смесей отличается от поведения идеальных растворов, и для них закон Рауля не действителен. Относительную летучесть этих смесей можно вычислить из соотношения:

$$c'/1-c = \alpha (c/1-c) \quad (3)$$

где: c – молярная концентрация низкокипящего компонента в растворе; c' – молярная концентрация этого же вещества в парах (обе величины находятся опытным путем).

Уравнение (3) объясняет зависимость между относительной концентрацией легкокипящего компонента в парах жидкости. Можно заметить, что состав пара и жидкости различен только при $\alpha > 1$. И только в этом случае можно разделить компоненты перегонкой. Обогащение паров легколетучим компонентом, с другой стороны, тем больше, чем больше α , т.е. чем больше различаются упругости паров



чистых компонентов. Рассматривая возможность разделения вещества перегонкой, можно использовать графические методы. Зависимость состава пара бинарной системы от ее состава часто изображают в виде кривых, приведенных на рис. 20.



Рис. 20. Состав жидкости и пара в бинарной смеси: идеальный раствор - 1; неидеальный раствор - 2; раствор, сильно отличающийся от идеального и образующий азеотропную смесь - 3.

Кривые равновесных состояний, приведенные на рис. 20 можно построить на основе уравнения (3). Кривые такого типа применяют для графического расчета числа тарелок колонки для перегонки.

Кривая равновесных состояний каждой бинарной системы имеет характерную форму. Чем больше отличаются друг от друга температуры кипения компонентов, т.е. чем больше α , тем более выпуклую форму имеет кривая, и наоборот, при низких значениях α кривая по виду приближается к прямой [3].

Некоторые растворы, отличающиеся от идеальных, характеризуются кривыми особого вида. Такими растворами являются бинарные системы, которые при определенном молекулярном соотношении имеют максимум и минимум упругости паров. В первом случае при перегонке отгоняется сначала смесь постоянного состава (при данном давлении) – азеотропная смесь, а затем тот компонент, который находился в первоначальной смеси в избытке. Во втором случае, сначала отгоняется тот компонент, который по отношению к составу азеотропа присутствует в избытке, а азеотропная смесь ведет себя как высококипящий компонент.

Если азеотропная смесь образуется кривая равновесных состояний пересекает диагональ (рис.20, кривая 3); точка пересечения отвечает составу азеотропной смеси (в этой точке $c = c'$). Образование

azeотропной смеси тем вероятнее, чем ближе друг к другу температуры кипения рассматриваемых веществ и чем больше различие в их полярности. Как правило, возникновение азеотропной смеси мешает перегонке, препятствуя разделению веществ. Иногда, изменяя давление системы можно избежать возникновения азеотропной системы.

1.3.8.1 Зависимость температуры кипения вещества от давления

Давление паров жидкости сильно увеличивается с увеличением температуры. Когда оно становится равным общему давлению газов над жидкостью, начинается кипение. Как правило, при этих условиях температура жидкости больше не повышается. С усилением нагревания кипящей жидкости повышается скорость парообразования.

Температурой кипения называется температура, при которой давление пара жидкости в каждой точке над ее поверхностью равно внешнему давлению. Внешнее давление над жидкостью оказывают атмосферный воздух, другие газы, пары и т.д. Температура кипения при 760 мм рт.ст. называется нормальной температурой кипения. Чем ниже внешнее давление, тем ниже температура кипения.

Зависимость давления паров от температуры приближенно описывается уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

$$d \ln p / dT = \Delta vH / RT^2 \quad (4)$$

$$\text{или, после интегрирования: } \ln p = - (\Delta vH / RT) + C \quad (5)$$

где: p – давление паров, ΔvH – молярная энтальпия испарения; T – температура (К); R – газовая универсальная.

Уравнение справедливо для идеальных газов, кроме того, ΔvH не должно меняться с температурой. В графическом представлении зависимость логарифма давления паров от обратной температуры представляют собой прямую. Наклон прямой определяется величиной ΔvH . Если эта величина известна, зависимость температуры кипения от давления можно рассчитать.

Если известна температура кипения при определенном давлении, ее величину при другом давлении можно рассчитать или приблизительно определить с помощью соответствующей номограммы (рис. 21).



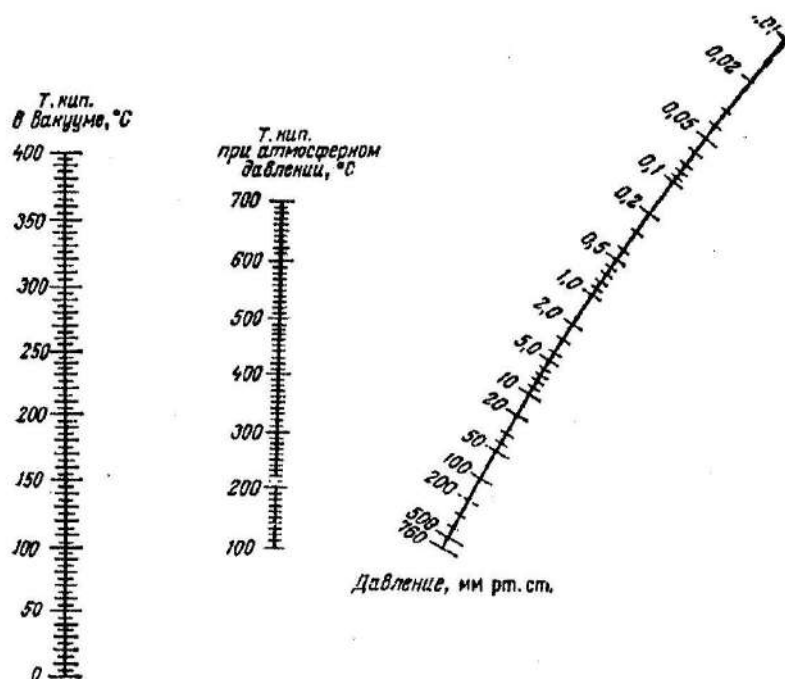


Рис. 21. Номограмма для пересчета температуры кипения при различном давлении

Определяя температуру кипения, необходимо знать давление, при котором она определялась.

Влияние загрязнителей на температуру кипения зависит от характера примесей. Легколетучие вещества понижают температуру кипения, а примесь с той же самой температурой кипения, что и основное вещество, не изменяет температуру кипения. Незначительные примеси оказывают на температуру кипения гораздо меньше влияние, чем на температуру плавления, т.е. температура кипения не имеет такого значения в качестве критерия чистоты вещества, какое имеет температура плавления.

Перегонка при атмосферном давлении. Применяется для жидкостей, кипящих в интервале температур 40-150⁰С, так при низких температурах возникают определенные затруднения с обеспечением полноты конденсации паров, а выше 150⁰С многие соединения заметно разлагаются.

Высококипящие жидкости перегоняют при уменьшенном давлении – в вакууме, создаваемым водоструйным (8-15 мм рт.ст.) или ротационным масляным (1-0,01 мм рт.ст) насосом.

Прибор для перегонки при обычном давлении изображен на рис. 22.

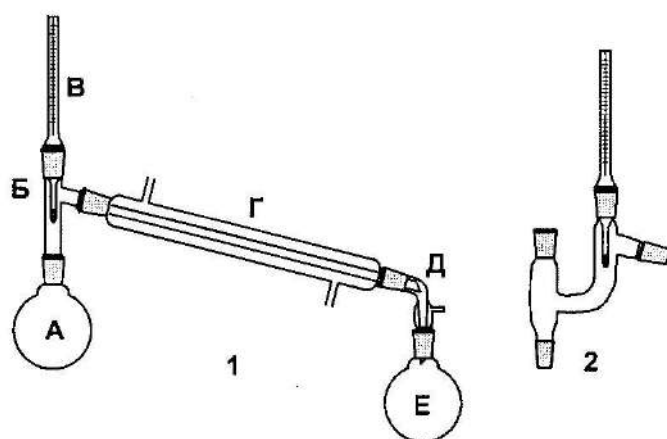


Рис. 22. 1. Прибор для перегонки: А – круглодонная колба с веществом; Б – насадка Вюрца; В – термометр; Г – прямой холодильник; Д – аллонж; Е – приемник.
2. Насадка Клайзена с термометром.

Он состоит из круглодонной колбы, насадки Вюрца или Клайзена с термометром, прямого холодильника, аллонжа и приемника. В качестве приемника допускается использование плоскодонных колб. Нагревание осуществляют с помощью нагревательной бани или горелки (для высококипящих соединений). Перед перегонкой для обеспечения равномерного кипения в жидкости помещают стеклянные капилляры или несколько кусочков пористого фарфора. Следует обращать внимание на то, чтобы шарик термометра полностью омывался парами, т.е. находится несколько ниже отводной трубки насадки.

Количество жидкости в перегонной колбе не должно превышать половины общего объема колбы. Перегонную колбу нагревают так, чтобы перегонка проходила постепенно. Только в этом случае по показанию термометра можно судить о температуре кипения отгоняемой фракции. Скорость перегонки выбирают такую, чтобы в секунду стекало не больше 1-2 капель дистиллята. При слишком интенсивной перегонке в колбе создается повышенное давление, и измеряемая температура не соответствует температуре кипения данной фракции при атмосферном давлении. При перегонке чистого вещества температура кипения в течение всего процесса остается постоянной, и только к концу перегонки, когда пары несколько перегреваются, она возрастает на 1-2⁰С. Заметное повышение температуры в процессе перегонки свидетельствует о том, что отгоняется смесь веществ.

Фракционная перегонка (дробная). Чтобы простой перегонкой смеси двух веществ получить более или менее чистое вещество, отгоняемый дистиллят разделяют по температурам кипения на несколько фракций, чаще всего три: головную, среднюю и остаток.

Головную фракцию вновь перегоняют; при этом новая головная фракция обогащается низкокипящим компонентом. Остаток после второй перегонки первой головной фракции смешивают со средней фракции от первой перегонки и продолжают разгонку. Снова отбирают три фракции по температуре кипения. Остаток после этой перегонки обогащен высококипящим компонентом и по составу соответствует остатку от первой перегонки. Поэтому обе фракции соединяют вместе и снова разгоняют. Повторяя такие операции несколько раз, получают головную и остаточную фракции, кипящие при постоянной температуре, т.е. практически чистые вещества. Средняя фракция уменьшается с каждой перегонкой и обогащается компонентами с промежуточной температурой кипения, если они меняются. Такая перегонка трудоемка, связана с большими потерями и позволяет разделять смеси веществ лишь с достаточной разницей в температуре кипения. Для разделения смеси жидкостей чаще всего используют дефлегматоры.

Перегонка в вакууме. В вакууме температура кипения вещества ниже, чем при атмосферном давлении. Значение вакуумной перегонки, прежде всего в том, что снижение температуры кипения позволяет перегнать без разложения такие вещества, которые в условиях атмосферного давления разлагаются при температуре кипения. Например, вещества, кипящие с разложением при 350°C и 760 мм.рт.ст., можно перегнать без разложения приблизительно при $160\text{--}210^{\circ}\text{C}$ и 10 мм.рт.ст., при $10\text{--}130^{\circ}\text{C}$ и 0,01 мм.рт.ст., при $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$ и 0,0001 мм.рт.ст. В некоторых случаях снижение давления при перегонке сопровождается увеличением относительной летучести и тем самым улучшением разделения веществ. Перегонкой в вакууме иногда удается предотвратить образование азеотропных смесей.

При перегонке в вакууме используют аналогичные приборы – только вместо круглодонной колбы с насадкой предпочтительнее использовать колбу Клайзена или Фаворского. В прямое горло вставляют тонкооттянутый капилляр, в боковое горло – термометр, шарик которого должен находиться чуть-чуть ниже отводной трубки. Боковое горло колбы Клайзена препятствует перебрасыванию перегоняемой жидкости в приемник. Для предупреждения перегрева при вакуумной перегонке чаще всего применяют капилляры, почти касающиеся дна колбы. Эти капилляры пропускают в вакууме постепенный поток мелких пузырьков воздуха или инертного газа, чем обеспечивается непрерывное перемешивание перегоняемой жидкости и равномерность кипения.



Чтобы отбирать фракции, не отключая вакуума и не прерывая работы колонки, пользуются различными устройствами, например «пауком» - модификация аллонжа, позволяющая поворотом сменить приемник, в который собирают дистиллят. При вакуумной перегонке категорически запрещается использовать в качестве приемников плоскодонные колбы. Рекомендуемый объем колбы - вдвое больше объема перегоняемой жидкости.

Для измерения давления при вакуумной перегонке обычно используют ртутные манометры. Эти приборы изготовлены из стекла, и при неправильном обращении могут быть легко разбиты, что приведет к разливу ртути.

При вакуумной перегонке необходимо соблюдать следующие правила:

- перед перегонкой обязательно одевают защитные очки или маску;
- вначале полностью собирают прибор, присоединяют манометр, вакуумные шланги и шланги для воды. Затем включают насос, закрывают кран, соединяющий манометр с атмосферой, и через некоторое время открывают кран U – образной трубки с ртутью. Через 1-2 минуты манометр должен показать давление, приблизительно соответствующее давлению насыщенного пара воды при температуре водопровода (10-26 мм.рт.ст.);
- по окончании перегонки сначала следует закрыть кран U – образной трубки с ртутью, затем прекратить нагревание, дать прибору остыть и снять вакуум;
- снятие вакуума производят либо открыванием крана, соединяющего манометр с атмосферой, либо путем отключения от прибора вакуумного шланга, либо аккуратным извлечением термометра. Ни в коем случае не отключайте для этого водоструйный насос! Неизбежное в последнем случае засасывание воды в прибор приведет к попаданию ее в приемники с веществом, в манометр и, при попадании в недостаточно остывшую перегонную колбу, к ее взрыву.

Все операции, связанные с вакуумированием прибора, проведением перегонки и снятием вакуума разрешается проводить только после осмотра прибора преподавателем и под его контролем.

Перегонка с водяным паром. Упругость паров смеси двух растворимых друг в друге жидкостей определяется упругостью паров отдельных компонентов по закону Рауля. Упругость паров смеси, если только не образуется азеотропная смесь, лежит между значениями упругости паров чистых компонентов, а температура кипения смеси находится между температурами кипения отдельных веществ.



Перегонку с паром используют:

- для выделения из смесей и очистки веществ, которые кипят при очень высокой температуре или вообще не перегоняются без разложения;
- для очистки веществ, загрязненных большим количеством смолистых нелетучих примесей;
- для отделения нелетучих с паром твердых веществ от высококипящих растворителей (например, нитробензол с температурой кипения 210°C , который не удастся удалить упариванием, однако можно легко отогнать с водяным паром при 99°C);
- для выделения мало растворимых в воде веществ, имеющих при температуре около 100°C заметное давление пара.

Перегонка с паром основана на тех же физико-химических процессах, что и простая перегонка. С повышением температуры давление паров воды и не смешивающегося с нею вещества возрастают практически независимо одно от другого. Кипение начинается, когда сумма парциальных давлений насыщенного пара компонентов будет равна атмосферному давлению, т.е. водные растворы летучих компонентов всегда кипят ниже 100°C , а водные растворы нелетучих компонентов кипят при температуре выше, чем чистая вода).

Суммарное давление пара P является суммой парциальных давлений паров перегоняемого вещества A и воды: $P = P_a + P_b$.

В процессе перегонки в холодильнике будут одновременно конденсироваться пары воды и перегоняемого вещества. Относительное количество вещества, отгоняемого с водяным паром, можно найти по следующему уравнению:

$$Q_a/Q_b = P_a M_a / 18 P_b \quad (6)$$

где: Q_a – масса вещества в дистилляте, Q_b – масса воды в дистилляте; M_a – молекулярная масса вещества; 18 – молекулярная масса воды; P_a – давление паров вещества при температуре перегонки; P_b – давление паров воды при температуре перегонки. Последнюю величину определяют по специальным таблицам, а давление паров вещества:

$$P_a = 760 - P_b \quad (7)$$

Масса воды, необходимая для перегонки 1 г вещества рассчитывается так:

$$Q_b = 18 P_b / M_a (760 - P_b) \quad (8)$$

Перегонку с водяным паром проводят в приборе, состоящем из парообразователя, перегонной колбы, холодильника и приемника (рис.22). Парообразователь представляет собой металлический сосуд (или круглодонная колба емкостью 1,5-2 л), имеющий предохранительную и водомерную трубки. Предохранительная трубка



доходит почти до дна парообразователя и предохраняет систему от резкого повышения давления, вызванного сильным нагреванием – это повышение компенсируется поднятием воды по предохранительной трубке.

Парообразователь соединен с перегонной колбой при помощи резиновой трубки. В качестве перегонной можно применять колбу Вюрца или обычную круглодонную колбу. Трубка, по которой пар вводится в колбу, должна доходить почти до самого дна.

Нельзя допускать переброса перегоняемой жидкости в приемник. Для этого колба должна иметь длинное горло и быть расположена наклонно, чтобы брызги не попадали в пароотводную трубку, соединенную с холодильником. Колбу наполняют жидкостью не более чем на $\frac{1}{3}$ ее объема.

Между парообразователем и колбой помещают стеклянный тройник. Его боковой отросток снабжен краном или резиновой трубкой с зажимом. Этот тройник выполняет роль водоотделителя (в начале перегонки конденсируется некоторое количество воды, которую необходимо слить) и, что важно: перед прекращением нагревания парообразователя кран или зажим тройника открывают, т.к. в противном случае жидкость колбы 3 будет переброшена в парообразователь 1 (рис. 13).

Парообразователь с жидкостью нагревают до температуры кипения, одновременно нагревают перегонную колбу. Тройник при этом должен быть открыт. Когда вода в парообразователе закипит, закрывают резиновую трубку и начинают перегонку. Образующиеся пары конденсируются в холодильнике и поступают в приемник в виде эмульсии. Если вещество осаждается в холодильнике в виде кристаллов, то на короткое время выпускают охлажденную воду, и пары вещества, идущие из колбы, расплавляют кристаллы. При этом нужно следить, чтобы не сконденсировавшаяся пар не увлек с собой перегоняемое вещество. Приток холодной воды в холодильник следует производить с осторожностью. Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не начнет вытекать чистая вода. После окончания перегонки сначала открывают тройник, а затем гасят горелки. Дистиллят разделяют с помощью делительной воронки, водную фазу при необходимости экстрагируют подходящим растворителем, который затем упаривают.

Для перегонки с паром небольших количеств веществ (5-7 г) можно использовать упрощенный прибор, состоящий из набора для простой перегонки с насадкой Клайзена. В эту насадку вставляют капельную воронку без обвода, в которую наливается вода (рис.23).



Затем проводят обычную перегонку, собирая смесь целевого продукта и воды, которую по мере расходования прибавляют в колбу.

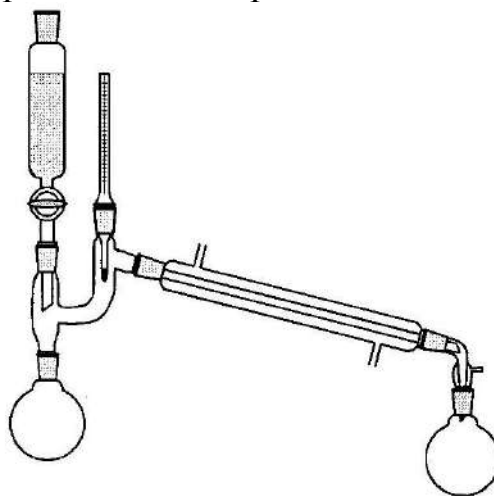


Рис. 23. Прибор для перегонки с водяным паром малых количеств веществ.

1.3.9 Работа под давлением и с вакуумом

Многие органические реакции проводят только в условиях повышенного давления, которое может достигать десятков атмосфер. Повышенное давление в реакционном пространстве создают различными путями:

- 1) Давлением паров веществ, участвующих в реакции, или ее газообразных продуктов, образовавшихся в результате нагревания реакционного сосуда до высокой температуры при постоянном объеме;
- 2) Искусственным увеличением давления с помощью специальных приспособлений, например, газом из баллона.

При работе под давлением реакционную смесь помещают в стеклянную толстостенную ампулу с помощью особой воронки с длинным горлом. Ампулу заполняют на $\frac{1}{4}$ объема, оставляя пространство для паров и газов. Затем запаивают, применяя, если необходимо охлаждение, и помещают в заполненную песком железную рубашку.

Реакционную смесь нагревают при температуре более высокой, чем температура кипения компонентов реакции.

При запаивании стенки ампулы не оттягивают, а, наоборот, стараются сделать толще в местах спая. После окончания реакции ампулу дают полностью охладиться и вынимают ее вместе с рубашкой из печи.

Не извлекая ампулу из рубашки, напильником или специальным ножом по стеклу делают на горячей ампуле надпил – работать в



защитных очках. Затем нагревают на паяльной горелке стеклянную палочку до красного каления, прикладывают ее к надпилу и держат до появления трещины (ампулу держат горлом от себя).

При большом избыточном давлении в ампуле этот способ малоприменим, так как ампула обычно взрывается при надпиле. Удобнее, не вынимая ампулу из защитной рубашки, поднести к ее запаянному концу пламя паяльной горелки: после размягчения стекла, газы сами прорывают отверстие (рис. 24).

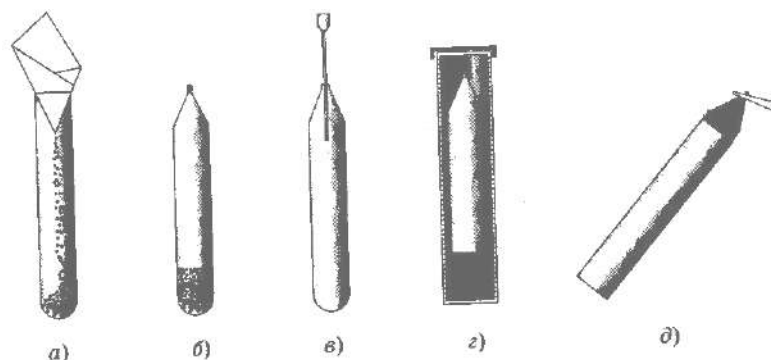


Рис. 24. Ампулы для работы под высоким давлением: загрузка твердого вещества в ампулу - а; запаянная ампула - б; ампула, подготовленная к заполнению летучей жидкостью - в; ампула, помещенная в стальную трубку - г; открывание ампулы - д.

Реакции в запаянных ампулах проводят в специально отведенных местах. Ампулы не разрешается извлекать из защитной рубашки до вскрытия. Вскрывают их только в защитных очках.

Для работы с большими давлениями с большими объемами в лаборатории используют автоклав (рис. 25).

Перед началом работы автоклава рассчитывают ожидаемое давление по формуле:

$$p = mRT/MV, \quad (9)$$

где: p – давление, m – масса вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, M – молярная масса вещества, V – свободный объем автоклава.

Автоклав заполняют не более чем на $2/3$, очищают уплотнение, закрывают крышку, закручивают гайки, помещают в нагревательную печь и повышают температуру, следя за повышением давления.

Работают с автоклавом в специальном помещении, автоклавы периодически осматривают и испытывают. Запрещается превышать указанные для данного автоклава значения давления и температуры. Перед началом опыта, необходимо убедиться, что применяемые вещества не реагируют с металлическим корпусом автоклава.



Стальные баллоны, в которых хранятся наиболее часто используемые газы, отличаются друг от друга окраской, маркировкой, нарезкой на штуцере для вентиля. Вопросы техники безопасности при работе с баллонами со сжатыми и сжиженными газами см. в разделе 2 пособия.

Вакуум применяют в лаборатории для самых разнообразных целей (перегонка, возгонка, сушка, фильтрация и т.д.).

Различают следующие интервалы давления (мм рт.ст.): 1) грубый вакуум – от 1 до 760; 2) средний вакуум – от 1 до 0,001; 3) высокий вакуум – менее 10^{-3} .

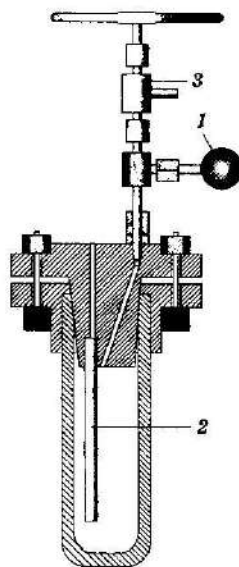


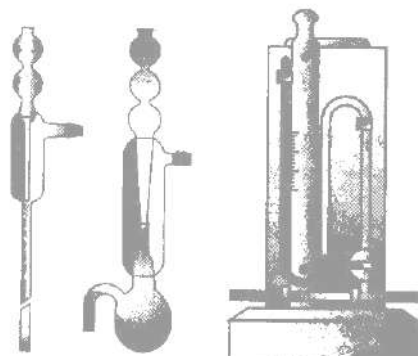
Рис. 25. Автоклав: манометр - 1; гильза для термометра - 2; вентиль для ввода газа - 3

Для создания грубого и среднего вакуума применяют струйные и ротационные вакуумные насосы. Работа водоструйных насосов (рис.26) основана на увеличении частиц газа сильной струей воды, при этом требуется большой расход воды, и вакуум, создаваемый ими, ограничен упругостью паров воды. В зависимости от температуры воды эти насосы могут создавать вакуум от 8 до 15 мм рт.ст.

Специальный масляный насос может создавать вакуум порядка 1-0,5 мм.рт.ст. Пользуясь ими, необходимо масло от паров органического растворителя. Для этого между насосом и прибором ставят специальную ловушку, охлаждаемую либо сухим льдом, либо жидким азотом. В ней вымораживают пары веществ, способных к конденсации. Масло в насосе меняют через 100 ч работы.



Для измерения давления от 200 до 1 мм.рт.ст применяют укороченный вакуумметр (рис.26).



1

2

Рис. 26. Водоструйный насос -1; вакуумметр -2.

Высокого вакуума достигают с помощью диффузионных масляных или ртутных насосов.

При уменьшенном давлении в правом колене ртуть за счет собственного веса стремиться к выравниванию, и разность уровней в правом и левом коленах вакуумметра непосредственно указывает давление. Кран вакуумметра необходимо открывать медленно и только при измерении давления. Высокий вакуум измеряют вакуумметром Мак-Леода или электронным вакуумметром.

При вакуумной перегонке или возгонке применяют только круглодонные колбы, так как плоскодонные могут под вакуумом лопнуть. Схема простого устройства для создания среднего вакуума (порядка 0,01-1 мм.рт.ст.) приведена на рис. 27.

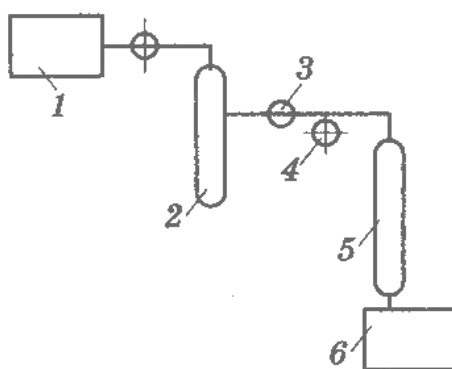


Рис. 27. Схема установки для работы над вакуумом: прибор - 1; ловушка для вымораживания - 2; вакуумметр - 3; трехходовый кран для пуска воздуха в систему - 4; форвакуумный баллон - 5; масляной насос - 6.



2. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

2.1 Общие правила работы

Перед лабораторными работами студенты проходят инструктаж с записью в журнале инструктажей. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать тишину, чистоту и порядок. Беспорядочность, поспешность или неряшливость часто приводят к несчастным случаям. Запрещается посторонним лицам посещать студентов, работающих в лаборатории, и отвлекать их.

Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя или выполнять работы, не связанные с выполнением задания.

Приступать к работе следует только с разрешения руководителя и после полного уяснения всех операций.

Перед проведением каждой операции тщательно осмотрите аппаратуру и посуду, убедитесь в том, что установка или прибор собран правильно и что взятые химические вещества соответствуют указанной работе. Рекомендуются предварительно испытать реакции в пробирке с минимальным количеством реагентов.

Рабочее место содержите в чистоте и порядке, не загромождайте его посудой, бумагой и материалами.

Пользуйтесь нагревательной аппаратурой с осторожностью, нельзя нагревать запаянные, закрытые сосуды или аппараты, кроме тех, которые специально для этого предназначены.

Во время нагревания жидкости и твердых тел в пробирках (колбах) не направляйте отверстие сосуда на себя или соседей; не заглядывайте в пробирки сверху, так как в случае возможного выброса нагретого вещества может произойти несчастный случай.

Категорически запрещается пробовать вещества на вкус. Определяйте запах соединения, осторожно, направляя к себе его пары легким движением руки. Ни в коем случае нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вздох.

Работу с токсичными веществами проводят только в вытяжном шкафу!

Галогенопроизводные жирного ряда – бромистый этил, хлороформ, бромформ и др. – если они находятся в растворе, нельзя приводить в соприкосновении с натрием, калием (например, сушить их), так как от толчка может произойти очень сильный взрыв.



При работе уделяйте внимание защите глаз. Помните, что для роговицы глаз особенно опасны щелочь и аммиак. Пользуясь защитными очками и защитными масками.

Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей и сильно пахнущих жидкостей; сливайте их в специальные склянки.

Не бросайте в раковины бумагу, песок и другие твердые вещества.

Не пейте воду в лаборатории, не принимайте пищу.

По окончании работы убедитесь, что выключены все электроприборы, закрыты краны.

Если вы заметили неисправность лабораторной аппаратуры, электропроводки немедленно сообщите лаборанту или преподавателю.

На всех емкостях с реактивами должны иметься четко написанные этикетки. Запрещается исправлять надписи на этикетках, наклеивать новые. Запрещается пользоваться неизвестными реактивами.

Нельзя проводить какие-либо опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сразу после проведения эксперимента. При работе с неводными растворами следует использовать только сухую посуду.

2.2 Работа со взрывоопасными веществами

Работа с натрием и калием, концентрированными растворами, едкими щелочами, кислотами, взрывчатыми веществами, при пониженном давлении, при повышенном давлении, и другие работы, связанные с опасностью для глаз, надевайте на глаза защитные очки.

Натрий и калий хранят под слоем сухого керосина или ксилола в банке, закрытой корковой пробкой (нельзя закрывать банки стеклянной пробкой). Калий и натрий нельзя брать руками, а только пинцетом или щипцами.

Нельзя бросать обрезки натрия или калия в раковины или мусорные ящики - это может привести к несчастному случаю. Небольшие массы (0,3-0,5 г) обрезков растворяют маленькими порциями вдали от открытого пламени в 30-50-кратном объеме этилового или пропилового спиртов. Остатки металлического натрия или калия, приставшие ко дну колбы, также растворяют в больших объемах спирта, приливая его сразу столько, чтобы остатки металла были полностью покрыты спиртом; когда видимые частички натрия исчезнут, можно прилить немного воды.

При работе с натрием или калием, помещенными в колбу с обратным холодильником, тщательно проверьте холодильник до начала реакции, а также удалите капельки воды, стекающие с муфты



холодильника (вследствие конденсации влаги воздуха на холодной поверхности) фильтровальной бумагой или сухой хлопчатобумажной тканью.

Категорически запрещается проводить реакции с натрием и калием на кипящей водяной или паровой бане; даже при отгонке эфира над натрием применяйте воздушную, песчаную или масляную баню.

Никогда не оставляйте кусочки натрия в пустых склянках в которых находился абсолютный эфир, так как натрий покрывается белым налетом гидроксида, и его легко спутать с хлоридом кальция и можно вызвать взрыв, если налить воду в склянку. Приборы и посуду, в которых можно подозревать присутствие частиц натрия и калия, сначала промойте большим количеством спирта, и только после того, как весь металл растворится, можно мыть водой.

Не работайте без защитных очков и масок со взрывчатыми веществами. Если вещество неизвестно, обязательно испытайте его отношение к нагреванию: внесите очень малое количество на металлическом шпателе в пламя горелки, а основную массу вещества отставьте далеко в стороне.

Категорически запрещается перегонять диэтиловый эфир и другие простые эфиры, тетрагидрофуран, диоксан и тетралин неизвестного качества. Во всех таких случаях надо произвести пробу на отсутствие перекисей, быстро образующихся при состоянии растворителей в контакте с воздухом. Взрывы, происходящие при перегонке неочищенных от перекисей растворителей, часто имеют самые серьезные последствия.

2.3 Работа с горючими веществами

Этиловый эфир, бензол, ацетон, уксусный эфир, сероуглерод, петролейный эфир и другие горючие и легковоспламеняющие жидкости (табл. 1) нельзя нагревать на голом огне, на сетке, вблизи горелки в открытых сосудах. Эти вещества нагревают и отгоняют на электрической, водяной или воздушной бане со скрытыми нагревательными элементами и токоведущими частями.

Прежде чем разобрать прибор, в котором содержится воспламеняющее вещество, сначала потушите горелки, находящиеся поблизости. Наполняя газометры горючими газами, погасите горелки, выключите нагревательные приборы в лаборатории и включите тягу.



Таблица 1 Классификация огнеопасных жидкостей при температуре вспышки [3]

Наименование вещества	Температура вспышки*, °С	Температура самовоспламенения**, °С
Ацетон	-1,8	465
Амилацетат	25	450
Бензины	От -50 до 28	230-350
Бензол	-15	535
Бутиловый спирт	27	345
Сероуглерод	-43	90
Изопропиловый спирт	12	400
Ксилолы	20-25	480-510
Метилацетат	-15	470
Метиловый спирт	-1	465
Толуол	6	535
Этилацетат	-5	400
Этиловый спирт	9	365
Эфир диэтиловый	-20	165
Диоксан	11	340
Амиловый спирт	40	500
Керосины	28-45	500
Скипидар	34	500
Мазут	60-100	600
Моторное топливо	70-120	600
Вазелин	>150	600
Диметилфталат	132	600
Диэтилфталат	141	600
Дибутилфталат	163	600
Минеральные масла	135-330	600
Парафины	158-195	600

Примечание: * - температура вспышки – это минимальная температура вещества, при которой его пары вспыхивают в воздухе от внешнего пламени. Огнеопасные жидкости делятся на 4 класса: к первому классу относятся вещества с температурой вспышки ниже 28⁰С (это особо опасные вещества), ко второму – от 28 до 45⁰С, к третьему – от 45 до 120⁰С и к четвертому – с температурой вспышки выше 120⁰С. ** - температура самовоспламенения – это минимальная температура вещества, при которой оно самовоспламеняется в воздухе без контакта с пламенем.



Не храните воспламеняющиеся или легковоспламеняющиеся вещества (эфир и эфирные растворы, этилбромид, и др.) в теплом месте, вблизи работающего термостата, электропечи, нагретой батареи.

Не храните легколетучие жидкости (эфир, эфирные растворы, ацетон и т.д.) и выделяющие газы, растворы или твердые вещества (растворы гидросульфита натрия, некоторые хлорангидриды, хлорид алюминия) в тонкостенной посуде, плотно закрытой пробкой. Такие вещества нужно хранить в реактивных банках или склянках. Эфир сохраняйте в закрытой пробкой склянке, в которую вставлена оттянутая в капилляр трубка или хлоркальциевая трубка.

2.4 Нагревание на масляной или силиконовой бане

Нагревание на масляной бане проводят в вытяжном шкафу, опустив возможно ниже стекло шкафа или надев защитные очки.

Нельзя, чтобы вода и водные растворы попадали на масляную баню, это может привести к выбросу горячего масла. Если масло попало на кожу, его тотчас смывают этиловым спиртом, а обожженное место смазывают мазью от ожогов.

Химические реактивы можно хранить в специальном помещении (препараторская) только в соответствующей посуде с этикетками и ясными надписями на них.

Не нагревайте масляные бани выше 200-220⁰С, так как масло начинает дымить и может воспламениться. Температуру бани контролируйте опущенным в нее термометром.

Еще до начала нагревания установите баню на нужной высоте и правильно соберите прибор – так, чтобы колба не касалась термометра, стенок и дна бани; колбу опускают в баню настолько, чтобы масло находилось примерно на одном уровне с содержимым колбы и заполняло около 2/3 объема бани.

Избегайте большого перегрева или сильного охлаждения масла в бане. Не нагревайте баню большим пламенем, не оставляйте надолго горелку. Отрегулируйте пламя так, чтобы температура колебалась лишь в пределах нескольких градусов. Обычно бывает достаточно небольшого пламени высотой 3-4 см.

2.5 Тушение местного пожара и горячей одежды

Если возникает пожар, немедленно выключите газ, засыпьте песком или накройте войлочным, шерстяным или асбестовым одеялом



очаг возгорания. Большое пламя тушат с помощью углекислотных огнетушителей.

Если на ком - либо загорится одежда, пострадавшего следует облить водой или немедленно повалить на пол и накрыть войлочным одеялом; одеяло не снимают до тех пор, пока не погаснет пламя, можно применить и углекислотный огнетушитель.

2.6 Помощь при ожогах и отравлениях

Наиболее легким термическим ожогом является ожог I степени. Для него характерны покраснение кожи и появление болевых ощущений. При ожоге II степени возникают пузыри, прокалывать которые не рекомендуется. При таких термических ожогах делают длительную примочку обожженного места 0,5%-ом раствором перманганата калия или этиловым спиртом, потом закрывают его стерильной повязкой и обращаются к врачу.

Ожоги III и IV степени сопровождаются сильными поражениями кожи и появлением обнаженных участков тканей. При таких ожогах накладывают стерильную сухую повязку, дают большую дозу анальгетика и пострадавшего транспортируют в больницу.

При ожогах едкими щелочами кожи или глаз хорошо промойте обожженное место проточной водой, затем 1%-ной уксусной кислотой.

При ожогах кислотами кожи или глаз хорошо промойте обожженное место проточной водой, затем раствором гидрокарбоната натрия.

Если на кожу попадает разъедающее органическое вещество, то промывание водой в большинстве случаев бесполезно. Нужно промыть подходящим растворителем (спиртом или бензолом). Применять растворитель нужно по возможности быстро и в большом количестве. Органические растворители облегчают проникновение вредных веществ через кожу, а потому надо избегать образования на коже концентрированных растворов.

При ожогах кожи бромом быстро смойте его большим количеством спирта и смажьте пораженное место мазью от ожогов.

В случае попадания хлора или паров брома в легкие следует длительно вдыхать пары этилового спирта, затем выйти на свежий воздух.

Перевязочные средства: вата, бинт, пластырь, растворы и медикаменты – должны всегда находиться в аптечке, в легкодоступном месте.



При сильных ранениях, ожогах, и отравлениях после оказания первой помощи пострадавшего следует немедленно отправить к врачу.

2.7 Работа со сжатыми газами

При работе со сжатыми газами – водородом, кислородом, хлором, метаном, ацетиленом, аммиаком др. – соблюдайте особую осторожность. Опасность работы обусловлена возможностью взрыва, пожара или отравления, что может повлечь за собой тяжелые несчастные случаи. При соблюдении всех мер предосторожности работа со сжатыми газами безопасна.

Баллоны со сжатыми газами устанавливают в специальных стойках, исключающих возможность падения, или прикрепляют к столам железными хомутами (при падении баллон может взорваться).

Предохраняйте баллоны от нагревания, толчков, ударов. Категорически запрещается ударять как по наполненным, так и по пустым баллонам молотком, гаечным ключом и т.д.

Перемещая баллоны в лаборатории, их перекрывают осторожно вручную в наклонном положении. Переноса их в другое помещение, пользуются носилками или тележками. Нельзя переносить баллоны на плечах, так как можно уронить их, вызвав взрыв.

Баллоны устанавливают как можно дальше от источников тепла, предохраняют их от нагревания солнечными лучами.

Все баллоны с газами должны быть снабжены редукторами или коническими вентилями для понижения давления на выходе газа. Вентиль открывают руками медленно и осторожно, избегая по возможности применения ключей и других приспособлений.

Пользуясь баллоном с кислородом, тщательно следят, чтобы трубопровод, вентиль, руки и другие, соприкасающиеся с кислородом предметы, были без малейших следов жира, масел и других горючих веществ – во избежание их самовоспламенения.

Необходимо следить, чтобы газ не просачивался в вентиле, горловине баллона, а так же во всех газопроводах, соединительных трубках и пробках. При обнаружении просачивания газа через сальник вентиля быстро открывают вентиль на $\frac{1}{2}$ - $\frac{3}{4}$ оборота маховика и закрывают. Если такой продувкой просачивание не устраняется, то вентиль плотно закрывают и сообщают о неисправности преподавателю.

Категорически запрещается: самостоятельно исправлять вентиль, пользоваться редукторами с неисправными манометрами, подтягивать



ключом резьбовые соединения на вентиле, редукторе и трубопроводах, находящихся под давлением, так как можно сорвать резьбу.

По окончании операции отбора газа из баллона вентиль плотно закрывают.

Работая со сжатым газом, прежде чем пустить газ, надлежит:

а) убедиться по окраске баллона и надписи (табл. 2), что в нем находится именно тот газ, с которым предстоит работать;

б) убедиться в прочности закрепления баллона в стойке;

в) проверить исправность редукционного вентиля;

г) проверить целостность и надежность трубопровода, по которому газ идет в прибор;

д) если газ горюч и им наполняют газометр, то необходимо устранить все источники огня в лаборатории (потушить горелки, выключить электроплитки и т.д.) и пустить в ход тягу.

Таблица 2 Окраска и маркировка баллонов для сжатых и сжиженных газов [3]

Наименование газа	Окраска баллона	Цвет надписи с названием газа	Цвет полосы под надписью
Азот	черная	желтый	коричневый
Аммиак	желтая	черный	—
Аргон: технический сырой чистый	черная черная серая	синий черный зеленый	синий белый зеленый
Ацетилен	белая	красный	—
Водород	темно-зеленая	красный	—
Воздух сжатый	черная	белый	—
Кислород	голубая	черный	—
Метан	красная	белый	—
Углерода (IV) оксид	черная	желтый (надпись «Углекислота»)	—
Хлор	защитная	—	зеленый
Этилен	фиолетовая	—	красная
Горючие газы (не указанные в данной таблице)	красная	белый	—



2.8 Работа с вакуумом

При работе с любым вакуумом надевайте защитные очки.

Помните, что давление столба воздуха практически одинаково при вакууме 10^{-3} мм.рт.ст., и при вакууме 40 мм рт.ст. и близко к 1 кг/см^2 .

Ни в коем случае при работе в вакууме не употребляйте плоскодонных тонкостенных колб – они будут мгновенно раздавлены.

3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

3.1. Определение основных физических констант

Каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими свойствами в определенных условиях (температура и давление). Из этих физических свойств легче всего определяются и приводятся в специальной литературе следующие: температура плавления, температура кипения, показатель преломления, плотность, УФ-, ИК- и ЯМР-спектры.

Наиболее просто установить тождество неизвестного соединения с известным (идентификация), а также доказать его чистоту – определить его физические константы, сравнить их с имеющимися литературными данными, вычислить ошибку измерения.

Прежде чем приступить к выполнению опытов, необходимо подробно ознакомиться с разделом 2 «Техника безопасности при работе в лаборатории», прослушать инструктаж от преподавателя и получить допуск к самостоятельной работе в лаборатории с записью в специальном журнале.

3.1.1 Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим способом и молярной концентрации неэлектролита в растворе

Криоскопия – это физико- химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на понижении температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя (уравнение 11).

Если измерить $T_{\text{зам}}^0$ и T_z и вычислить ΔT_z , то можно определить:



- молярную массу растворенного вещества при известной его концентрации;
- концентрацию растворенного вещества при известной его молярной массе.

Также этим методом можно определить степень диссоциации слабого электролита, чистоту органического вещества.

Молекулярная масса есть сумма атомных масс элементов в молекуле. Вычисленную таким образом молекулярную массу называют *истинной* или *физической*. Однако при этом не учитывается, что вещества, полностью идентичные по химическому составу могут иметь различную молекулярную массу из-за различия в изотопном составе. Для органических веществ весьма интересен метод определения молекулярной массы вещества в растворенном виде. Обычно измеряют повышение точки кипения (эбулиоскопический метод), понижение точки замерзания раствора (криоскопический метод).

Цель работы: освоение методики криоскопического исследования, для этого необходимо:

1. Настроить термометр Бекмана на используемый температурный интервал.
2. Определить температуру замерзания чистого растворителя и температуру начала кристаллизации раствора неэлектролита.
3. Рассчитать молярную концентрацию раствора и молярную массу растворенного вещества.
4. Вычислить относительную ошибку определения молярной массы и предельную погрешность метода; сравнить полученные величины.

Опыт 1. Определение температуры замерзания чистого растворителя и начала кристаллизации раствора неэлектролита

Описание установки: схема установки, используемой для криоскопических измерений, приведена на рис. 28. В опыте используется дифференциальный термометр Бекмана, который предварительно должен быть настроен на используемый интервал температур. Следует учитывать, что при неосторожном обращении с термометром Бекмана может произойти падение капельки ртути в верхний резервуар термометра, и его настройку придётся производить заново. Для точных измерений необходимо, чтобы охлаждение исследуемой жидкости происходило как можно медленнее. Для этого служит воздушная прослойка между внешней и внутренней пробирками.



При проведении опыта исследуемую жидкость необходимо постоянно перемешивать для её равномерного охлаждения.

Подготовка прибора: Шкала термометра составляет 5 градусов, цена одного самого маленького деления на ней равна 0,01 градус. Невооруженным взглядом можно оценить половину этого деления и вести отсчет с точностью до 0,005 градусов. Так как шкала составляет 5 градусов, то понижение температуры ΔT_z не должно превышать 5 градусов. Наличие верхнего резервуара с ртутью, соединенного с нижним резервуаром капилляром, позволяет менять массу ртути в нижнем резервуаре, в зависимости от того, в каком температурном интервале проводят измерения.

Ртути в нижнем резервуаре должно быть столько, чтобы при замерзании чистого растворителя мениск ртути находился в верхней части шкалы. При работе с водным раствором положение мениска ртути в этой зоне должно отвечать 0°C . Для установления нулевой точки помещают термометр в тающий лед и отмечают уровень ртути в капилляре. Если он окажется в нижней части шкалы, то следует добавить ртуть из верхнего резервуара в нижний. Для этого, перевернув термометр, зажать верхнюю его часть в кулак и не сильно постучать кулаком по столу, придерживая нижний конец термометра другой рукой. При этом ртуть начнет перетекать из нижнего резервуара в верхний.

Когда ртуть заполнит капилляр и сольется с ртутью, находящейся в верхнем резервуаре, следует осторожно перевернуть термометр так, чтобы верхний резервуар оказался несколько выше нижнего, тогда ртуть из него будет перетекать в нижний. Чтобы ускорить этот процесс, нижний резервуар можно поместить под струю холодной воды. После того как некоторое количество ртути из верхнего резервуара перетечет в нижний, термометр надо перевести в вертикальное положение и погрузить в лед.

Через несколько минут вынуть термометр из льда, и, держа его правой рукой за среднюю часть, коротким, но сильным ударом верхней части термометра по большому или указательному пальцу левой руки добиться разрыва столбика ртути в месте соединения капилляра с верхним резервуаром ртути. Затем снова поставить термометр в тающий лед и наблюдать положение мениска ртути. Если ртуть на этот раз окажется выше делений шкалы, то вынуть термометр из льда, слегка нагреть нижний резервуар рукой и скопившуюся в капилляре над верхним резервуаром капельку ртути сбросить в него резким ударом верхней части термометра по большому пальцу левой руки. Эти



операции иногда приходится повторять несколько раз, чтобы добиться желаемого положения ртути на шкале термометра [4].

Калибровка термометра Бекмана: Для определения понижения температуры кристаллизации раствора термометр Бекмана необходимо откалибровать. Для этого в первом опыте замораживают дистиллированную воду.

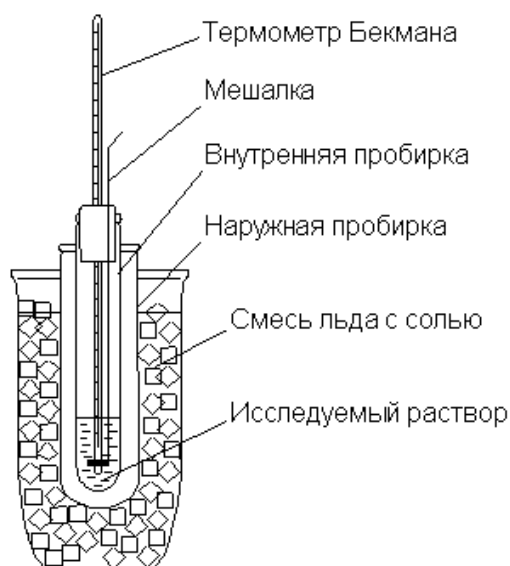


Рис. 28. Криоскоп

В тщательно промытую дистиллированной водой и высушенную внутреннюю пробирку наливают 50 мл дистиллированной воды. Термометр Бекмана помещают в пробирку таким образом, чтобы нижний резервуар термометра был полностью погружён в воду. Внутреннюю пробирку с термометром и мешалкой помещают во внешнюю и погружают последнюю в охлаждающую смесь. Непрерывно перемешивая воду, наблюдают за перемещением столбика ртути в капилляре термометра. При проведении опыта обычно имеет место переохлаждение воды (примерно на 1 С). В этом случае вслед за медленным понижением уровня ртути в капилляре наблюдается его быстрое повышение и стабилизация на значении, которое отвечает температуре кристаллизации воды. Полученное значение t_0 на шкале термометра Бекмана, отвечающее 0 С, записывается.

Внутреннюю пробирку вынимают из внешней и осторожно нагревают рукой для расплавления образовавшихся кристаллов льда (при правильном проведении опыта кристаллы должны образовываться в объёме жидкости, а не на стенках пробирки). После того, как все



кристаллы расплавились и температура воды повысилась на 1-2 С выше t_0 , опыт повторяют. Если разность между первым и вторым полученными значениями t_0 превышает 0,1 С, опыт проводят ещё раз.

По результатам проведённых опытов рассчитывают среднее значение t_0' на шкале термометра Бекмана, отвечающее 0 С, которое используется в дальнейшем для расчёта понижения температуры кристаллизации раствора.

Приготовление охлаждающей смеси: В качестве охлаждающей смеси используется смесь измельченного льда или снега с хлоридом натрия в соотношении из 1 части соли и 3 частей льда. Температура такой смеси составляет -21⁰С. Температуру охлаждающей смеси выбирают таким образом, чтобы она была на 2-3 градуса ниже измеряемой температуры замерзания.

В стакан помещают снег, смешанный с небольшим количеством воды, чтобы не было воздушных пустот, добавляют 30 см³ насыщенного раствора хлорида натрия и тщательно перемешивают.

Ход опыта: На аналитических весах отвешивают определённое количество растворимого вещества - неэлектролита (по указанию преподавателя или лаборанта). Вынув из внутренней пробирки термометр и мешалку, навеску полностью переносят в пробирку и перемешивают мешалкой до полного растворения вещества. Следует обратить внимание на то, чтобы на стенках пробирки не оставалось прилипших кристалликов. Термометр Бекмана устанавливают в кольцо мешалки таким образом, чтобы его нижний резервуар не касался ни дна, ни стенок пробирки и был полностью погружен в жидкость, а мешалка могла свободно передвигаться вверх вниз, не задевая термометра. Пробирку с термометром помещают в сосуд с охлаждающей жидкостью. Жидкость в пробирке начинают перемешивать, одновременно необходимо наблюдать за понижением уровня ртути в капилляре. Если он остается неподвижным, то это свидетельствует о нарушении режима охлаждения вследствие образования на стенках сосуда ледяной корки. Причиной появления корки является низкая температура охлаждающей смеси или недостаточно интенсивное перемешивание. В этом случае опыт прекращают, вынимают пробирку, нагревают ее рукой при непрерывном перемешивании, добиваются, чтобы ртутный столбик начал подниматься, а ледяная корка растаяла. При необходимости добавляют снег в охлаждающую смесь.

Опыт продолжают, пробирку с жидкостью помещают в сосуд с охлаждающей смесью при непрерывном перемешивании, наблюдают



за понижением температуры. Ртуть в термометре обычно опускается ниже температуры замерзания вследствие переохлаждения (при образовании в жидкости первых кристаллов выделяется теплота кристаллизации), затем температура быстро поднимается и некоторое время держится постоянной. Это и есть истинная температура замерзания жидкости. Замеряют эту температуру, и измерение повторяют. Перед повторным измерением пробирку вынимают из охлаждающей смеси, отогревают рукой до исчезновения кристаллов и снова помещают в охлаждающую смесь.

Внимание! Ни в коем случае не следует вынимать термометр Бекмана из пробирки до расплавления кристаллов, так как в противном случае из-за примерзания нижнего ртутного резервуара к стенке или дну пробирки термометр может быть поврежден.

Рассчитывают понижение температуры кристаллизации раствора по формуле:

$$\Delta t = t_0' - t_{кр}' \quad (10)$$

Опыт 2. Определение молярной массы растворенного вещества

Ход опыта: В сухую измерительную пробирку помещают 60 см³ дистиллированной воды (масса растворителя должна быть известна с большой точностью, поэтому следует пользоваться мерными пипетками). Измеряют температуру замерзания растворителя – дистиллированной воды, затем в измерительную пробирку помещают 1-2 г исследуемого вещества, масса вещества должна быть точно известна, поэтому навеску взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Измеряют температуру замерзания раствора. Результаты измерений заносят в таблицу 3.

Таблица 3 *Результаты опыта*

Результаты измерений	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
T_3^0 растворителя, °С			
T_3 раствора, °С			
$\Delta T = T_3^0$ растворителя- T_3 раствора			
Масса растворителя, (m ₀)кг			
Масса растворенного вещества, (m)г			

Молярную массу растворенного вещества рассчитывают по формулам:

$$\Delta T = K \cdot b; \quad (11)$$



где: $K_{H_2O} = 1,86$ град·кг/моль

$$b = m/M \cdot m_0 \quad (12)$$

$$M = K \cdot m / \Delta T \cdot m_0 \quad (13)$$

Пример расчета относительной погрешности определения молекулярной массы: пусть $m = 1,0000$ г, $m_0 = 50,0$ г, $T_1 = 1,207^\circ\text{C}$, $T_2 = 1,000^\circ\text{C}$, $K = 1,86$, $\Delta m = \pm 0,0002$, $\Delta m_0 = \pm 0,05$, $\Delta T_1 = \Delta T_2 = \pm 0,003$ град.

Тогда относительная погрешность определения молекулярной массы:

$$\Delta M/M = \Delta m/m + \Delta m_0/m_0 + (\Delta T_1 + \Delta T_2)/T_1 - T_2 = 0,0002/1,0000 + 0,005/50,00 + (0,003 + 0,0003)/0,207 = 0,0002 + 0,001 + 0,0029 = 0,0039$$

$$\Delta M/M = 0,0039$$

Из расчета следует, что относительная погрешность определения молекулярной массы криоскопическим методом не зависит от абсолютной величины молекулярной массы, и наибольшую погрешность дает определение разности температур замерзания. Поэтому для повышения точности анализа следует повышать точность измерения ΔT (проводить измерения не менее 3 раз).

Опыт 3. Определение молярной концентрации растворенного вещества в растворе

Ход опыта: В сухую измерительную пробирку помещают 60 см³ исследуемого раствора (масса раствора должна быть известна с большой точностью, поэтому нужно пользоваться мерной пипеткой). Измеряют температуру замерзания раствора. Опыт проводят не менее 2-х раз, добиваясь, сходимости результатов. Затем раствор выливают, измерительную пробирку тщательно промывают растворителем. Помещают в нее 60 см³ чистого растворителя.

Результаты измерений заносят в таблицу 4.

Молярную концентрацию растворенного неэлектролита рассчитывают по формуле:

$$b = \Delta T/K \quad (14)$$

Таблица 4 Результаты опыта

Результаты измерений	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
T_3 раствора			
T_3^0 растворителя			



3.1.2 Определение температуры плавления

Определение температуры плавления - один из самых простых и в то же время достаточно надежных способов идентификации кристаллических веществ. Кроме того, температура плавления является критерием чистоты вещества от примесей. Чистое вещество плавится в узком интервале температур: от 0,1 до 1,0⁰С. Незначительное загрязнение вещества обычно сильно понижает температуру его плавления. У загрязненного вещества наблюдается больший (более 1 град.) интервал плавления. Это явление также используют, устанавливая идентичность двух веществ (из которых одно известно) с одинаковой температурой плавления.

Цель работы:

1. Определение температуры плавления органических веществ.
2. Приобрести опыт работы на установках.
3. Приобрести навык работы со справочной температурой, и сопоставить результаты испытаний с литературными данными.

Опыт 1. Определение температуры плавления в капилляре

Подготовка установки: температуру плавления определяют в запаянном с одного конца капилляре длиной 30-40 мм и диаметром 0,5-1,0 мм. Пробу неизвестного тщательно высушенного вещества помещают на часовое стекло и растирают оплавленной стеклянной палочкой. Открытый конец капилляра опускают в вещество и медленно передвигают по поверхности стекла, при этом вещество набивается внутрь капилляра. Слой вещества в капилляре должен быть высотой 2-3 мм. Набитый капилляр прикрепляют резиновым кончиком к термометру, конец капилляра должен находиться на одном уровне с шариком термометра.

Ход опыта: термометр с капилляром помещают в прибор для определения температуры плавления (рис. 29, а), который состоит из круглодонной колбы с нагревательной жидкостью.

В качестве последней используются прозрачное парафиновое масло (температура разложения 220⁰С), концентрированную серную кислоту (до 230⁰С), смесь 70 ч. концентрированной серной кислоты и 30 ч. сульфата калия (до 350⁰С), высококипящую силиконовую жидкость.

Прибор не должен быть герметичным, поэтому на пробках делают вырезы. Прибор нагревают на песчаной бане или асбестовой сетке так, чтобы температура вначале повышалась со скоростью 5-10⁰С в минуту, а вблизи температуры плавления 1-2⁰С в минуту.



В процессе измерения отмечают две температуры: температуру начала плавления (начало образования жидкой фазы), и температуру, при которой вещество полностью расплавляется. Если температура плавления вещества выше 350°C , то в этом случае применяют металлические приборы, называемые блоками (рис. 29, б). Блок представляет собой алюминиевый цилиндр длиной 11 см и диаметром 9 см. Цилиндр просверлен по оси на глубину, точно соответствующую уровню погружения термометра. Рядом под небольшим углом находится второе отверстие с крышкой, предназначенное для капилляров с исследуемым веществом.

Блок обогревается электричеством или горелкой. Если температура плавления веществ ниже 0°C , ее определяют также в капилляре, но вместо нагревательного блока используют охлаждающий блок.

Результаты испытаний заносятся в отчет, результаты эксперимента сопоставляются с литературными данными, по которым находят неизвестное вещество [3].

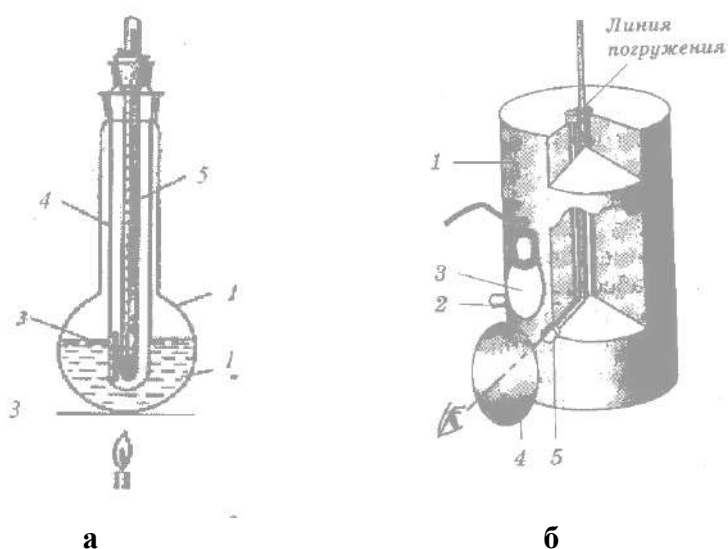


Рис. 29. Приборы для определения температуры плавления: а) круглодонная колба - 1; теплоопределяющая среда - 2; капилляр - 3; пробирка - 4; б) алюминиевый блок - 1; стеклянная пробка - 2; источник света - 3; линза - 4; глазок из слюды - 5.

Опыт 2. Определение температуры плавления под микроскопом

Под микроскопом можно проследить поведение каждого отдельного кристалла и по равномерности плавления сделать вывод об однородности и степени чистоты исследуемого вещества.

По методу Кофлера несколько кристалликов вещества на предметном стекле помещают в обогревательный блок и устанавливают

на столик микроскопа, через который наблюдают плавление. Температуру измеряют термопарой, нагревание регулируют реостатом, который устанавливают так, чтобы в интервале температуры плавления она возрастала на 2-4 °С в минуту. Определение проводят быстро, особенно эффективен этот метод для веществ, плавящихся с разложением.

3.1.3 Определение температуры кипения

Кипение – это процесс интенсивного испарения жидкости не только с ее свободной поверхности, но и во всем ее объеме. Любая жидкость характеризуется определенной температурой кипения. В зависимости от температуры плавления эта константа зависит от давления: жидкость начинает кипеть тогда, когда давление ее паров становится равным атмосферному давлению.

Температуру кипения определяют как в жидкой, так и в паровой фазе. Определение в паровой фазе дает более точный результат. Пределы значений температуры кипения являются хорошим показателем для суждения о чистоте вещества.

Цель работы:

1. Определить температуры кипения чистых веществ и их растворов.
2. Собрать установку для определения температуры кипения.
3. Приобрести навык работы со справочной литературой.

Ход опыта: В колбу Вюрца налейте 10 см³ исследуемой жидкости, внесите кипелки и закройте пробкой с термометром. Колбу нагрейте. Как только из отводной трубки в приемник упадет первая капля перегоняемого вещества, зарегистрируйте показание термометра. Если в процессе перегонки будет установлено, что температура кипения увеличилась на 10⁰С, то есть основания предполагать, что исследуемая жидкость – смесь веществ.

3.1.4 Определение плотности

Плотность – важнейшая физико-химическая характеристика, она позволяет различать изомеры, смеси веществ. Плотностью вещества (г/см³) называют отношение массы тела к его объему:

$$\rho = m/V \quad (15)$$

Относительная плотность – отношение плотности данного вещества к плотности другого вещества при определенных условиях.



Относительную плотность d жидких и твердых веществ обычно принято определять по отношению к плотности дистиллированной воды ρ_v при 4°C :

$$d = \rho / \rho_v$$

(16)

Величину d можно также выражать отношением массы взятого вещества к массе дистиллированной воды в том же объеме и при одинаковой температуре.

Относительная плотность 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 сравнения взята плотность воды при 4°C . В России принята стандартная температура 20°C ; все российские стандарты основаны на измерениях при этой температуре.

Относительная плотность большинства веществ с повышением температуры уменьшается, с понижением – увеличивается. Этот показатель – величина постоянная для каждого химически однородного вещества и для растворов при данной температуре. Поэтому по относительной плотности во многих случаях можно судить о концентрации вещества в растворе.

Цель работы:

1. Определить плотность исследуемых жидкостей с помощью различных приборов: ареометров и пикнометров.
2. Сравнить полученные результаты с литературными данными, сделать вывод о точности методов измерений.

Приборы для определения плотности: плотность определяют, применяя весы Мора или Вестфalia, ареометр или пикнометр. Определение плотности с помощью весов Мора или Вестфalia основано на законе Архимеда. Согласно закона, сила, выталкивающая погруженное в жидкость тело, равна весу вытесненной им жидкости. Измерение проводят, сравнивая плотность данной жидкости с плотностью дистиллированной воды или другой жидкости, принимаемой за эталон.

Весы Мора (рис. 30) состоят из коромысла с десятичной шкалой. К одному концу коромысла подвешена чашка, к другому – поплавков [3].

Массу поплавка подбирают так, чтобы на воздухе весы оставались в равновесии. Весы снабжены набором рейтеров. Для определения относительной плотности какого-либо твердого тела его подвешивают



вместо поплавок, точно уравнивают и погружают в воду. Уравновесив весы, находят вес вытесненной телом воды. Если тело на воздухе уравнивают грузом P , а при погружении в воду – грузом p , то относительная плотность тела равна $P/(P-p)$, т.е. весу тела, деленному на вес вытесняемой им воды. Если определяют относительную плотность жидкости, находящуюся в цилиндре.

После погружения поплавок весы снова приводят в равновесие, помещая на их правое коромысло рейтеры.

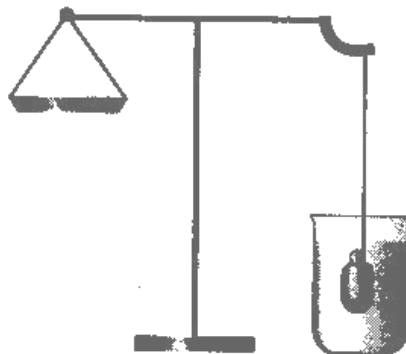


Рис. 30. Схема весов Мора

Если, например, первый рейтер встал на 9-ое деление правого плеча коромысла, второй – на 7-ое и третий на 5-ое, то относительная плотность жидкости равна 0,975.

Измерение плотности с помощью набора ареометров основано на том же принципе, что и с помощью весов Мора. В продаже имеются готовые комплекты ареометров, градуированных при определенной температуре. Сухой ареометр свободно помещают в исследуемую жидкость при температуре, указанной на ареометре; значение плотности отсчитывают непосредственно по шкале ареометра.

Способ определения плотности в пикнометрах основан на изменении массы известного объема жидкости. Вначале взвешивают пустой пикнометр, потом с водой, а затем с исследуемой жидкостью. Находят массу равных объемов исследуемой жидкости и воды. Вычислив отношение этих масс, получают относительную плотность.

Опыт 1. Определение плотности с помощью ареометра

Для определения плотности в мерный цилиндр 100–200 см³ исследуемой жидкости и осторожно погрузите ареометр. Ареометр нужно подобрать так, чтобы он свободно плавал в жидкости. Отсчет плотности проводят по верхней шкале ареометра. Деление против верхнего мениска жидкости характеризует величину плотности. Всегда



необходимо отмечать температуру, при которой определяется плотность. Если она отличается от принятой (обычно 15 или 20⁰С), то в показании ареометра необходимо вносить поправки, которые имеются в справочнике.

Опыт 2. Определение плотности с помощью пикнометра

Подготовка прибора. В опыте используются пикнометры объемом 2-3 мл. Предварительно пикнометр моют последовательно ацетоном, спиртом и эфиром. Сушат, продувая воздух резиновой грушей, снабженной трубкой с капилляром, который вводят внутрь пикнометра. Чистый и сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах, вес пикнометра заносят в журнал (отчет).

Ход опыта. Взять 10 мл дистиллированной воды и прокипятить ее 10 мин, для удаления растворенного воздуха. Охладив воду до комнатной температуры, заполняют ее пикнометр с помощью капиллярной пипетки, снабженной резиновой грушей, или ручной пипеткой с дозатором. Воду наливают так, чтобы ее уровень был выше метки, нанесенной на шейке пикнометра. Наполненный водой пикнометр закрепляют в специальном держателе и погружают в термостат так, чтобы уровень воды в шейке пикнометра был ниже уровня воды в термостате. В качестве термостата можно использовать стакан с водой, в который опущен термометр с предохранительной муфтой из резиновой трубки. Вода в термостате должна быть 20⁰С, температура поддерживается в течение 10 минут, прибавляя в емкость горячую воду или лед при непрерывном перемешивании. После выдержки уровень воды в шейке пикнометра доводят до метки по нижнему обрезу мениска, отбирая лишнюю воду с помощью капилляра или свернутых в трубочку полосок фильтровальной бумаги.

После этого пикнометр закрывают пробкой, вынимают из термостата, тщательно вытирают снаружи чистым полотенцем или фильтровальной бумагой, относят к аналитическим весам и через 20 мин взвешивают. От полученной массы воды в объеме пикнометра при 20⁰С переходят к массе воды в объеме пикнометра при 4⁰С. Опыт повторяют для воды.

После пикнометр наполняют исследуемой жидкостью. Соблюдая все описанные выше приемы, проводят взвешивание вещества в объеме пикнометра. Затем по формулам, приведенным ниже, производят расчет и составляют отчет.

Формулы для расчета постоянной пикнометра по воде:

$$d_B = m_B / V_{\text{п}}; \quad m_B = m_{\text{п+в}} - m_{\text{п}} \quad (17)$$



$$V = m_{H_2O}/d_{H_2O} = (m_{п+H_2O} - m_{п})/0,99823 \quad (18)$$

Формулы для расчета плотности исследуемой жидкости:

$$d_4^{20} = (m_{п+в} - m_{п})0,099823/(m_{п+H_2O} - m_{п}) = 0,99823 \cdot m_{п+в} - 0,99823 \cdot m_{п}/(m_{п+H_2O} - m_{п}),$$

где: 0,099823 – плотность воды при 20°C, d_v , m_v – масса и плотность вещества, V_p , m_p – объем и масса пикнометра. $m_{п+в}$ – масса пикнометра с веществом, $m_{п+H_2O}$ – масса пикнометра с водой.

Величины $m_{п}$, $m_{п+H_2O}$ определяются один раз для каждого пикнометра, заносятся лаборантом в карточку для каждого пикнометра.

3.1.5 Показатель преломления

Для идентификации жидких веществ и проверки их чистоты можно использовать наряду с другими физическими константами показатель преломления n .

Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границ раздела двух сред с разными показателями преломления. Когда луч монохроматического света переходит из одной среды в другую, его скорость изменяется, а на границе раздела между средами изменяется также и его направление (если луч проходит границу раздела не перпендикулярно, рис. 31).

Отклонение луча происходит по закону Снеллиуса:

$$n = \sin\alpha/\sin\beta = c_1/c_2 \quad (19)$$

где c_1 и c_2 – скорость света в первой и второй средах соответственно; α и β – угол падения и преломления луча света соответственно при переходе из первой среды во вторую.

Показателем преломления волны определенной длины называется постоянное отношение $\sin\alpha : \sin\beta = n$.

Показатель преломления сильно зависит от температуры. Кроме того, он резко меняется с изменением длины волны света (дисперсия).

Обычно показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени (D-линия, 589,3 нм). Температуру и длину волны (или спектральную линию) отмечают индексами, например n_D^{20} (по ГОСТУ показатель преломления определяют при 20°C).

Показатель преломления определяют рефрактометрами. Он сконструирован так, что и при полихроматическом (например, дневном) свете отмечает показатель преломления для D-линии. Для измерения нужно лишь несколько капель жидкости; точность измерения



$\pm 0,0001$. Добиваясь этого, во время измерения поддерживают постоянную температуру с точностью до $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

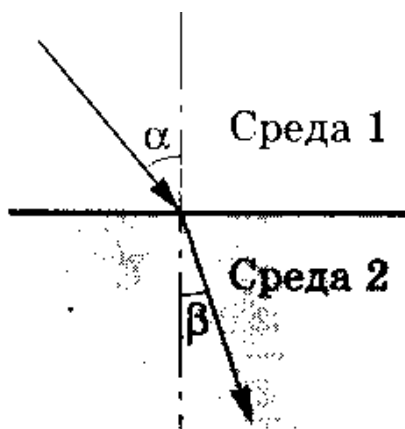


Рис. 31. Преломление света на границе двух сред.

Цель работы:

1. Определить показатель преломления исследуемой жидкости на приборах.
2. Приобрести навыки работы на приборе, получить теоретические знания в области исследования жидкостей оптическими методами исследования.
3. Произвести необходимые расчеты и сравнить результаты эксперимента со справочными данными.

Опыт 1. Определение показателя преломления растворов органических соединений.

Описание прибора: Рефрактометр ИРФ-454 Б2М.

Для измерения показателя преломления n_D и средней дисперсии $n_F - n_C$ неагрессивных жидких сред, а также для измерения процентного содержания сухих веществ в растворах по шкале сахарозы используется рефрактометр лабораторный ИРФ-454 Б2М (рис.32).

Ход работы: работу на ИРФ-454 проводят в следующем порядке. При работе в проходящем свете зеркало 2 (рис. 33) должно быть закрыто, а свет направляют на осветительную призму 3. Прошедший свет рассеивается на матовой гипотенузной грани призмы 3, входит в исследуемую среду 4 и падает на полировочную рабочую грань измерительной призмы 1 в виде множества пучков лучей, идущих под различными углами.



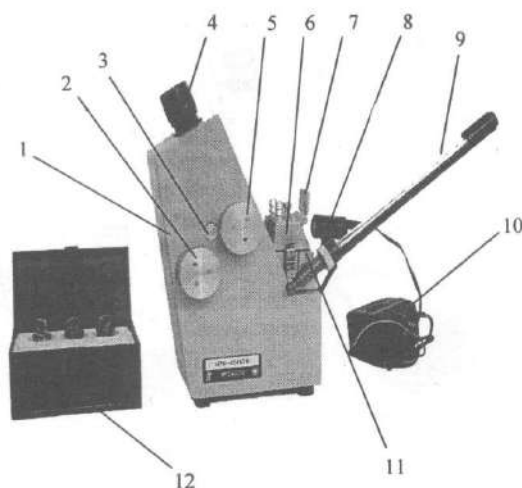


Рис. 32. Рефрактометр ИРФ-454Б2М. Корпус -1; маховик -2; заглушка -3; окуляр -4; маховик -5; оправа осветительной призмы -6; заслонка -7; осветитель -8; термометр -9; блок питания -10; оправа измерительной призмы -11; упаковка -12.

Лучи, идущие под углами $\varphi < 90^\circ$ относительно нормали к рабочей грани измерительной призмы 1, преломляются, проходят призму 1, отражаются от зеркала 16, проходят компенсатор 5, линзу 6 и фокусируются в плоскости перекрестия сетки 7 в виде светового и темного полей с резкой границей между ними, которая соответствует величине предельного угла преломления.

В ту же плоскость сетки 7 и плоскость грани призмы 9 с нанесенной на ней риской с помощью зеркала 10, объектива 1 и призмы 12 проектируется подвижная шкала 15, которая жестко связана с зеркалом 16. Подсветка 15 осуществляется с помощью поворотного зеркала 14 и светофильтра 13 естественным светом.

С помощью окуляра 8 наблюдают одновременно положение границы света и тени относительно неподвижного перекрестия сетки 7 и изображение фрагмента шкалы 15 относительно неподвижной риски призмы 9. Основные сборочные единицы смонтированы в металлическом корпусе 1 (рис. 32).

В верхней части корпуса 1 закреплен окуляр 4. Он может перемещаться вдоль оптической оси для установления резкости в пределах ± 5 диоптрий.

С правой стороны корпуса 1 расположены маховик 2 для перемещения изображения границ света и тени, маховик 5 компенсатора для устранения окрашенности границы света и тени, а также отверстие с заглушкой 3.



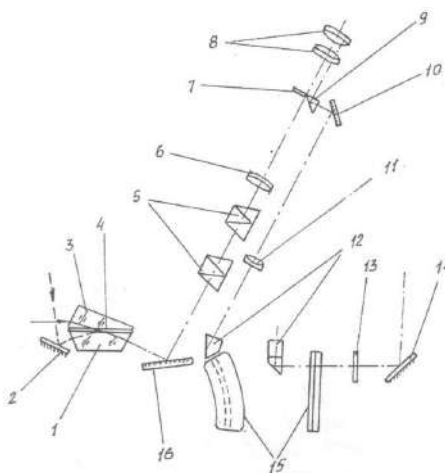


Рис. 33. Схема оптическая рефрактометра ИРФ -454 Б2М. Призма измерительная - 1; зеркало - 2; призма осветительная - 3; исследуемая среда - 4; компенсатор - 5; линза склеенная - 6; сетка - 7; окуляр - 8; призма АР-90° - 9; зеркало - 10; объектив - 11; призма - 12; светофильтр - 13; зеркало - 14; шкала - 15; зеркало - 16.

На корпусе 1 неподвижно закреплена оправа 11 с измерительной призмой и термометром 9, а также подвижная оправа 6 с осветительной призмой и заслонкой 7. Со стороны окон оправ осветительной и измерительной призм на корпусе 1 установлен съемный осветитель 8. Для питания осветителя 8 используется блок питания 10.

Для подсвечивания шкалы на крышке укреплено повторное зеркало 11 в оправе.

Показатель преломления существенно зависит от температуры. Он уменьшается приблизительно на 0,0005 при повышении температуры на 1°С. Поэтому прежде чем окончательно измерить показатель преломления, надо обеспечить при помощи термостата циркуляцию воды с температурой 20°С в специальных камерах полушарий измерительной головки и внести поправку.

Для наблюдения за постоянством температуры около измерительной головки вмонтирован термометр 9.

Когда в измерительной головке установится температура 20°С, надо маховиком 5 точно совместить границу раздела света и тени с перекрестием сетки и снять отсчет по шкале показателей преломления. Показатель лучепреломления измеряют с точностью до четвертого знака после запятой. Первые три цифры – это ближайшие, находящиеся ниже горизонтального штриха сетки. Третий знак после запятой соответствует числу целых мелких делений, расположенных ниже горизонтального штриха сетки. Четвертый знак после запятой получается визуально интерполяцией в пределах того деления, в



котором находится горизонтальный штрих сетки. По окончании измерения обе призмы протирают сухой ватой, потом ватой с ацетоном, ватой с эфиром и снова сухой ватой.

При работе с твердыми телами откинуть осветительную призму. Очистить поверхность измерительной призмы и образца. На полированную поверхность образца нанесите небольшую каплю иммерсионной жидкости и наложить его на измерительную призму. При наложении образца и умеренном нажатии на него иммерсионная жидкость должна распределяется равномерно по всей поверхности и не выступала за его края. Число интерференционных полос должно быть не более 3.

При работе с жидкостями на чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, нанесите 2-3 капли жидкости.

Измерение прозрачных жидкостей проводят в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно призмы закрыто зеркалом.

Измерение окрашенных и мутных проб проводят в отраженном свете. Для этого закрывают заслонку 7 и откидывают зеркало, с помощью его направляют свет в измерительную призму, при этом темное и светлое поля меняются местами.

Определение растворимых сухих веществ проводят по ГОСТ 28562-90. Если проба разбавлена водой, то массовую долю растворимых сухих веществ в продукте X следует вычислять по формуле:

$$X = a [1 + 100m_1/(100-E) m_2] \quad (20)$$

где: a – значение массовой доли растворимых сухих веществ, полученное для разбавленного водой продукта, %; m_1 – масса добавленной воды, г; E – массовая доля не растворимых в воде сухих веществ в продукте, %, например: $E = 0$ – для темнокрашенных прозрачных жидких продуктов; m_2 – масса навески продукта, г.

За окончательный результат измерения необходимо принимать среднее арифметическое значение результатов параллельных определений двух проб, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 0,5% для жидких и пастообразных светлокрашенных продуктов и 1% для густых и темнокрашенных продуктов.

Опыт 2. Определение показателя преломления растворов глюкозы. Определить концентрацию раствора.

Описание установки: Спектрофотометр UNICO 1201



Однолучевой **спектрофотометр Юнико 1201** специально разработан для широкого использования в лабораториях всех отраслей промышленности, решения аналитических задач в таких отраслях, как клиническая химия, биохимия, защита окружающей среды, энергетика, металлургические, химические, пищевые лаборатории, лаборатории воды и сточной воды, нефтехимии и в других сферах контроля качества, а также для учебного процесса. Общий вид спектрофотометра представлен на рис. 34.

По техническим характеристикам и возможностям спектрофотометр Юнико 1201 полностью заменяет широко применяемые в лабораторной практике фотоколориметры и фотометры фотоэлектрические типа ФЭК и КФК-2,-3,-5 и др. Например, Юнико 1201 обеспечивает определение содержания веществ в различных растворах – меди, железа, хлора, серебра; определение содержания сахара, билирубина, глюкозы, холестерина, креатина в крови и моче; мочевины, общего белка, щелочей, фосфатов в химических растворах.



Рис. 34. Спектрофотометр Юнико 1201

Спектральный диапазон измерений – 325-1000 нм.

Порядок работы:

Спектрофотометр Юнико 1201 состоит из пяти частей (рис. 35):

- галогенная лампа как источник света;
- монохроматор (дифракционная решетка для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн);
- кюветное отделение, служащее для размещения проб и калибровочных растворов;
- детектор для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;



- цифровой дисплей для индикации показаний оптической плотности и пропускания.

Диаграмма демонстрирует взаимоотношения между этими частями прибора, рис. 35.

В спектрофотометре Юнико 1201 свет от лампы фокусируется на входной щели монохроматора, где зеркало направляет пучок света на решетку. Решетка с помощью коллиматора создает в плоскости выходной щели монохроматора изображение входной щели, растянутое в спектр.

Блок - схема спектрофотометра Юнико 1201

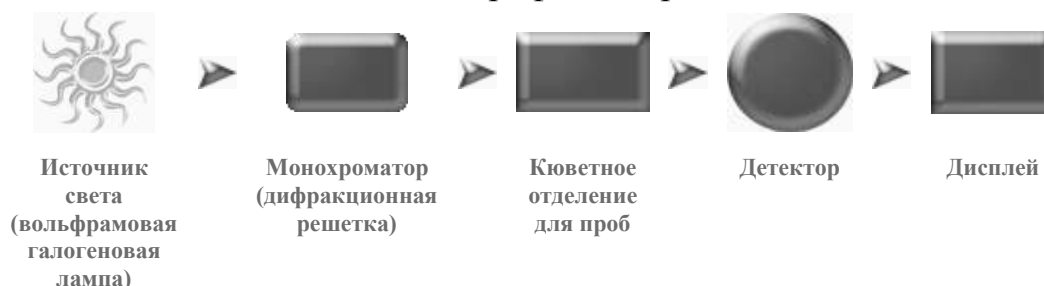


Рис. 35. Блок-схема спектрофотометра

Выходная щель выделяет из спектра монохроматический пучок света, который через один из фильтров, устраняющих рассеянный свет после дифракционной решетки, направляется в отделение для проб.

На выходе из отделения для проб пучок попадает на кремневый фотодиод и преобразуется в электрический сигнал.

Действие спектрофотометра Юнико 1201 основано на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через кювету с растворителем или «холостую пробу», и светового потока Φ , прошедшего через кювету с исследуемой средой. Коэффициент пропускания T (%) исследуемого раствора, концентрацию C (%) определяется как отношение световых потоков (или сигналов) по формуле:

$$T = \Phi / \Phi_0 \times 100 = (U - U_0) / (U_0 - U_T) \times 100$$

$$A = \lg 1/T = \lg (U_0 - U_T) / (U - U_0)$$

$$C = A \times F \quad (21)$$

Где: Φ и Φ_0 – световые потоки рабочего раствора и раствора сравнения соответственно, которые преобразуются в электрические сигналы: U_0 , U , U_T – рабочего раствора, раствора сравнения и сигнал при неосвещенном приемнике, которые преобразуются и выводятся на дисплей спектрофотометра в показаниях коэффициента пропускания, оптической плотности и концентрации; a – оптическая плотность, C – концентрация, F - коэффициент пересчета.



3.1.6 Исследование pH растворов

Водородный показатель pH – называется десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком. С помощью *pH* реакция растворов и изменение индикатора характеризуется так, как представлено в таблице 5.

Таблица 5. *Изменение цвета индикатора при действии кислот и щелочей*

Индикатор	Цвет индикатора в среде		
	<i>Кислой</i> (pH<7)	<i>Нейтральной</i> (pH=7)	<i>Щелочной</i> (pH>7)
Лакмус	красный	фиолетовый	синий
Метилоранж	розовый	оранжевый	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый

Кроме индикаторов определение *pH* среды исследуемых растворов можно проводить с помощью pH-метра/ионометра «Итан» и других приборов. pH-метр/ионометр относится к анализаторам жидкости потенциометрическим по ГОСТ 27987.

Цель работы:

1. Ознакомиться с работой прибора.
2. Определить pH растворов и известной и неизвестной значением среды.
3. Определить pH тех же растворов с помощью универсального индикатора.

Суть метода: Измерение величины водородного показателя (pH) и концентрации анионов и катионов (pX) проводятся методом прямой потенциометрии. Метод основан на измерении равновесного потенциала измерительного электрода (*E*) относительно потенциала электрода сравнения в анализируемом растворе. Потенциал измерительного электрода зависит от концентрации определяемого иона в растворе в соответствии с уравнением *Нерста*:

$$E = E^0 - Sx \lg a \quad (22)$$

где: *E* – равновесный потенциал измерительного электрода (разность потенциалов между измерительным и вспомогательным электродами), В; E^0 – стандартный электродный потенциал определяемого иона, В; *S* – крутизна градуировочной характеристики измерительного электрода для катионов ($S < 0$) и анионов ($S > 0$); *a* –



эффективная концентрация свободных ионов определяемого компонента в растворе (активность), моль/дм³.

В потенциометрии принято в качестве характеристики концентрации ионов в растворах применять величину pX (для ионов водорода pH) которая равна отрицательному десятичному логарифму эффективной концентрации иона в растворе ($-\lg a$). В соответствии с этим уравнение 22 принимает вид:

$$E = E^0 + Sx \, pX \quad (23.1) \quad \text{или} \quad E = E^0 + Sx \, pH \quad (23.2)$$

Концентрация определяемого иона в анализируемом растворе определяется по градуировочному графику, построенному в соответствии с зависимостью (22) при определении молярной концентрации ионов; в соответствии с зависимостью (23.1) – при определении pX и с зависимостью (23.2) – при определении pH .

Устройство прибора представлено на рис. 36.

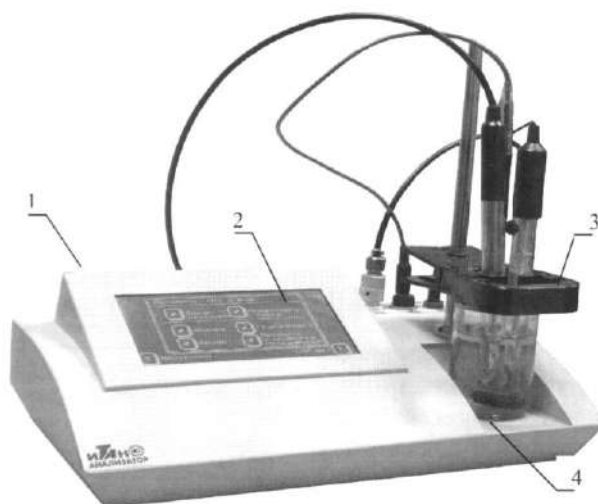


Рис. 36. Устройство pH-метра/ионометра. Корпус - 1; дисплей с сенсорной панелью управления - 2; держатель электродов - 3; гнездо для установки стаканов - 4.

Конструктивно pH метр/ионометр представляет собой прибор настольного исполнения, состоящий из металлического корпуса 1, в котором расположен

измерительный преобразователь (ИП), жидкокристаллический дисплей 2 с сенсорной панелью управления, магнитная мешалка, и держателя для электродов 3. В правой части корпуса имеется гнездо 4 для установки стакана с анализируемым раствором. Сетевой выключатель и разъем для подключения внешнего источника питания расположены на задней панели.



На передней панели (на корпусе) расположены гнездо для держателя электродов и термодатчика, разъем для подключения измерительного электрода и один разъем для присоединения вспомогательного электрода. Управление режимами работы прибора, ввод параметров, подготовка электродов, градуировка и проведение измерений осуществляются с помощью нажатия управляющих кнопок системного меню.

Подготовленную пробу помещают в стакан для измерений, подключают термодатчик, электроды и проводят измерение. По окончании измерений на дисплее отобразятся значение потенциала электрода, температуры раствора и единичный результат анализа, рассчитанный по градуировочному графику. Анализ пробы проводят по выбранной методике анализа и построенным градуировочным графиком. Максимальное число единичных измерений – четыре.

После измерения необходимо нажать кнопку обсчет и выбрать один из трех способов расчета результата анализа:

- по ГОСТ Р ИСО 5725;
- по любым соседним;
- одиночные измерения.

3.1.7 Растворимость веществ

Растворимость – это свойство вещества растворяться в растворителе. Определение растворимости позволяет сделать вывод о полярности молекул, наличии определенных функциональных групп, выбрать растворитель для перекристаллизации твердого вещества. Самыми распространенными растворителями являются: вода, петролейный эфир, 5% раствор гидроксида натрия, 5% раствор соляной кислоты, концентрированная серная кислота и др.

Ход опыта: в пробирку внесите 0,1 г твердого или 0,2 см³ жидкого вещества и небольшими порциями, постоянно встряхивая пробирку, прибавьте растворитель в количестве 3 см³. Рекомендуется подготовить несколько видов растворителей. Время на растворение не должно превышать 2-3 мин. Делают вывод о растворимости веществ в данных растворителях.

Рекомендуемая последовательность растворения приведена на рис. 37.



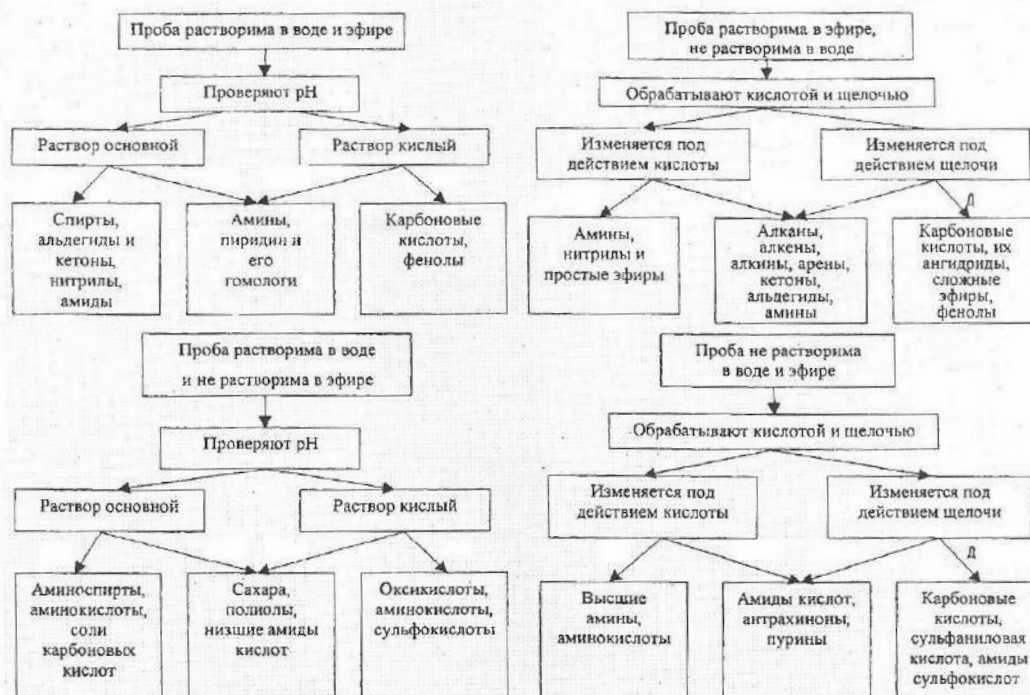


Рис. 37. Последовательность растворения веществ.

3.2 Идентификация органических соединений

3.2.1 Тонкослойная хроматографии

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – эффективный метод анализа сложных смесей веществ различных классов – углеводов, спиртов, кислот, белков, стероидов и т.д.

Суть метода: на одну сторону небольшой стеклянной пластинки с помощью специального валика наносят тонкий слой сорбента. На стартовую линию слоя сорбента наносят пробы вещества и его смесей; край пластинки ниже стартовой линии погружают в систему растворителей, налитую в широкий сосуд с пришлифованной крышкой. За счет капиллярных сил растворитель продвигается по пластинке, по мере движения жидкости по пластинке смесь веществ разделяется. Границу подъема отмечают, пластинку сушат и проявляют.

Отмечают, как указано на рис. 38 положение пятен, соответствующих исследуемым веществам и находящимся между линиями старта и фронта жидкости. Для этого измеряют расстояние от центра пятна до стартовой линии (отрезок а рис.38).

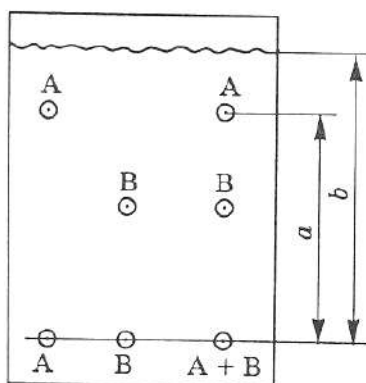


Рис. 38. Схема распределения смеси веществ на пластинке с тонким слоем сорбента (А и В - индивидуальные вещества, А+В – смесь веществ)

Далее определяют расстояние от линии фронта жидкости до стартовой точки (отрезок b , рис.38). Отношение отрезка a к отрезку b обозначают через константу R_f , характеризующую положение веществ на хроматограмме.

Для разделения смесей веществ в тонком слое применяют как адсорбционную, так и распределительную и ионообменную хроматографии.

Цель работы:

1. Изучить методику разделения веществ с помощью ТСХ.
2. Изучить работу ультрафиолетового осветителя (УФО-254).
3. Проанализировать исследуемые вещества, пользуясь справочной литературой.

Хроматографические облучатели используются для идентификации тонкослойных хроматограмм под воздействием ультрафиолетового излучения. Лампы помещены в защитный кожух, не пропускающий видимый свет, что позволяет исследовать хроматограммы в незатененных помещениях, сохраняя при этом высокую чувствительность (при поглощении ими УФ излучения 254 нм появление темных пятен исследуемых веществ на фоне флюоресцирующего слоя силикагеля).

Ход работы: в опыте используются готовые хроматографические пластинки с закрепленным слоем силикагеля. Пробу испытуемых веществ наносят на пластинку в виде растворов в эфире, хлороформе или другом растворителе точечными каплями при помощи стеклянного капилляра или пипетки вместимостью 0,1 мл. Для препаративного разделения смесей веществ, пробы наносят в виде сплошной линии. Расстояние между отдельными пробами при стандартной величине



пластинки должны быть не менее 2 см. Бумагу руками трогать нельзя, иначе при испытаниях на ней могут образовываться пятна аминокислот от вашего пота!

Прибор УФО-254 настраивают в соответствии с паспортом на прибор. Пластинку с веществами помещают в область света. При УФ-облучении пластинки вещества, поглощение в этой области спектра, обнаруживаются в виде темных пятен. Каждое пятно очерчивают и сравнивают с показателем R_f свидетелей.

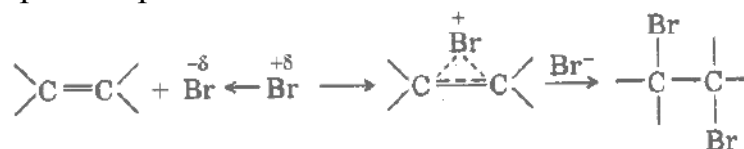
3.2.2 Качественный функциональный анализ органических соединений

В данном разделе приведены наиболее распространенные реакции на важнейшие функциональные группы, синтез некоторых органических соединений. В связи с тем, что реакции, характерные лишь для одной функциональной группы редки, обычно проводят несколько качественных реакций. Данный раздел можно использовать при выполнении УИРС.

3.2.2.1 Кратная связь

Опыт 1. Реакция с бромом

Большинство соединений, содержащих кратную связь (двойную, тройную или их комбинацию, за исключением ароматических), легко присоединяют бром по реакции:



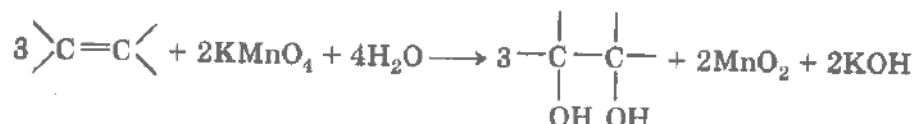
К раствору примерно 0,1 г или 0,1 мл вещества в 2-3 мл ледяной уксусной кислоты, помещенному в маленькую пробирку, добавляют по каплям при встряхивании 1%-й раствор брома в ледяной уксусной кислоте. При наличии в веществе кратной связи раствор мгновенно обесцвечивается. Для реакции удобно использовать олеиновую кислоту, аллиловый спирт, циклогексадиен [3].

Иногда соединения, содержащие водород, легко замещающийся на бром (анилин, фенол, и др.), также обесцвечивают раствор брома. Однако при этом выделяется бромоводород, который легко можно определить с помощью влажной лакмусовой бумажки. В этих случаях реакцию удобнее проводить в CCl_4 в котором HBr нерастворим.



Опыт 2. Реакция с перманганатом калия

В слабощелочной среде перманганат калия окисляет двойную связь в большинстве соединений до гликольной группировки (реакция Вагнера), восстанавливаясь при этом до оксида марганца (IV):

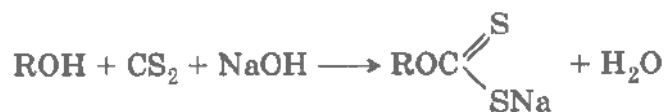


К раствору около 0,1 г или 0,1 мл вещества в 2-3 мл растворителя (вода, ацетон или пиридин), помещенному в маленькую пробирку, прибавляют, встряхивая, по каплям 0,2%-й раствор перманганата калия. При наличии кратной связи фиолетовая окраска почти мгновенно исчезает и появляется коричневый осадок диоксида марганца.

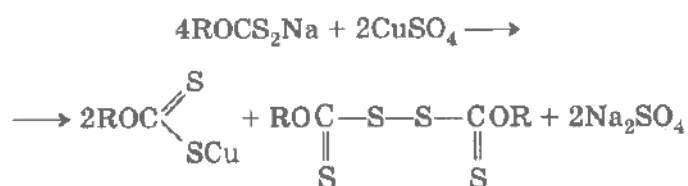
3.2.2.2. Гидроксильная группа

Опыт 1. Реакция с сероуглеродом и щелочью на первичные и вторичные гидроксильные группы.

Первичные и вторичные спирты в присутствии щелочей реагируют с сероуглеродом, образуя растворимые в воде соли алкилксантогенатов по реакции:



Соли алкилксантогенатов в реакции с растворами солей двухвалентной меди дают коричневые ксантогенаты одновалентной меди:



Ксантогенаты третичных спиртов неустойчивы и разлагаются до непредельных соединений, вследствие чего эта реакция для определения третичных спиртов непригодна.

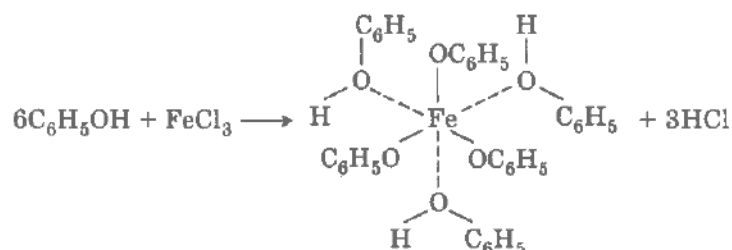
Растворяют в маленькой пробирке каплю исследуемого вещества в 1 мл эфира. Добавляют каплю сероуглерода и несколько крупинок гидроксида натрия. Смесь, встряхивая, слегка нагревают на водяной бане. Прибавляют каплю 2%-го раствора сульфата меди (II). При наличии в веществе спиртовой группы выпадает коричневый осадок



ксантогената меди. При отсутствии гидроксильных групп цвет осадка синий.

Опыт 2. Реакция на фенолы

Большинство фенолов дает интенсивную окраску с FeCl_3 :

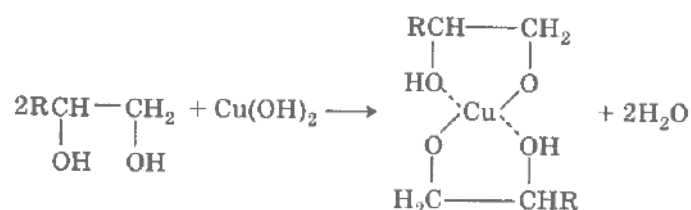


Обычная окраска раствора синяя или фиолетовая. Но у ряда сложных фенолов она бывает зеленой или красной. Реакцию проводят в водных растворах или хлороформе, чтобы отличить фенолы от енолов. Последние дают более интенсивное окрашивание в метаноле или этаноле.

В пробирке растворяют несколько кристаллов или одну каплю вещества в 1 мл воды. Встряхивая, добавляют 1 каплю 1%-го водного раствора хлорида железа. В присутствии фенольного гидроксила тотчас же появляется интенсивная окраска. Енолы в этих условиях дает слабое окрашивание.

Опыт 3. Реакция на гликоли и многоатомные спирты

Большинство полиатомных спиртов, содержащих оксигруппы у соседних атомов углерода, образуют хелатированные гликоляты меди (II), растворимые в воде и окрашенные в ярко-синий цвет.



Гликоляты устойчивы в щелочной среде, но разлагаются на исходные соединения (соли меди и гликоли) в кислой среде.

В пробирку наливают 10 капель 3%-го раствора сульфата меди и 1 мл 5%-го раствора гидроксида натрия. К смеси быстро добавляют три капли исследуемого раствора. Если в нем присутствует полиатомный спирт, голубой осадок свежевыпавшего гидроксида меди растворяется и раствор принимает интенсивно синюю окраску.



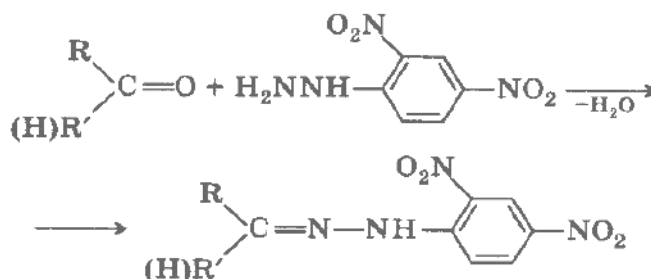
3.2.2.3 Карбонильная группа

Опыт 1. Реакция с 2,4 – динитрофенилгидразином

Наиболее общая реакция на альдегиды и кетоны – образование 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ).

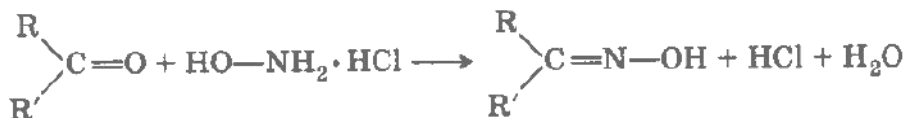
Образующейся ДНФГ обычно плохо растворим в воде, и выделяется в виде ярко-желтых или красных осадков.

В пробирку к 2 мл 2%-го раствора 2,4 – динитрофенилгидрозина в 20%-й хлорной или уксусной кислоте добавляют раствор 0,02 г исследуемого вещества в 2 мл этанола. Растворы хлорной кислоты нельзя выпаривать из-за взрывоопасности! Смесь нагревают на кипящей водяной бане и оставляют охлаждаться. ДНФГ выпадает в виде желтых или красных кристаллов или хлопьев:



Опыт 2. Реакция с солянокислым гидроксиламином

Реакция гидроксиламина с пространственно незатрудненной карбонильной группой является общей:



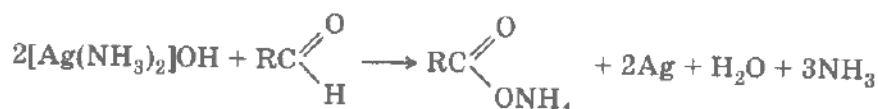
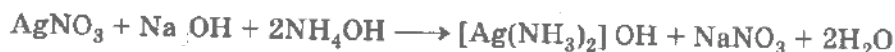
Так как солянокислый гидроксилламин обладает практически нейтральной реакцией, а образующейся оксим не является сильным основанием, то ход реакции легко контролировать по увеличению кислотности среды за счет выделения хлороводорода.

К 2 мл 3%-го раствора солянокислого гидроксиламина добавляют раствор исследуемого вещества около 0,1 г в 0,5 мл этанола. Нагревают смесь на водяной бане. Добавляют одну каплю раствора метилового оранжевого. Если исследуемое вещество содержит карбонильную группу, наблюдается покраснение индикатора. Реакции мешают карбоновые кислоты, реагирующие с гидроксиламином. В их отсутствии можно убедиться, проверив исследуемый раствор на лакмус.

Опыт 3. Реакция Толленса на альдегидную группу



Если вещество дает положительные реакции на карбонильную группу с 2,4 –динитрофенилгидразином и с солянокислым гидроксилмином, то проводят специальные реакции на альдегидную группу. Аммиачный раствор оксида серебра окисляет альдегиды до кислот. Выделяющееся при этом металлическое серебро оседает на стенках сосуда в виде зеркального слоя:



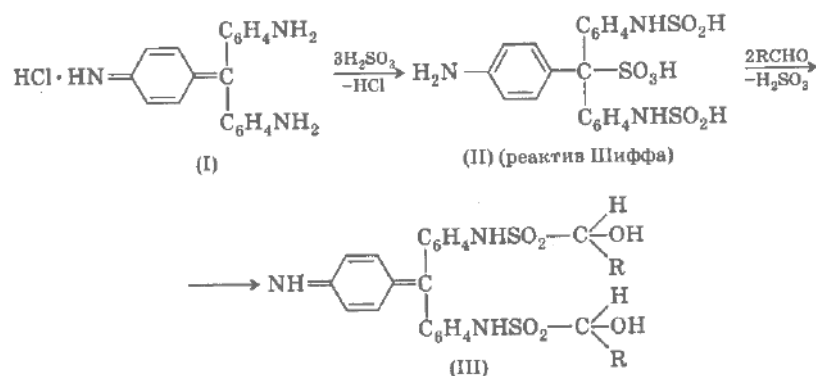
В пробирке смешивают 1 мл свежеприготовленного 10%-го раствора нитрата серебра и 1 мл 2М раствора гидроксида натрия. В смесь по каплям вносят 25%-й раствор аммиака до растворения выпавшего осадка гидроксида серебра. Добавляют несколько капель исследуемого раствора вещества в спирте. При наличии альдегида быстро начинается выделение серебра на стенках пробирки.

Подобную реакцию дают также многоатомные фенолы, diketоны и некоторые ароматические амины.

Опыт 4. Реакция с фуксинсернистой кислотой (реакция Шиффа)

Все альдегиды, метилкетоны и простейшие алициклические кетоны дают цветную реакцию с раствором фуксинсернистой кислоты.

Химизм реакции заключается в следующем: ярко-розовый раствор фуксина (I) обесцвечивается при обработке сернистой кислотой. При добавлении альдегида от бесцветного продукта присоединения (II) отщепляется молекула сернистой кислоты и снова – вследствие образования хиноидной формы (III) – появляется фиолетово-пурпурное окрашивание:



В пробирке к 1 мл свежеприготовленного бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты прибавляют каплю или кристаллик исследуемого вещества. Встряхивают, при наличии в исследуемом

веществе альдегида через несколько минут появляется интенсивная розово-фиолетовая окраска.

Приготовление фуксинсернистой кислоты: 0,2 г фуксина растворяют в 200 мл дистиллированной воды, затем добавляют 2 г гидросульфита натрия и 2 мл концентрированной серной кислоты. Если через 20 мин жидкость не обесцвечивается, добавляют 0,1 г активированного угля и встряхивают, а затем фильтруют. Раствор хранят в темной склянке.

3.2.2.4 Карбоксильная группа

Опыт 1. Реакция на кислотность среды

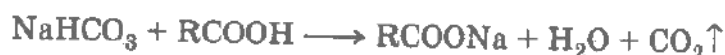
Карбоновые кислоты, будучи кислотами средней силы ($K_1 \approx 10^{-3}$ - 10^{-5}), заметно диссоциируют в водном растворе и окрашивают лакмус или Конго:



Раствор исследуемого вещества в воде наносят на бумажку Конго. Алифатические и ароматические карбоновые кислоты окрашивают ее в темно-синий цвет, довольно быстро бледнеющий. Аналогичную реакцию дают сульфокислоты, нитрофенолы и некоторые другие соединения с «кислым» атомом водорода.

Опыт 2. Реакция с гидрокарбонатом натрия

Карбоновые кислоты вытесняют из гидрокарбоната натрия оксид углерода (IV):



В пробирку наливают 2 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия и 0,2 мл 50%-го исследуемого раствора в спирте или в воде. При наличии кислоты выделяются пузырьки CO_2 .

Опыт 2. Образование нерастворимых солей

Свинцовые и серебряные соли карбоновых кислот сложного строения плохо растворимы в воде и выпадают в виде белых осадков:



Исследуемый раствор в количестве 1 мл осторожно нейтрализуют 5%-м раствором гидроксида натрия до pH 7-8 по универсальной индикаторной бумажке. Добавляют несколько капель



концентрированного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или AgNO_3 . При наличии карбоновой кислоты мгновенно выпадает объемистый белый осадок.

3.2.2.5 Углеводы

Опыт 1. Общая реакция на углеводы с α -нафтолом (реакция Молиша)

Под действием серной кислоты на самые различные углеводы (кроме моносахаридов) первоначально идет гидролиз. Образующийся моносахарид конденсируется в 5-оксимелфурфурол. Последний конденсируется с двумя молекулами α -нафтола. Смесь слегка мутнеет из-за выпадения α -нафтола. Осторожно из маленькой пипетки по стенке пробирки приливают 1 мл концентрированной серной кислоты, так чтобы она опустилась на дно, не смешавшись с водным слоем. При наличии в исследуемом веществе углеводов на границе слоев появляется красно-фиолетовое кольцо.

Опыт 2. Взаимодействие сахаров с солями меди (II) в щелочном растворе (реакция Троммера)

В 2 мл 25-го раствора моно-или дисахарида вливают 1 мл 2М раствора гидроксида натрия и 2 капли 5%-го раствора сульфата меди (II). Выпадающий гидроксид быстро растворяется, давая темно-синий раствор вследствие образования хелатов меди. Медленно нагревают верхнюю часть пробирки в пламени горелки до начала кипения. В присутствии восстанавливающих (глюкоза) сахаров синий цвет исчезает, выделяется желтый или красно-коричневый осадок; если сахара не восстанавливающие (сахароза), то изменение окраски не происходит.

Опыт 3. Реакция Селиванова на фруктозу

Смешивают 1 мл 3%-го раствора фруктозы с 2 мл реактива Селиванова и нагревают 2-3 мин на кипящей водяной бане. Появление ярко-красного окрашивания указывает на присутствие фруктозы. Реактив Селиванова готовят растворением 0,05 г резорцина в 100 мл соляной кислоты.

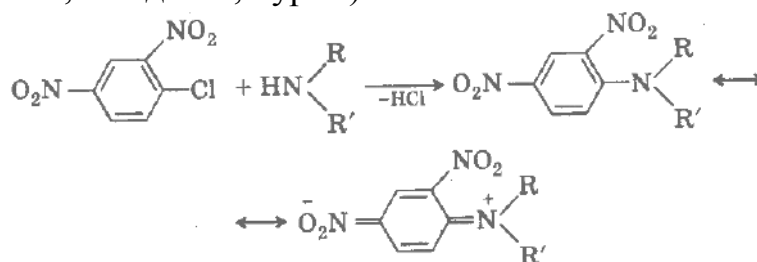
3.2.2.6 Амины

Опыт 1. Обнаружение аминогруппы по реакции с 2,4-динитрохлорбензолом



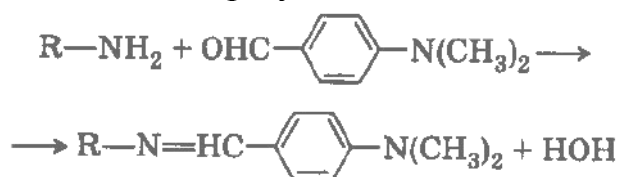
В бесцветном 2,4 –динитрохлорбензоле атом хлора весьма подвижен и в мягких условиях реагирует с аминами, образуя окрашенные в желтый цвет продукты конденсации. Реакция проходит только со свободными основаниями.

К 1-2 каплям исследуемого эфирного раствора вещества прибавляют 1-2 капли 15-го эфирного раствора 2,4-динитрохлорбензола и выпаривают эфир на водяной бане. Желтое или бурое остающееся пятно указывает на наличие аминов. Гетероциклы, содержащие атом азота с основными свойствами, также дают положительную реакцию (пиридин, хинолин, имидазол, пурин):



Опыт 2. Обнаружение первичных аминов реакцией с *n* – диметиламинобензальдегидом (реакция Эрлиха)

Соединения с первичной аминогруппой реагируют с *n* – диметиламинобензальдегидом, образуя желтые основания Шиффа:



Каплю насыщенного бензольного раствора *n* – диметиламинобензальдегида помещают на полоску фильтровальной бумаги. Наносят каплю исследуемого эфирного раствора и помещают в сушильный шкаф при 100⁰С на 3-4 мин. При положительной реакции появляется желто-оранжевое пятно.

Опыт 3. Обнаружение третичных аминов по реакции с лимонной кислотой и уксусным ангидридом

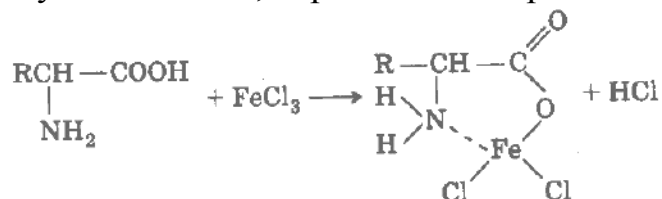
Каплю раствора (2 г лимонной кислоты в 100 мл уксусного ангидрида) смешивают с кристалликом или каплей исследуемого вещества. Нагреваю смесь на кипящей водяной бане. При наличии третичных аминов появляется пурпурно-красное окрашивание.

3.2.2.7 Аминокислоты. Белки

Все описанные ниже качественные реакции приведены для α – аминокислот, имеющих наиболее важное значение в жизни организмов. Аминокислоты других типов обычно обнаруживают, используя качественные реакции на *амино*-и карбоксильную группу.

Опыт 1. Реакция аминокислот с FeCl_3

При действии хлорида железа в водных растворах на аминокислоты образуются хелаты, окрашенные в красный цвет:

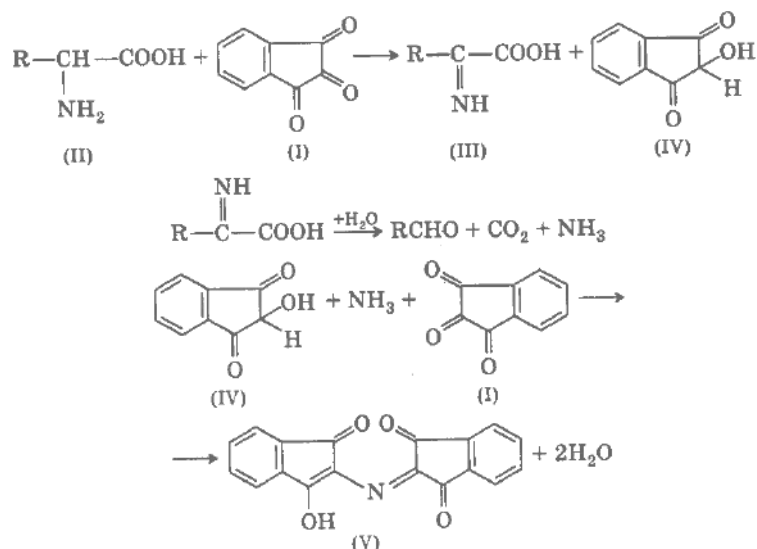


При добавлении минеральных кислот окраска исчезает.

К 0,05 г α – аминокислоты, растворенной в 1 мл воды, добавляют каплю 3%-го раствора FeCl_3 . Возникшая красная окраска доказывает присутствие аминокислот.

Опыт 2. Реакция с нингидрином

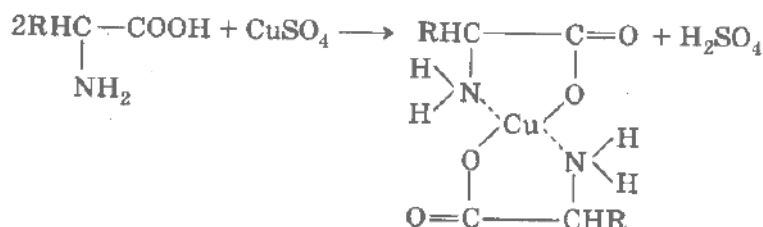
Трикетогидринден (I) дегидрирует аминокислоту (II) до иминокислоты (III), превращаясь в спирт (IV). Иминокислота разлагается, образуя альдегид, CO_2 и NH_3 . Последний конденсируется с избытком нингидрина (I) и спиртом (IV), давая сине-фиолетовый краситель (V):



В 1 мл 1%-го раствора аминокислоты вливают каплю 0,03%-го раствора нингидрина. Смесь нагревают до кипения. Появление желтой, красной или синей окраски подтверждает присутствие аминокислоты.

Опыт 3. Реакция с солями меди

В слабокислых среда аминокислоты дают с солями меди ярко-синие хелаты:



Для сдвига равновесия вправо ее лучше проводить в буферном растворе с добавкой ацетата натрия.

В 1 мл 15-го раствора аминокислоты вносят кристаллик медного купороса и кристаллик ацетата натрия. В присутствии аминокислоты раствор становится густо-синим [3].

Опыт 4. Ксантопротеиновая реакция на белки

В пробирку вносят около 1 мл 10%-го раствора яичного альбумина и 1 мл концентрированной азотной кислоты.

Примечание: белок куриного яйца отделяют от желтка, растворяют при размешивании в 200 мл воды и фильтруют через вату.

Образующийся при нагревании сгусток белка окрашивается в желтый цвет, который от добавления крепкого раствора аммиака переходит в оранжевый. Окрашивание возникает в результате нитрования остатков ароматических аминокислот белковой молекулы.

Ксантопротеиновая реакция обнаруживает наличие в белке одиночных или конденсированных ароматических ядер, т.е. остатков таких кислот как фенилаланин, тирозин, триптофан.

Опыт 5. Биуретовая реакция на белки

В пробирку с 1 мл 10%-го раствора яичного альбумина вливают 1 мл 10%-го раствора гидроксида натрия и 2 капли 25-го раствора медного купороса. Появляется красно-фиолетовое окрашивание, указывающее на наличие в белковой молекуле пептидных связей $-\text{CO}-\text{NH}-$.

Продукты распада белка – полипептиды – также дают биуретовую реакцию. Цвет образующихся медных комплексов определяется числом

аминокислот, связанных пептидной связью. Дипептиды дают синюю окраску, трипептиды – фиолетовую, а тетрапептиды и более сложные – красную.

Опыт 6. Реакция на серу в белках

В 1 мл 10%-го раствора яичного альбумина вливают 1 мл 30%-го раствора гидроксида натрия и 3-4 капли раствора ацетата свинца (II). При кипячении выделяется коричнево-черный осадок сульфида свинца.

Опыт 7. Реакция Миллона

К 1 мл 10%-го раствора яичного альбумина прибавляют 1 мл реактива Миллона и нагревают. Образование кирпично-красного сгустка указывает на присутствие белка.

3.2.3 Синтез некоторых органических веществ

Опыт 1. Синтез этилацетата

Синтез проводят в приборе для простой перегонки (рис. 22), заменив термометр капельной воронкой. В колбу Вюрца емкостью 100 мл помещают смесь 3 мл этанола и осторожно при перемешивании добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на песчаной бане до температуры 140°C (термометр в бане). После этого через капельную воронку добавляют смесь 20 мл этанола и 20 мл ледяной уксусной кислоты с такой же скоростью, с какой отгоняется образующейся эфир. Реакция продолжается 1,5-2 часа, в течение которых необходимо следить, чтобы температура в бане не превышала 140°C .

К отобранному дистилляту при перемешивании небольшими порциями добавляют насыщенный раствор гидрокарбоната натрия (примерно равный объем) для нейтрализации непрореагировавшей уксусной кислоты. После прекращения бурного выделения газа смесь переносят в делительную воронку и энергично встряхивают в течение нескольких минут, периодически открывая кран воронки. Водный (нижний) слой сливают, добавляют в воронку равный объем 50%-го раствора хлорида кальция и встряхивают несколько минут, извлекая при этом непрореагировавший этанол. После этого отделяют этилацетат (верхний слой) и высушивают его безводным хлоридом кальция. Высушенный эфир перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре $75-79^{\circ}\text{C}$. Выход продукта примерно 65% [5].



Опыт 2. Синтез бензойной кислоты

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником (рис. 22) помещают 3,4 г растертого в порошок перманганата калия, 1,2 мл толуола, 75 мл воды и 2-3 «кипятильника». Смесь нагревают на песчаной бане в течение 3-4 часов при периодическом взбалтывании. В процессе реакции исчезает фиолетовая окраска перманганата калия и появляется бурый осадок оксида марганца. Если реакционная смесь после указанного времени остается окрашенной, то через форштос холодильника добавляют несколько капель этанола до полного обесцвечивания раствора. Смесь охлаждают, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием и промывают на фильтре горячей водой (2 порции по 10 мл). Фильтрат, содержащий бензоат калия, упаривают в фарфоровой чашке до объема 15-20 мл и добавляют к нему 20%-ю хлороводородную кислоту до кислой реакции на лакмус. Выпавшую бензойную кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтрате холодной водой и перекристаллизовывают из воды с добавлением активированного угля. Выход примерно 70%, т.пл. 122⁰С [5].

Опыт 3. Синтез ацетилсалициловой кислоты

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным воздушным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают смесь 1,5 г салициловой кислоты, 3 мл уксусного ангидрида и 3-4 капли 85%-го раствора фосфорной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане при температуре 70-80⁰ в течение 30 мин, после чего охлаждают в бане со льдом и приливают в колбу 20 мл холодной воды. Ацетилсалициловая кислота выпадает в виде кристаллического осадка, который отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают сначала ледяной водой, а затем небольшим объемом холодного толуола. Неочищенный продукт помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, снабженную обратным водяным холодильником, и растворяют в минимальном объеме кипящего этанола (этанол добавляют маленькими порциями через форштос холодильника).

Горячий спиртовой раствор выливают в 2,5-кратный объем теплой воды (50⁰), образовавшемуся прозрачному раствору дают медленно остыть. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, и высушивают на воздухе. Выход примерно 80%, т.пл. 128-136⁰С.

Опыт 4. Синтез *n*-ацетамидофенола (парацетамол)

В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным воздушным холодильником помещают 3,1 г очищенного *n*-ацетамидофенола и 10 мл воды. К полученной суспензии добавляют 3,6



мл уксусного ангидрида. Смесь нагревают на водяной бане при периодическом взбалтывании. Через 10 минут от начала кипения весь *n*-ацетамидофенол переходит в раствор. После охлаждения из реакционной смеси выкристаллизовывается продукт, который отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре холодной водой (2 порции по 10 мл). Неочищенный *n*-ацетамидофенол перекристаллизовывают из воды с добавлением активированного угля. Выход примерно 85%, т.пл. 169⁰С [5].

4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Данный раздел может быть рекомендован при выполнении лабораторных работ, предусмотренных в курсе органической химии для студентов заочного обучения экологических специальностей.

4.1 Алканы

Алканами называют ациклические насыщенные углеводороды общей формулой C_nH_{2n+2} . Отличие последующих членов ряда на 1 метиленовую группу CH_2 . Члены ряда называются гомологами, а сам ряд гомологическим.

Природными источниками алканов являются нефть, попутные нефтяные газы и природный газ. Наибольшее значение имеет нефть, которая представляет сложную смесь органических соединений в основном углеводородов. В ней так же содержится небольшое количество кислорода, азот серосодержащие соединения.

Физические свойства: при стандартных условиях алканы C_1 - C_4 – газы, нормальный алканы с C_5 - C_{17} – жидкости, начиная с C_{18} и выше – твердые вещества. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи возрастают температуры кипения и плавления алканов. Алканы практически нерастворимы в воде, так как их молекулы неполярны и не взаимодействуют с молекулами воды. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом и с малополярными растворителями, например: бензол, тетрахлорметан, диэтиловый эфир и др.

Химические свойства: в обычных условиях алканы химически инертны. Они устойчивы к действию многих реагентов: не взаимодействуют с активными щелочами, концентрированными минеральными кислотами, не окисляются сильными окислителями – перманганатом калия, хромовой смесью. Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью σ – связей C-C и C-H, а также



неполярностью связей С-С и очень низкой полярностью связей С-Н. Эти связи не склонны к ионному разрыву, но способны расщепляться гомолитически под действием свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны радикальные реакции, в результате которых получаются соединения, в которых атомы водорода замещаются на другие атомы или группы атомов (галогенирование, нитрование, окисление).

Качественной реакцией алканов является действие на них пламенем, обычно определяют путем исключения. Низшие алканы горят голубоватым пламенем.

Экологические последствия: загрязнение алканами атмосферы, почвы, водоемов, подземных вод происходит при добыче нефти, газа, транспортировке жидких и газообразных углеводородов, переработке, производстве и использовании [1].

Так, например: наибольшими источниками загрязнения почвы является нефтеразведка, нефтедобыча, транспортировка нефти, утечка при использовании и хранении. Вредное влияние нефтепродуктов на состояние и продуктивность почв связано с образованием на поверхности газонепроницаемой пленки, губительной для растительного и животного мира.

Профилактика борьбы с загрязнением почв связана с жестким контролем организационно-технических мероприятий: предварительное устройство территории скважин, нефте-, газопроводов, организация хранения и уничтожения загрязненных масс, контроль технического состояния нефте-, газопроводов, нормативный контроль эксплуатации скважин, разлива нефти, использования нефти и нефтепродуктов.

Основными источниками загрязнения водоемов являются добыча и транспортировка нефти (морские промыслы). Профилактика борьбы с загрязнениями водоемов и подземных вод включает следующие организационно-технические мероприятия: устройство и очистка промышленных стоков механическими, химическими и биологическими методами, отведение специальных мест хранения и очистки промышленных стоков.

Наиболее сложной считается проблема загрязнения атмосферы. Основными источниками являются: выделение углекислого газа в результате сжигания углеводородов, что ведет к парниковому эффекту на Земле и уменьшению толщины озонового слоя, а также поступление газообразных углеводородов в атмосферу при добыче, разрывах газопроводов, промышленных выбросах. Не маловажным является, то,



что увеличение диоксида углерода в атмосфере происходит за счет уменьшения лесного покрова Земли.

Цель работы:

1. Собрать установку для получения метана. Провести эксперимент.
2. Изучить физические и химические свойства, ответить на контрольные задания, сделать выводы, составить отчет.

Опыт 1. Получение метана

Опыт проводится в приборе, представленном на рис. 39.

В пробирку 1 поместите 6 лопаточек безводного ацетата натрия и 10 лопаточек гидроксида натрия, смесь тщательно перемешайте. Вставьте в пробку с газоотводной трубкой. Пробирку горизонтально закрепите в лапке штатива. В пробирку 2 поместите 6 капель бромной воды, в пробирку 3 – 6 капель раствора перманганата калия. Нагрейте пробирку 1 с реакционной смесью сначала осторожно, а затем усильте нагревание. Опустите газоотводную трубку в пробирку 2 так, чтобы конец ее погрузился в бромную воду. Через 1 -2 минуты замените пробирку 2 на пробирку 3. Убедитесь, что исходная окраска растворов при пропускании газа не изменилась.

Не прекращая нагревания реакционной смеси, удалите пробирку 3 и подожгите метан у конца газоотводной трубки.

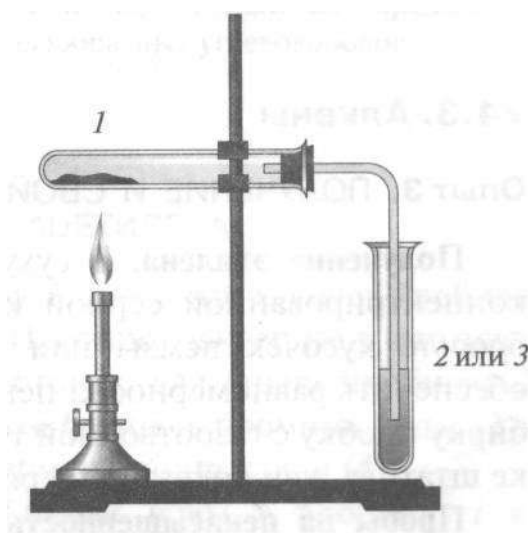


Рис. 39. Прибор для получения метана

Метан горит голубым пламенем. Прекратите нагревание. После остывания в пробирку 1 прибавьте 2-3 капли хлороводородной кислоты. Наблюдайте выделение пузырьков газа диоксида углерода [5].



Опыт 2. Доказательство насыщенности вазелинового масла

В одну ячейку фарфоровой пластины поместите 1 каплю раствора перманганата калия, в другую – 1 каплю бромной воды. В каждую из ячеек прибавьте по 1 капле вазелинового масла и перемешайте. Наблюдайте, что происходит с растворами?

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции образования метана.
2. Почему метан и вазелиновое масло не взаимодействуют с бромной водой и перманганатом калия?
3. Напишите схему реакции горения метана.
4. Объясните причину выделения диоксида углерода при добавлении хлороводородной кислоты к содержимому пробирки 1 опыта 1 после завершения реакции.
5. Какой состав имеет вазелиновое масло?

4.2 Алкены

Алкенами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь. Общая формула ациклических алкенов C_nH_{2n} .

Алкены являются ценным сырьем для промышленного органического синтеза. В природе они практически не встречаются, поэтому разработано много методов получения алкенов различного строения. Важнейшими способами получения являются крекинг из высококипящих фракций нефти, реакции элиминирования – это отщепление двух атомов или групп от соседних атомов углерода с образованием между ними π – связи.

Физические свойства алкенов: низшие гомологи C_2 - C_4 при стандартных условиях газы, C_5 - C_{17} – жидкости, высшие гомологи – твердые вещества. Алкены не растворимы в воде и хорошо растворимы в большинстве органических растворителей.

Качественные реакции алкенов: при действии на алкены разбавленных растворов перманганата калия в нейтральной или слабощелочной среде при низкой температуре ($0-20^\circ C$) происходит разрыв π – связей и присоединение гидроксильной группы к каждому двоевязанному атому углерода, в результате получают двухатомные спирты (гликоли). Визуально можно наблюдать обесцвечивание пурпурной окраски раствора и образование коричневого осадка оксида марганца (IV). В более жестких условиях, а именно при окислении



перманганатом калия в кислой среде или нейтральной при нагревании, а также хромовой смесью, в алкенах происходит полный разрыв двойной связи с образованием максимально окисленных продуктов, чаще всего – карбоновых кислот.

При действии на алкены бромной воды происходит также ее обесцвечивание.

Экологической проблемой алкенов является их широкое применение в производстве высокомолекулярных соединений (ВМС), которую можно разделить на 2 аспекта: собственно производство и утилизация использованных изделий из ВМС.

Основными загрязнителями при производстве ВМС являются летучие вещества, такие как: хлористый водород, фтористый водород, хлор, аммиак, синильная кислота, этилен, пропилен, бутилен, хлористый винил и др. Острой проблемой является утилизацию промышленных стоков заводов производителей.

Химические свойства: важнейшие реакции алкенов представлены на рисунке 40 [5]

Острой проблемой является то, что изделия из ВМС являются долговечными, слабо подвергаются разрушению кислородом и биodeградации. В настоящее время используются два способа утилизации изделий из ВМС. Первый: путем сбора и сортировки такие изделия подвергаются вторичной переработке и применению. Второй: твердые отходы обычно сжигают. Оба метода имеют свои ограничения. По этим причинам актуальной становится проблема получения ВМС и изделий из них нового поколения с заданным сроком службы, подверженных биodeградации.

Цель работы:

1. Собрать установку для получения этилена. Провести эксперимент.
2. Изучить физические и химические свойства алкенов. Проанализировать полученные результаты, ответить на контрольные задания, сделать выводы, составить отчет.

Опыт 1. Получение и свойства этилена.

а) Получение этилена. Соберите установку для получения этилена (аналогично рис. 35). В сухую пробирку 1 поместите 12 капель концентрированной серной кислоты, 4 капли этанола и бросьте кусочек пемзы или неглазурованного фарфора, чтобы обеспечить равномерное кипение при нагревании. Вставьте в пробирку пробку с газоотводной трубкой и закрепите пробирку в лапке штатива.



б) Проба на ненасыщаемость. В пробирку 2 поместите 6 капель бромной воды, в пробирку 3 – 6 капель раствора перманганата калия. Опустите газоотводную трубку в пробирку так 2 так, чтобы ее конец погрузился в бромную воду. Осторожно нагрейте реакционную смесь, находящуюся в пробирке 1. В пробирке 2 происходит обесцвечивание бромной воды. Не прекращая нагревания, замените пробирку 2 на пробирку 3. Происходит обесцвечивание раствора перманганата калия.

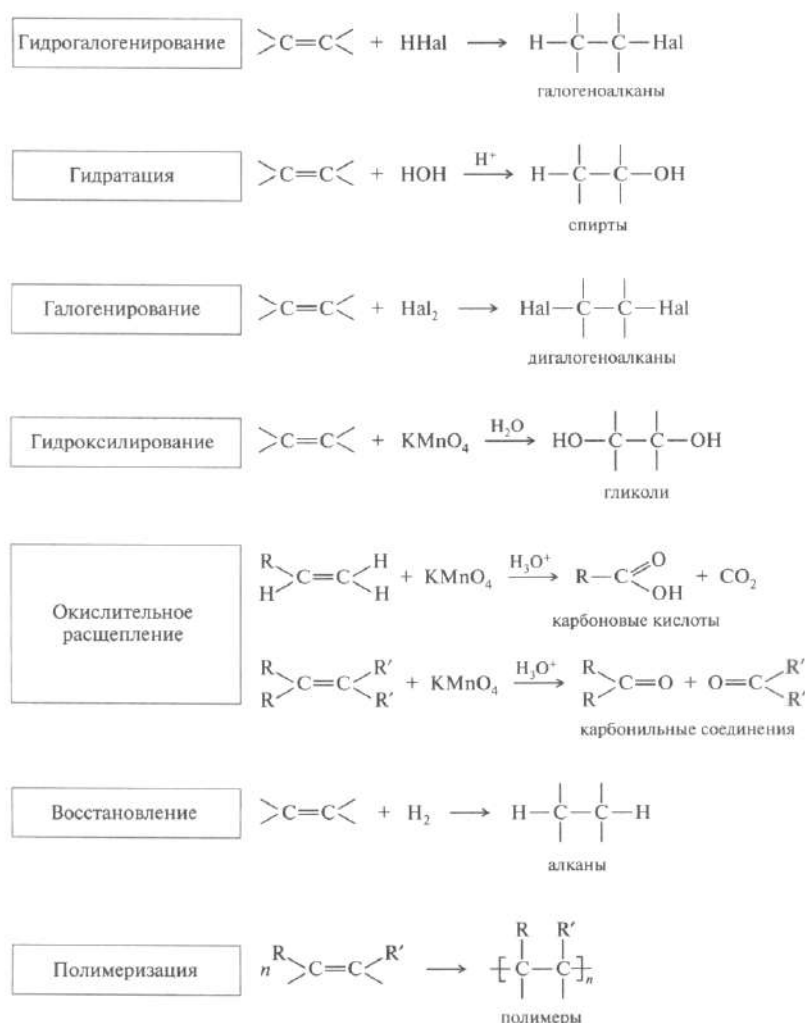


Рис. 40. Важнейшие реакции алкенов.

в) Горение этилена. Удалите пробирку 3 и подожгите у конца газоотводной трубки выделяющейся этилен. Этилен горит слабо коптящим пламенем. Прекратите нагревание [6].

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции образования этилена.



2. Напишите схему реакции этилена с бромной водой и перманганатом калия?
3. Напишите схему реакции горения этилена.
4. В бытовом газовом баллоне находится сжиженный пропан. Как определить, имеется ли в нем примесь непредельных газообразных углеводородов?

4.3 Алкины

Алкинами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} .

В природе встречаются редко, хотя полиацетилены найдены во многих растениях.

Техническое значение ацетилена и его гомологов очень велико, они используются как исходное сырье для получения продуктов органического синтеза.

Физические свойства: в гомологическом ряду ацетилена при нормальных условиях газообразными веществами являются только ацетилен, метилацетилен, этилацетилен. Начиная с изомерного диметилацетилена и до гептадецина алкины являются жидкостями, с октадецина -1 - твердые вещества. Плотности, температуры кипения, плавления у алкинов выше, чем у соответствующих алкенов, тем более – алканов. Строение алкинов позволяет низшим гомологам ацетилена образовывать более плотно упакованные молекулярные кристаллические решетки по сравнению с алкенами и алканами, что и отражается на их физических свойствах.

Основные способы получения алкинов – пиролиз природного газа, и карбидный метод.

Химические свойства: особенность алкинов, имеющих концевую тройную связь, состоит в их способности отщеплять протон под действием сильных оснований, т.е. проявлять слабые кислотные свойства, при этом образуются соли. Ацетилениды серебра и меди (I) легко образуются и выпадают в осадок при пропускании ацетилена или монозамещенного ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра Ag_2O или хлорида меди $CuCl$. Ацетиленид серебра – белый, постепенно темнеющий осадок, ацетиленид меди – осадок красновато-коричневого цвета. Эти реакции являются качественными на алкины с концевой тройной связью, применяются для обнаружения взрывоопасного ацетилена в производственных помещениях. Кроме приведенных реакций для алкинов характерны реакции галогенирования,



гидрогалогенирования, гидратации, реакции окисления и восстановления.

Одной из наиболее распространённых областей применения ацетилена является его использование для сварки и резки металлов в строительстве и монтажно-ремонтных работах. Получение ацетилена гидролизом карбида кальция приводит к образованию больших объемов карбидного шлама, который после предварительной обработки может использоваться в качестве строительного материала, так как содержит большое количество гидроксида кальция, но трудноотделяемые сильнопахнущие и токсичные примеси затрудняют утилизацию шлама. Экологически вредное производство уксусного альдегида по Кучерову, связанное с применением очень ядовитого ртутного катализатора, следует заменить на более прогрессивные технологии получения этого продукта – по Шостаковскому или окислением этилена.

Промышленные производства с применением ацетилена во второй половине 20 века вытеснены в основном более прогрессивными технологиями на основе предельных и непредельных углеводородов.

Цель работы:

1. Собрать установку для получения ацетилена. Провести эксперимент.
2. Изучить физические и химические свойства ацетилена. Проанализировать полученные результаты, ответить контрольные задания, сделать выводы, составить отчет.

Опыт 1. Получение и свойства ацетилена

а) Получение ацетилена. В пробирку 1 поместите кусочек карбида кальция величиной с горошину. Пробирку закрепите в штативе как показано на рис. 35. Приготовьте для опыта пробирку 2 и пробирку 3: в пробирку 2 поместите 6 капель бромной воды, в пробирку 3 – 6 капель раствора перманганата калия.

б) Горение ацетилена. Добавьте 4 капли в пробирку 1 и вставьте пробку с газоотводной трубкой. Подожгите выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки. Ацетилен горит коптящим пламенем.

в) Пробы на ненасыщаемость. Быстро погрузите конец газоотводной трубки в пробирку 2. В ней происходит обесцвечивание бромной воды. Замените пробирку 2 на пробирку 3. В ней происходит обесцвечивание раствора перманганата калия.

Опыт 2. Образование ацетиленида меди



Удалите пробирку 3 и выньте газоотводную трубку из пробирки 1. Поднесите к отверстию пробирки 1 полоску фильтровальной бумаги, смоченной аммиачным раствором хлорида меди (I). На бумаге появляется красновато-коричневое окрашивание. По окончании реакции в пробирку 1 добавьте 1 каплю раствора фенолфталеина, при этом появляется малиновое окрашивание.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции образования ацетилена из карбида кальция.
2. Почему при пропускании ацетилена через бромную воду происходит ее обесцвечивание? Напишите схему реакции ацетилена с бромной водой и перманганатом калия?
3. Напишите схему реакции горения ацетилена.
4. Образованием какого соединения объясняется появление красновато-коричневого окрашивания фильтровальной бумаги? Напишите схему реакции.
5. Чем объясняется наличие в пробирке 1 щелочной среды?

4.4 Арены

Аренами называются циклические углеводы, объединяемые понятием ароматичности (содержат бензольное ядро), которые обуславливают особые признаки в строении и химических свойствах.

Источником получения ароматических соединений является процесс коксования угля без доступа воздуха. Продуктами такого процесса являются кокс, каменноугольная смола и коксовый газ. Каменноугольная смола является сложной смесью ароматических соединений, из которой фракционной перегонкой выделяют свыше 160 индивидуальных продуктов. Из легкого масла (до 100⁰) получают вторичной фракционной перегонкой бензол, толуол, ксилолы, пиридин. Из среднего масла (100-230⁰С) фракционной перегонкой получают нафталин, фенол, хинолин. В тяжелом масле (230-270⁰С) содержатся нафталин, фенол, хинолин, крезолы и др.

В настоящее время одним из источников ароматических углеводородов является нефть.

Физические свойства: ароматические углеводороды являются малополярными соединениями и по физическим свойствам во многом похожи на другие углеводороды. Бензол и его гомологи, содержащие не более трех атомов углерода вне кольца, представляют собой бесцветные жидкости со специфическим запахом, нерастворимые в



воде, но хорошо растворимые в органических жидкостях. Бензол и его ближайшие гомологи являются сами хорошими растворителями для многих малополярных органических веществ. Все арены горят сильно коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода в молекулах.

Химические свойства: арены относятся к высоконенасыщенным соединениям, тем не менее, для них не характерны реакции присоединения, свойственные алкенам и алкинам. Так, бензол не обесцвечивает бромную воду и не реагирует с перманганатом калия даже при кипячении. Причина такого отличия заключается в высокой энергии сопряжения ароматической системы. Поэтому арены вступают в реакции, в результате которых ароматичность сохраняется, т.е. в реакции замещения. В реакции, сопровождающиеся нарушением ароматичности, арены вступают только в жестких условиях. В целом химические свойства аренов определяются реакционной способностью бензольного кольца, реакции представлены на рис. 41.

Экологический аспект: крупнейшим загрязнителем окружающей среды являются коксохимические производства. В процессе коксования, тушения коксового пирога атмосфера загрязняется коксовым газом, содержащим CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , NH_3 , HCN , H_2S , SO_2 , ненасыщенные углеводороды. Компоненты каменноугольной смолы загрязняют водоемы и подземные воды. Такое загрязнение особенно болезненно для сибирского региона, так как пониженная температур северных рек и обыденность их по этой причине микрофлорой практически исключают естественную биологическую очистку промышленных сбросов, например, рек Томь, Обь [1].

Для решения этих проблем необходимо внедрение организационно-технических мероприятий, например, сухой способ тушения кокса (инертным газом), системы полного и замкнутого водооборота, улавливание и полное использование коксового газа, жесткий контроль технологических процессов.

Цель работы:

1. Познакомиться с лабораторными способами получения бензола.
2. Изучить физические и химические свойства бензола и его гомологов.
3. Сравнить реакционную способность бензола и толуола.
4. Познакомиться со свойствами полиядерных ароматических углеводородов.
5. Проанализировать полученные результаты, ответить на контрольные задания, сделать выводы, составить отчет.



Опыт 1. Получение бензола из бензойной кислоты и изучение его свойств

а) Получение бензола. В ступке готовят тонкоизмельченную смесь из 2 г бензойной кислоты и 4 г натронной извести. Полученную смесь пересыпают в пробирку и закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опускают в сухую пробирку, охлаждаемую водой со льдом (или снегом).

Пробирку со смесью тщательно прогревают в пламени спиртовки до образования прозрачного раствора. При дальнейшем нагревании в приемной пробирке образуется бензол, который обычно кристаллизуется.

Он имеет характерный запах, поэтому опыт необходимо проводить в вытяжном шкафу.

К исходной смеси добавляют 1-2 капли концентрированной соляной кислоты. Опишите наблюдаемые явления.

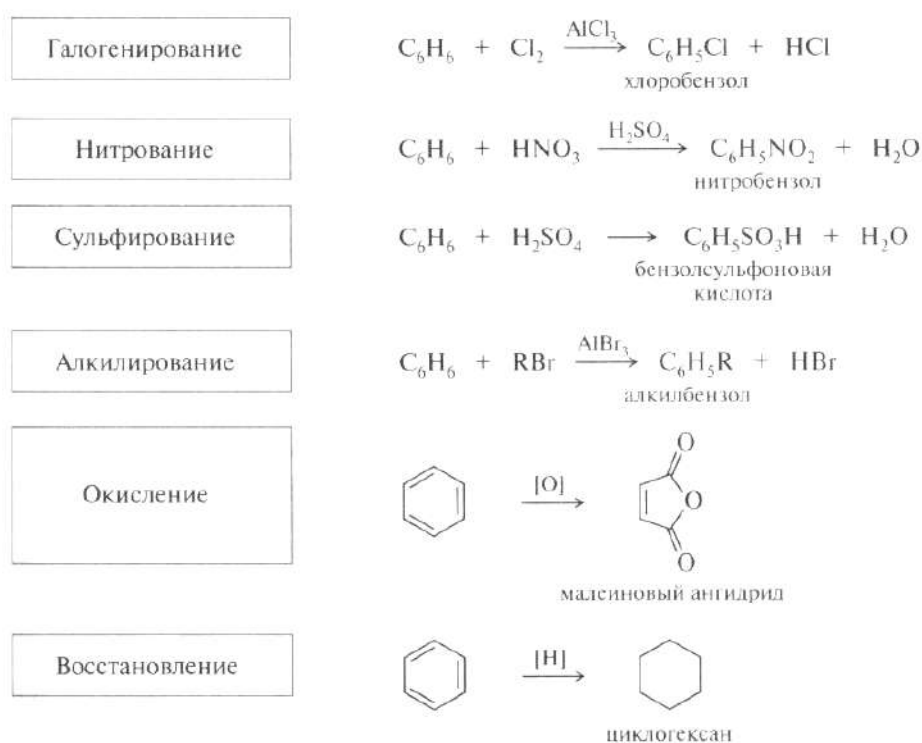


Рис. 41. Важнейшие реакции бензола.

б) Свойства бензола. Полученный бензол разделяют на три пробирки. В первую добавляют 1 мл воды, во вторую - 1 мл этанола, в



третью – 1 мл диэтилового эфира. Взбалтывают содержимое пробирок и наблюдают растворимость в данных растворителях.

Помещают в фарфоровую чашечку 1 каплю бензола и поджигают его (опыт проводят в вытяжном шкафу).

В две пробирки наливают по 0,5 мл очищенного бензола. В первую добавляют 1 мл бромной воды, во вторую – 1 мл раствора перманганата калия и одну каплю раствора серной кислоты и смеси энергично встряхивают и дают отстояться в вытяжном шкафу.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции получения бензола.
2. Сделайте вывод о растворимости бензола в воде и органических растворителях.
3. Опишите наблюдаемое явление при взаимодействии с соляной кислотой продуктов реакции в пробирке, в которой получали бензол. Напишите уравнение реакции.
4. Составьте уравнение горения бензола на воздухе. Отметьте характер горения и сравните с горением метана.
5. Сравните окислительные свойства бензола и ациклических углеводов.

Опыт 2. Сульфирование ароматических углеводов

В две пробирки помещают по 3 капли бензола толуола, в третью пробирку – несколько кристаллов нафталина. В каждую пробирку приливают по 4- 5 капель концентрированной серной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане при постоянном встряхивании. Нафталин часто возгоняется и кристаллизуется на стенках пробирки выше уровня жидкости, его необходимо повторно расплавить, прогревая всю пробирку. Для каждого углеводорода отмечают время, необходимое для получения одного раствора.

После этого пробирки охлаждают в холодной воде и добавляют в них по 0,5 мл воды. Если сульфирование прошло полностью, образуется прозрачный раствор, так как сульфокислоты хорошо растворимы в воде.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции сульфирования аренов. Какие производные получаются? В какое положение идет замещение на сульфогруппу в толуоле и нафталине?
2. Расположите в ряд по увеличению реакционной способности в реакции сульфирования бензол, толуол, нафталин.



Опыт 3. Нитрование бензола и толуола

В плоскодонной колбочке (или стакане) осторожно при охлаждении в холодной бане смешивают 2 мл концентрированной азотной кислоты с 3 мл концентрированной серной кислоты (опыт проводят в вытяжном шкафу!). Охлажденную смесь делят на две пробирки и постепенно отдельными каплями добавляют по 1,5 мл в одну бензол, в другую – толуол, постоянно встряхивая. При этом следят, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50-60⁰С. После добавления арена смесь встряхивают 3-5 мин и выливают в стаканчик, содержащий 20 мл воды. Нитросоединения оседают в виде тяжелых маслянистых капель и имеют характерный запах.

Нитросоединения сливаются в специальные склянки для утилизации.

Контрольные задания:

1. Напишите схемы реакций аренов и назовите продукты реакций. В какое положение идет замещение на нитрогруппу в толуоле?
2. Сравните время образования нитропроизводных бензола и толуола и отметьте их цвет.

Опыт 4. Нитрование нафталина

В пробирку с 0,3 г нафталина добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,4 г/см³). Смесь размешивают стеклянной палочкой и нагревают 5 минут на кипящей водяной бане. Далее горячий раствор вливают в стакан с холодной водой. При охлаждении нитронафталин кристаллизуется.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции нитрования нафталина. В какое положение идет замещение на нитрогруппу в нафталине? Отметьте цвет полученного продукта.

Опыт 5. Бромирование бензола, толуола и нафталина

В три сухие пробирки помещают по 1 мл бензола, толуола и 0,1 г нафталина (опыт проводят в вытяжном шкафу!). В каждую пробирку добавляют по 1 мл раствора брома в четыреххлористом углероде. Пробирки осторожно нагревают в пламени спиртовки до слабого кипения.

После охлаждения в пробирку с бензолом добавляют несколько крупинок порошка восстановленного железа и снова осторожно подогревают смесь 2-3 мин. Затем содержимое пробирки выливают в пробирку с 2 мл воды.



Аналогично проводят опыт с толуолом.

Контрольные задания:

1. Возможно ли протекание реакции бензола, толуола и нафталина с раствором брома в четыреххлористом углероде? Напишите схемы реакций.
2. Зачем добавляют восстановленное железо? Сделайте вывод о бромировании аренов в присутствии железа и без него. Напишите схемы реакций.
3. Сравните химическое отношение бензола к бромю с алканами и алкенами.

Опыт 6. Окисление гомологов бензола

В две пробирки наливают по 0,5 мл толуола и *n* – ксилола. В каждую пробирку добавляют равное количество раствора перманганата калия, подкисленного каплей раствора серной кислоты. Содержимое пробирок встряхивают в течение 2 минут.

Контрольные задания:

1. Опишите наблюдаемые явления и составьте схемы реакций окисления гомологов бензола. Какие продукты образуются в результате реакций?
2. Оцените способность к окислению в ряду аренов: бензол, толуол, *n* – ксилол.

Опыт 7. Изучение подвижности галогена в бензольном ядре и боковой цепи

В две пробирки помещают по 0,5 мл хлорбензола и хлористого бензоила, добавляют пятикратное количество воды и нагревают до кипения. К горячим растворам приливают по 2 капли раствора нитрата серебра.

Контрольные задания:

1. Объясните наблюдаемые явления. Напишите схемы реакций с нитратом серебра.
В общем выводе по работе ответьте на следующие вопросы:
 1. Какова реакционная способность аренов в реакциях замещения и присоединения по сравнению с алканами, алкенами, алкинами? Какие реакции наиболее характерны для аренов?
 2. Сравните реакционную способность нафталина и бензола в реакциях электрофильного замещения.
 3. Сделайте вывод об отношениях бензола и его гомологов к окислителям.



4.5 Спирты

Спиртами называют производные углеводородов, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп, связанных с ненасыщенным атомом углерода.

Спирты и фенолы широко представлены в животном и растительном мире. Этиловый спирт в малой концентрации присутствует в воздухе, почвенных водах как продукт спиртового брожения, постоянно идущего в природе. Высшие твердые спирты встречаются или в свободном виде (цетиловый спирт $C_{16}H_{33}OH$ в спермацете кашалота), или в виде сложных эфиров пальмитиновой, стеариновой, других высших кислот (пчелиный, растительный, животный воски).

Ненасыщенные спирты – моно- и сесквитерпенового рядов являются составной частью многих душистых эфирных масел. Глицерин в виде сложных эфиров высших карбоновых кислот входит в состав растительных и животных жиров и масел.

Физические свойства: спирты нормального (неразветвленного строения), содержащие не более 11 атомов углерода, представляют собой жидкости, высшие гомологи – твердые вещества. Для нормальных и первичных спиртов температура кипения возрастает примерно на $15-20^{\circ}C$ при переходе к следующему гомологу.

Низшие спирты (C_1-C_3 и трет-бутиловый спирт) смешиваются с водой во всех отношениях. С ростом углеродной цепи растворимость спиртов в воде уменьшается. Относительная плотность всех спиртов меньше единицы. Низшие спирты имеют характерный алкогольный запах и жгучий вкус, средние гомологи имеют резкий и удушливый запах, высшие спирты практически не пахнут.

Низшие многоатомные спирты – вязкие бесцветные жидкости, не имеющие запаха, неограниченно смешивающиеся с водой и этанолом, обладают сладковатым вкусом.

Важнейшими способами получения спиртов являются гидратация алкенов (промышленный способ получения низших спиртов), гидролиз галогенопроизводных (лабораторный способ), гидрирование карбонильных соединений.

Химические свойства: следствием большой электроотрицательной атома кислорода в молекуле спирта является поляризация связей $O-H$ и $C-O$. На атомах водорода, непосредственно связанных с атомом кислорода, возникают частичные положительные заряды. Полярность связи $O-H$ определяет ее склонность к гетеролитическому разрыву с



отщеплением атома водорода в виде протона. Следовательно, спирты могут выступать в роли ОН-кислот. Полярная связь С-О также способна разрываться гетеролитически. Атом углерода, связанный с гидроксильной группой, может выступать в роли электрофильного центра, и, следовательно, подвергаться нуклеофильной атаке (для спиртов возможно протекание реакции нуклеофильного замещения).

В тоже время наличие в молекуле спирта атома кислорода, имеющего неподеленные пары электронов, предопределяет спиртам свойства оснований.

Важнейшие реакции спиртов приведены на рис. 42 [5].

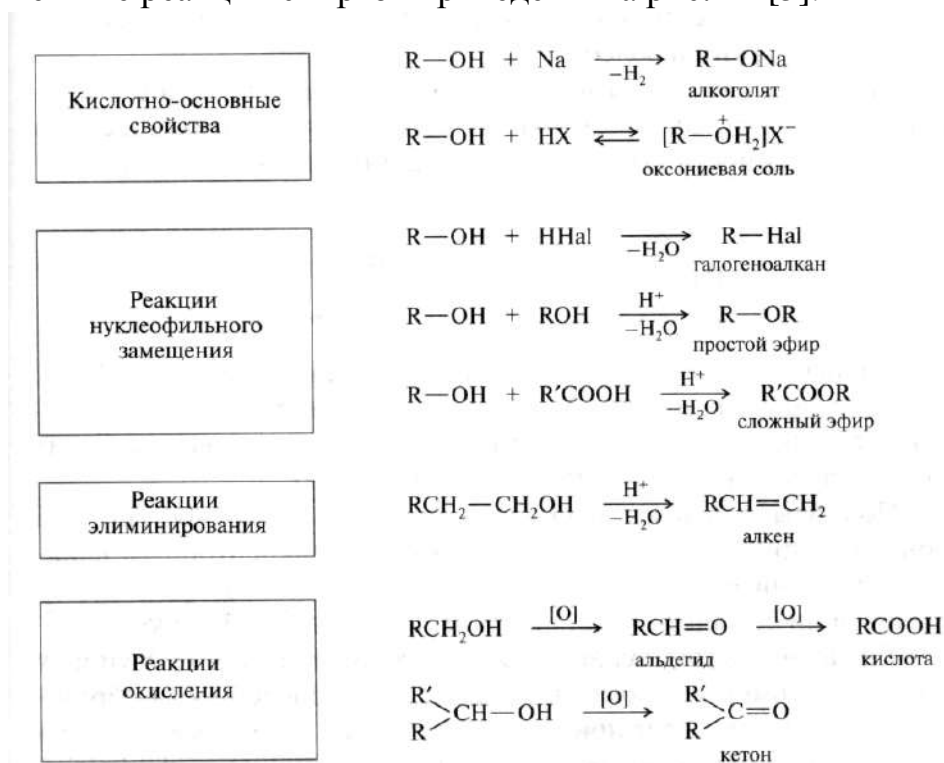


Рис. 42. Важнейшие реакции спиртов.

Экологический аспект: уменьшение отрицательных экологических последствий производства спиртов достигается переходом на более безвредные технологии, в частности, на окислительные, которые позволяют резко снизить объем сточных вод рассольного типа и газовые выбросы, особенно галогеноводородов.

Цель работы:

1. Изучить некоторые физические и химические свойства предельных одноатомных спиртов. Отметить качественную реакцию на многоатомные спирты.



Опыт 1. Растворимость спиртов в воде и их кислотный характер

В сухую пробирку наливают 1 мл этанола. По каплям добавляют к спирту 1 мл воды.

Раствор этанола разделяют на две пробирки и добавляют в первую 1-2 капли раствора лакмуса, во вторую – столько же раствора фенолфталеина.

Опыт повторяют с изоамиловым спиртом.

Контрольные задания:

1. На основе проведенных наблюдений сделайте вывод о растворимости в воде предложенных спиртов.
2. Изменяется ли окраска индикаторов? Сделайте вывод о кислотном характере водного раствора этанола.

Опыт 2. Отношение спиртов к активным металлам

В сухую пробирку поместите 3 капли этанола и кусочек металлического натрия размером с рисовое зернышко, предварительно отжатого от керосина на фильтровальной бумаге. Соберите выделяющийся водород, прикрыв пробирку пальцем. Затем поднесите пробирку отверстием к пламени и быстро уберите палец. Смесь водорода с воздухом сгорает с характерным «лающим» звуком.

Образовавшейся в пробирке белый осадок этоксида натрия растворите добавлением 2-4 капель воды и внесите в полученный раствор 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Отметьте появление малинового окрашивания.

Контрольные задания:

1. Какое свойство спиртов проявляется в реакции с металлическим натрием? Напишите схему этой реакции.
2. Напишите схему реакции, протекающей при добавлении к раствору этоксида натрия воды.
3. На основании проделанного опыта дайте сравнительную оценку кислотных свойств этанола и воды. Какое из двух веществ является более сильной кислотой и почему?
4. Чем объясняется появление малинового окрашивания?

Опыт 3. Окисление этанола

В пробирку поместите 2 капли этанола, 2 капли раствора дихромата калия, и 1 каплю раствора серной кислоты. Полученный оранжевый раствор слегка нагрейте над пламенем горелки до начала изменения цвета. Обычно уже через несколько секунд появляется



зеленое окрашивание, характерное для солей хрома (III). Одновременно ощущается запах ацетальдегида (запах антоновских яблок).

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции окисления этанола.
2. Какое соединение выступает в качестве окислителя в данном опыте? По какому признаку можно судить о его восстановлении?

Опыт 4. Получение диэтилового эфира

В сухую пробирку вносят по 0,5 мл этанола и концентрированной серной кислоты. Смесь подогревают до образования бурого раствора и к еще горячей смеси очень осторожно приливают еще 0,5 мл этилового спирта.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции и укажите ее тип. По какому признаку можно определить диэтиловый эфир?
2. Через какие промежуточные стадии протекает реакция? Почему реакцию проводят при незначительном нагревании?
3. Имеет ли влияние на состав продуктов реакции соотношение этанола и серной кислоты?

Опыт 5. Образование сложного эфира

В пробирку наливают по 0,5 мл изоамилового спирта и концентрированной уксусной кислоты, затем добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно нагревают и выливают в стакан с водой.

Контрольные задания:

1. Напишите схему уравнения реакции, назовите продукты. Укажите тип реакции. По какому признаку можно определить образующейся сложный эфир?
2. Отметьте растворимость сложного эфира в воде?

Опыт 6. Качественная реакция на спирты

В пламени спиртовки сильно прокаливают медную проволоку, имеющую на конце петлю. Затем опускают ее в пробирку с 1 мл этанола.

Контрольные задания:

1. Какого цвета становится медная проволока после прокаливания? Почему? Напишите схему уравнения реакции.



2. Какого цвета становится проволока после опускания ее в этанол? Появляется ли запах? Какому веществу он соответствует? Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Образование хелатных комплексов

В пробирку поместите 5 капель раствора сульфата меди (II) и 5 капель раствора гидроксида натрия. Образуется голубой студенистый осадок гидроксида меди (II). Содержимое пробирки разделите на две, в первую из них добавьте 1 каплю глицерина, а во вторую – 1 каплю этиленгликоля. Встряхните содержимое обеих пробирок, осадок в них переходит в раствор, который в обоих случаях приобретает интенсивный синий цвет.

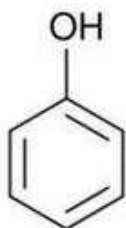
Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции, лежащей в основе растворения осадка гидроксида меди (II). Какой структурный фрагмент должен содержаться в молекулах спиртов, способных растворять гидроксид меди (II).

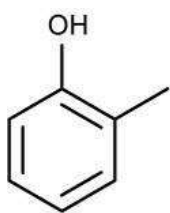
2. С какой целью можно применить реакцию образования хелатных комплексов?

4.6 Фенол и его гомологи

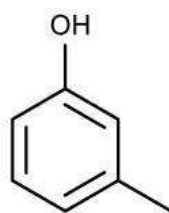
Фенолами называют производные *аренов*, в которых один или несколько атомов водорода ароматического кольца замещены на гидроксильные группы. В зависимости от числа гидроксильных групп различают одноатомные и многоатомные спирты. Монозамещенные фенолы могут существовать в виде трех структурных изомеров, например *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры.



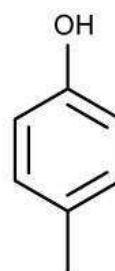
фенол



ortho-cresol



meta-cresol



para-cresol

Физические свойства:

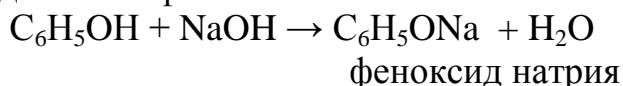
Одноатомные спирты в основном представляют собой кристаллические вещества, реже - жидкости, с характерным запахом. Многоатомные фенолы запаха не имеют. Все фенолы обладают низкой





Частичное смещение электронной плотности атома кислорода в сторону бензольного кольца приводит к повышению полярности связи О-Н и, следовательно, увеличению подвижности атома водорода гидроксильной группы. Кислотность фенолов значительно выше, чем кислотность спиртов.

Повышенная кислотность фенолов проявляется в том, что они взаимодействуют с водными растворами щелочей, образуя соли, называемые феноксидами или фенолятами:



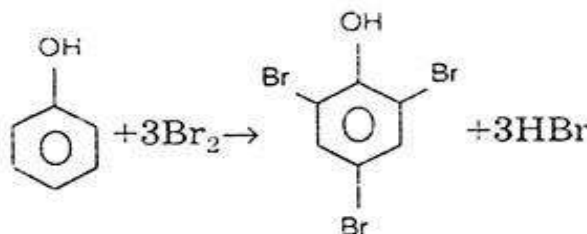
Феноляты сравнительно устойчивы к гидролизу и в отличие от алкоголятов, могут существовать в водных щелочных растворах. Однако при пропускании через такой раствор тока диоксида углерода феноляты превращаются в свободные фенолы.

Кислотные свойства фенолов ослабляются при введении в бензойное кольцо электронодонорных заместителей и усиливаются, если заместитель является электроакцепторным.

Основные свойства фенолов чрезвычайно низки из-за сопряжения пары электронов атома кислорода с π -электронами ароматической системы. Поэтому фенолы не образуют солей даже с сильными минеральными кислотами.

Реакции ароматического кольца. Благодаря электронодонорному влиянию фенольного гидроксила электронная плотность ароматического кольца повышена по сравнению с бензолом, особенно в *орто* и *пара* – положениях. Фенолы значительно активнее в реакциях замещения, чем бензол.

Галогенирование. При действии на фенолы бромной воды замещение идет во все свободные *орто* и *пара* – положения и не требует применения катализатора. Эта реакция используется для качественного обнаружения фенола:



2,4,6-трибромфенол

Сульфирование. Фенолы достаточно легко сульфуются концентрированной серной кислотой. При комнатной температуре



образуются оба изомера сульфоновых кислот, при нагревании – практически только *пара*-изомер.

Нитрование. Фенол нитрируется даже на холоду разбавленной азотной кислотой, однако, выход продуктов – изомерных нитрофенолов не превышает 50%. Причиной этого является легкая окисляемость фенолов. Чтобы избежать окисления, фенол предварительно сульфатируют до дисульфоновой кислоты, а затем подвергают нитрированию в жестких условиях.

Реакции окисления. Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. Фенол уже при состоянии на воздухе приобретает розовую или красную окраску. При окислении фенола хромовой смесью основным продуктом окисления является ненасыщенный циклический дикетон – *п*-бензохинон (хинон). Двухатомные фенолы – гидрохинон и пирокатехин – окисляются еще легче.

Экологические аспекты фенола связаны с процессами выделения из каменноугольной смолы при коксовании угля. Подробно они изложены в разделе 4.3. Более экономичный и экологически чистым является кумольный способ получения, в настоящее время этим путем производят около 80% фенола в мире.

Цель работы:

1. Ознакомление с физическими и химическими свойствами фенола и его гомологов.
2. Оценить взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного ядра.

Опыт 1. Растворимость фенола

Ход опыта: в термический химический стакан или колбу внести 19 г фенола и прилить 38 мл воды. Встряхнуть смесь, наблюдать изменения в растворе. Нагреть раствор, определить температуру, при которой смесь становится однородной. Охладить раствор. Растворить фенол в глицерине. Описать процессы растворения фенола в воде и органическом растворителе.

В выводе написать, почему фенол в свободном состоянии является кристаллическим веществом, при обычных условиях плохо растворим в воде, но хорошо в глицерине.

Контрольные задания:

1. Сделайте вывод о зависимости растворимости фенола в воде от температуры и при смене растворителя.
2. Что при расслоении представляют собой верхний и нижний слой.



Опыт 2. Кислотные свойства фенола

а) К смеси фенола и воды, полученной в опыте №1 прибавить по каплям 10%-ный раствор едкого натрия до образования гомогенного раствора. Проверить полученный раствор универсальным индикатором и определить рН среды.

Полученный раствор разделяют на 2 части, к одной из них добавляют раствор соляной кислоты. Аналогичные опыты провести с резорцином.

б) На два листочка фильтровальной бумаги в центр каждого нанесите по 1 капле растворов резорцина и фенола. В середину каждого из полученных пятен нанесите по 1 капле раствора гидроксида натрия. Напишите уравнения реакции, сделайте вывод о скорости окисления фенола и резорцина.

в) К смеси фенола и воды, полученной в опыте №1 прибавить раствор Na_2CO_3 . Наблюдать выделение газа. Написать уравнение реакции, объяснить, почему эта реакция необратима.

Контрольные задания:

1. Объясните наблюдаемые явления при добавлении растворов щелочи и соляной кислоты. Напишите схемы реакций.
2. Охарактеризуйте кислотные свойства фенола и резорцина.
3. Сравните отношение фенолов и спиртов к щелочам? В чем отличие и почему?

Опыт 3. Реакция нитрирования

Ход опыта: к смеси фенола и воды, полученной в опыте №1 прибавить по каплям 20%-ный раствор азотной кислоты. Написать уравнение реакции.

Контрольные задания:

1. Написать схему реакции нитрования фенола.
2. Почему реакции электрофильного замещения в кольце фенола протекают легко.

Опыт 4. Реакции окисления

Ход опыта: В 2 пробирки налить по 2-3 мл растворов фенола, резорцина в каждую добавить по 2-3 капли раствора перманганата калия.

Контрольные задания:

1. Написать схемы реакций. Объяснить механизм протекания химических реакций.



Опыт 5. Качественная реакция с хлоридом железа (III)

Ход опыта: В 2 пробирки налить по 2-3 мл растворов фенола, резорцина в каждую добавить по 2-3 капли раствора железа (III). Наблюдать на белом экране характерные цветные эффекты. Написать уравнения реакций.

Контрольные задания:

1. Отметьте окраски полученных растворов. Может ли быть данная реакция качественной на фенолы?

Опыт 6. Сульфинирование

В двух пробирках смешивают несколько кристаллов фенола с 2-3 каплями концентрированной серной кислоты и встряхивают их до растворения. Одну из пробирок нагревают на кипящей водяной бане 2-3 мин. Содержимое пробирок выливают в пробирки с 2 мл холодной воды (осторожно!).

Контрольные задания:

1. Опишите наблюдаемые явления. Объясните происходящее. Составьте схемы реакций.

2. В какое положение идет замещение на сульфогруппу? К какому типу относится данная реакция?

Опыт 7. Получение фенолформальдегидных смол

В пробирку помещают несколько кристаллов фенола и 1 мл раствора формальдегида. Смесь нагревают до растворения фенола. Через 3 мин к раствору добавляют 5 капель концентрированной соляной кислоты и продолжают нагревание до расслоения смеси. Пробирку помещают в стакан с холодной водой. После образования четкой границы между слоями сливают воду и быстро выливают смолу на предметное стекло.

Испытывают образовавшуюся смолу на растворимость в спирте.

Небольшое количество смолы нагревают в фарфоровой чашке до затвердевания. Испытывают растворимость в спирте затвердевшей смолы.

Контрольные задания:

1. Какое строение имеет смола – линейное или сетчатое? Как называется полученная смола? Напишите схему ее образования.

2. Какой тип реакции лежит в основе получения смолы?

3. Какова растворимость в спирте полученной смолы до и после затвердевания?



4.7 Альдегиды и кетоны

Альдегидами называют соединения, в которых карбонильная группа соединена с углеродным радикалом и атомом водорода; общая формула класса



Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами; общая формула класса $R-C(O)-R'$. Для альдегидов и кетонов часто используется название оксосоединения, так как двоевязанный атом кислорода $=O$ называется *оксогруппой*.

В зависимости от строения углеводородных радикалов альдегиды и кетоны бывают *алифатическими*, *алициклическими* и *ароматическими*.

В молекулах кетонов радикалы могут быть одинаковыми или разными, поэтому кетоны делятся на симметричные и несимметричные.

Физические свойства: карбонильные соединения не способны образовывать водородные связи, поэтому их температуры кипения значительно ниже, чем у соответствующих спиртов. Однако, температуры кипения кетонов обычно несколько выше, чем изомерных им альдегидов. С увеличением длины углеводородного радикала эти различия несколько сглаживаются.

В обычных условиях только формальдегид находится в газообразном состоянии, остальные *оксосоединения* – жидкости или твердые вещества. Формальдегид имеет резкий и неприятный запах, некоторые высшие альдегиды имеют приятный запах и применяются в парфюмерии.

Для получения альдегидов и кетонов используют следующие методы получения: окисление алкенов хлоридом палладия в присутствии хлорида меди (II) и кислорода воздуха – так называемый *Вакер-процесс*. Достоинство метода – это его экономичность (единственным расходуемым окислителем является кислород воздуха) и экологичность: образующейся ацетальдегид, в отличие от продукта, получаемого по реакции *Кучерова*, не загрязнен соединениями ртути; ацилирование аренов по *Фриделю-Крафтсу* при действии на бензол и его гомологи хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии безводного хлорида алюминия в бензольное кольцо вводится соответствующий ацильный остаток $R-C(O)-$; окисление спиртов – при окислении первичных спиртов получают альдегиды, вторичных – кетоны.



Важнейшие химические реакции альдегидов и кетонов представлены на рис. 43 [5].

Наиболее опасным загрязнителем окружающей среды является формальдегид. Это объясняется его химической активностью по многим типам функциональных групп – метиленовой, амино-, гидрокси-, альдегидной группы. В результате происходит блокирование и инактивация ферментов, сшивка белковых молекул, например коллагена и кератина кожи. Тем самым ускоряется старение кожи, провоцируются аллергия и раковые заболевания.

Формальдегид попадает в организм с воздухом через дыхательные пути. Благодаря бактерицидным свойствам формальдегид широко используется недобросовестными производителями в качестве консервантов при производстве пищевых и косметических товаров.

Для решения этих проблем необходимо внедрение экологически безопасных технологий, на пример, при производстве уксусного альдегида по Кучерову имеются ряд недостатков: во-первых необходимость применения солей ртути в качестве катализатора, что влечет за собой опасность отравления парами ртути; во-вторых, шламовые отходы, образующиеся при получении ацетилена из карбида кальция создают проблему их утилизации [1].

Эти проблемы исчезают при переходе на технологию получения ацетилена окислением этанола. Современная безотходная технология получения ацетона и фенола кумольным способом значительно более экономна и экологически безопасна.

Цель работы:

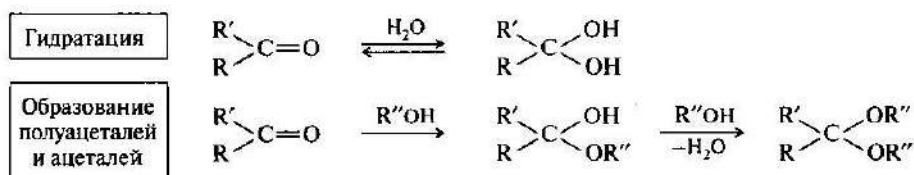
1. Получить лабораторным способом ацетальдегид и ацетон.
2. Изучить некоторые физические и химические свойства алифатических и ароматических альдегидов, ацетона.
3. Сравнить восстановительную способность альдегидов и кетонов. Познакомиться с характерными реакциями на альдегиды и кетоны.

Опыт 1. Окисление формальдегида

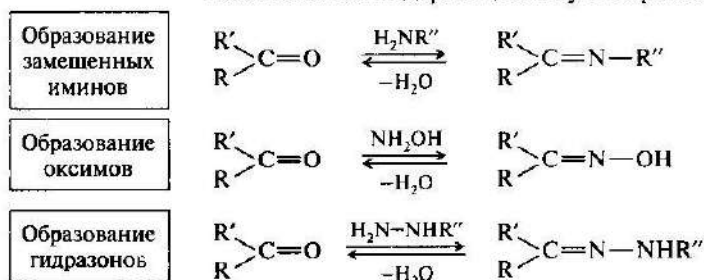
а) В пробирку поместите 1 каплю раствора нитрата серебра и прибавьте по каплям раствор аммиака до растворения первоначально выпавшего коричневатого осадка оксида серебра. К полученному прозрачному раствору добавьте 2 капли формалина и слегка нагрейте пробирку. Металлическое серебро выпадает в виде черного осадка и осаждается на стенках пробирки в виде блестящего серебряного налета.



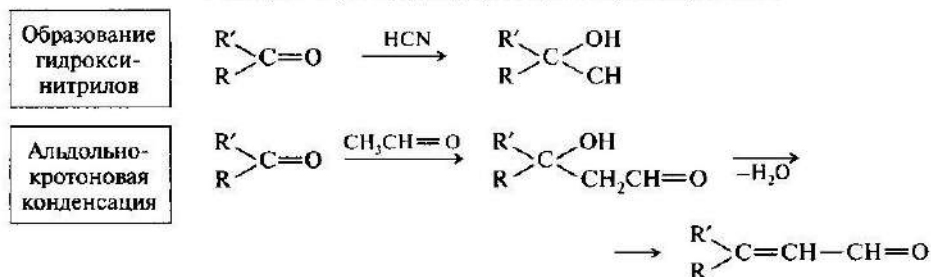
Реакции с кислородсодержащими нуклеофилами



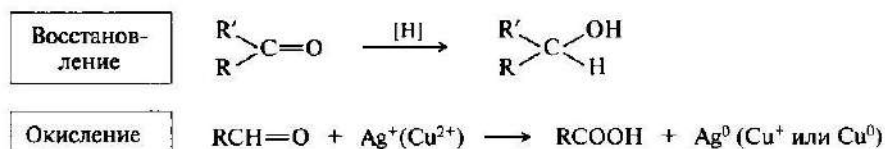
Реакции с азотсодержащими нуклеофилами



Реакции с углеродсодержащими нуклеофилами



Окислительно-восстановительные реакции



Реакции с участием углеводородного радикала

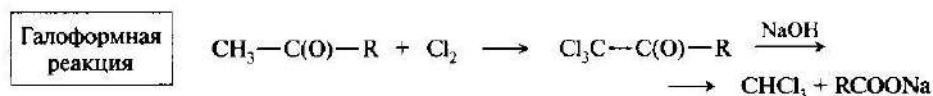


Рис. 43. Важнейшие химические реакции альдегидов и кетонов.

б) В пробирку поместите 5 капель раствора гидроксида натрия и 5 капель воды. Прибавьте 1 каплю раствора сульфата меди (II), при этом выпадает осадок гидроксида меди (II). Прибавьте 3 капли формалина и встряхните содержимое пробирки. Держа пробирку наклонно над пламенем горелки, осторожно нагрейте

верхнюю часть раствора почти до кипения. В нагретой части пробирки начинает появляться желтый осадок гидроксида меди (I), который затем краснеет вследствие образования оксида меди (I). Если пробирка была очень чистой, то на ее стенках может образоваться «медное зеркало».

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции окисления формальдегида. Какой реагент играет роль окислителя данной реакции.
2. С какой целью используется эта реакция в фармацевтическом анализе?

Опыт 2. Получение ацетальдегида и ацетилен

В пробирку помещают несколько кусочков карбида кальция, немного на кончике шпателя оксида ртути (II) и наливают 2 мл раствора серной кислоты. Пробирку быстро закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в другую пробирку с 2 мл воды так, чтобы газоотводная трубка была погружена в воду. Приемную пробирку охлаждают в стакане воды со льдом. Пробирку с карбидом кальция нагревают 3-4 мин, пропуская газ через воду.

Наличие ацетальдегида в пробирке с водой обнаруживают по характерному запаху и по реакции с 2 каплями фуксинсернистой кислоты.

Контрольные задания:

1. Напишите схемы реакций, приводящих к получению уксусного альдегида. Кто первый осуществил данный синтез?
2. Охарактеризуйте запах ацетальдегида.

Опыт 3. Получение ацетона

В пробирку насыпают обезвоженный ацетат натрия (высота слоя 8-10 мм) и закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки помещают в пробирку с 1 мл воды. Приемную пробирку охлаждают в стаканчике с холодной водой. Соль нагревают на пламени спиртовки.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции получения ацетона. К какому типу относится данная реакция?
2. По каким характерным признакам можно доказать образование ацетона?
3. Какова растворимость ацетона в воде?

Опыт 4. Реакция с фуксинсернистой кислотой



В пять пробирок помещают по 0,5 мл свежеприготовленного бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют по 2 капли в одну – раствор формальдегида, во вторую – бензальдегида, в третью – ацетона, в четвертую – циклогексанола, в пятую – диэтилкетона. Встряхивают пробирки, и отмечают окрашивание, которое происходит через несколько минут.

Контрольные задания:

1. Напишите схемы реакций. Отметьте окрашивание растворов.
2. Является ли реакция с образованием оснований Шиффа качественной на альдегиды и кетоны?

Опыт 5. Окисление бензальдегида кислородом воздуха

На предметное стекло наносят каплю бензальдегида и оставляют на воздухе. Через некоторое время появляются кристаллы.

Контрольные задания:

1. Что представляют собой образующиеся кристаллы? Напишите схему реакции окисления бензойного альдегида кислородом.
2. Отметьте изменение запаха в процессе окисления?

Опыт 6. Реакция с солянокислым гидроксиламином

В две пробирки помещают по 2 капли соответственно ацетальдегида и ацетона и прибавляют по 1 мл раствора солянокислого гидроксиламина. Смеси нагревают на водяной бане и добавляют в каждую пробирку по 1 капле метилового оранжевого.

Контрольные задания:

1. Напишите схемы реакций. Объясните, почему данную реакцию можно использовать для количественного определения альдегидов.

Опыт 7. Реакция бензальдегида и ацетона с гидросульфитом натрия

В две пробирки наливают по 0,5 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия. В первую добавляют 3 капли бензальдегида, во вторую – 3 капли ацетона. Смеси в пробирках энергично встряхивают и наблюдают выпадение кристаллов соответствующих веществ.

К полученным кристаллам добавляют разбавленный раствор соляной кислоты.

Контрольные задания:

1. Напишите схемы синтеза и распада гидросульфитов бензальдегида и ацетона.



2. К какому типу относится данная реакция? Является ли реакция качественной на карбонильную группу?

Опыт 8. Получение и гидролиз гексаметилентетрамина

а) В пробирку поместите 1 каплю раствора фенолфталеина и 2 капли раствора аммиака. Прибавьте 2 капли формалина и встряхните раствор. После обесцвечивания раствора добавляйте по каплям раствор аммиака до появления устойчивого малинового окрашивания. На предметное стекло поместите 2 капли полученного раствора и осторожно выпарите над пламенем горелки. После испарения воды на стекле остаются кристаллы гексаметилентетрамина. Раствор в пробирке сохраните до следующего опыта.

б) К раствору, полученному в опыте а, прибавьте каплю раствора серной кислоты и нагрейте раствор до кипения. Обратите внимание на появление запаха формальдегида. Слегка охладите пробирку и добавьте 5-6 капель раствора гидроксида натрия и снова нагрейте до кипения. Ощущается запах аммиака.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции получения гексаметилентетрамина.
2. Избыток какого вещества необходим для этой реакции, как осуществить контроль за его избыточным количеством?
3. Кем впервые был получен гексаметилентетрамин?
4. В какую реакцию вступает гексаметилентетрамин в кислой среде? Напишите схему реакции. По какому признаку можно судить о ее протекании.
5. С какой целью добавляется в раствор гидроксид натрия? Почему до добавления гидроксида натрия не ощущался запах аммиака?

4.8 Карбоновые кислоты

Карбоновыми кислотами называют соединения, содержащие карбоксильную группу – COOH . В зависимости от строения углеводородного радикала кислоты могут быть алифатические, алициклические, ароматические. По числу карбоксильных групп – моно-, ди-, и т.д. карбоновые (или основные).

Физические свойства: низшие монокарбоновые кислоты ($\text{C}_1\text{--C}_9$) представляют собой бесцветные жидкости, высшие алифатические и ароматические кислоты – кристаллические вещества. Первые гомологи – муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты – обладают резким раздражающим запахом, при попадании на слизистые оболочки



вызывают ожоги; с водой смешиваются в любых соотношениях. По мере увеличения гидрофобной углеводородной части молекулы растворимость в воде уменьшается, что объясняется уменьшением степени сольватации молекул карбоновой кислоты молекулами воды. Температуры кипения кислот значительно выше температур кипения спиртов и альдегидов с тем же числом атомов углерода. Это объясняется тем, что карбоновые кислоты в жидком состоянии образуют ассоциаты за счет межмолекулярных водородных связей.

Основные способы получения карбоновых кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов в присутствии дихромата или перманганата калия или азотной кислоты; окисление гомологов бензола в присутствии кислорода воздуха (промышленный способ), в лаборатории в присутствии дихромата или перманганата калия; окисление алканов кислородом воздуха в присутствии катализатора, в результате чего образуются смеси карбоновых кислот; гидролиз нитрилов в кислой или щелочной среде.

Химические свойства карбоновых кислот обусловлены в основном наличием карбоксильной группы и сопряжением внутри этой группы. Сопряжение осуществляется за счет взаимодействия p -орбитали атома кислорода группы OH с π -связью группы C=O. В результате происходит делокализация неподеленной пары электронов атома кислорода группы OH и электронов π -связи группы C=O, т.е. p, π -сопряжение.

Карбонильная группа по отношению к группе OH выступает в роли электроноакцептора, и наоборот, гидроксильная группа за счет +М-эффекта – в роли электронодона, подающего электронную плотность на карбонильную группу. Электронная плотность в p, π -сопряженной системе смещена в сторону электроотрицательного атома кислорода карбонильной группы, неподеленные пары электронов которого не могут участвовать в сопряжении. При таком электронном строении связь O-H оказывается сильно поляризованной, что обуславливает появление в карбоксильной группе OH—*кислотного центра*. Кроме того, в карбоксильной группе имеется *электрофильный центр*, им является атом углерода. За счет +М-эффекта гидроксильной группы дефицит электронной плотности на атоме углерода карбоксильной группы значительно меньше, чем на атоме углерода группы C=O альдегидов и кетонов.

Важнейшие химические реакции монокарбоновых кислот приведены на рис. 44.



Экологические проблемы карбоновых кислот связаны с их использованием в производстве поверхностно-активных веществ (ПАВ) и как следствие синтетических моющих средств (СМС), а также пестицидов.

ПАВ. Ограниченность природного и растительного сырья объясняет необходимость сокращения производства мыл, и напротив наращивание производства СМС для хозяйственных, бытовых и технологических нужд.

Возрастающие проблемы применения СМС связаны с биодеструкцией. Жирные неразветвленные карбоновые кислоты мыл легко разрушаются микроорганизмами, тогда как СМС значительно труднее поддаются биodeградации, в результате нарушается естественная биологическая очистка сточных вод, происходит накопление СМС в почвах.

Солеобразование	$\text{RCOOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O}$
Этерификация	$\text{RCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{RCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Образование галогенангидридов	$\text{RCOOH} + \text{PCl}_5 \longrightarrow \text{RCOCl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$
Образование ангидридов	$\text{RCOOH} + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{t} (\text{RCO})_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$
Образование амидов	$\text{RCOOH} + \text{NH}_3 \xrightarrow{t} \text{RCONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Галогенирование	$\text{RCH}_2\text{COOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{RCHClCOOH} + \text{HCl}$

Рис. 44. Важнейшие химические реакции монокарбоновых кислот

По этой причине во многих странах запрещены к применению разветвленные алкилбензоилсульфонаты.

Еще одна экологическая проблема – повышенное содержание водорастворимых фосфатов в композициях СМС. Сточные воды, содержащие такие СМС, ведет к чрезмерному росту водорослей и водных растений. Отмирание и гниение растительной массы приводит к уменьшению кислорода в воде и гибели жизни таких водоемов.

Таким образом, решение экологических проблем. Связанных с применением СМС, возможно путем оптимизации их состава как за счет использования биodeградируемых ПАВ, так и подбора экологически безопасных компонентов СМС.



Пестициды. Использование пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве наряду с положительным эффектом (уничтожение сорняков и вредных насекомых) принесло и ряд отрицательных, связанных с токсичностью веществ, со сроками их разложения и со значительным нарушением биоценозов при систематическом применении стойких высокотоксичных пестицидов.

В зависимости от скорости разложения пестициды делятся на 6 групп: максимальный срок разложения – более 18 месяцев, минимальный – менее 3-х месяцев.

По характеру действия, делятся на пестициды сплошного и избирательного действия. Пути решения проблемы: изменение ассортимента в пользу легко разлагаемых, малотоксичных пестицидов избирательного действия, повышение общей культуры землепользования.

Цель работы:

1. Изучить некоторые физические и химические свойства одно- и многоосновных карбоновых кислот и их функциональных производных: ангидридов кислот сложных эфиров.
2. Синтезировать индикаторы: фенолфталеин и флюоресцеин.

Опыт 1. Получение уксусной кислоты и изучение ее свойств

В пробирку помещают 1 г ацетата натрия, приливают 1 мл раствора серной кислоты и добавляют кипятивники для равномерного кипения. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки погружают до дна в пробирку – приемник, прикрыв ее влажным тампоном. Смесь осторожно нагревают до ее вспенивания. В приемник постепенно собирают около 1 мл уксусной кислоты. Отделяют приемник от прибора и прекращают нагревание.

Полученную кислоту разбавляют 2 мл воды и раствор разливают поровну в три пробирки.

В первую пробирку вносят 1 каплю лакмуса и нейтрализуют кислоту раствором гидроксида натрия. Добавляют 2-3 капли раствора хлорида железа (III). Затем раствор нагревают до кипения.

Во вторую добавляют немного магниевой стружки. Выделяющийся газ осторожно поджигают горячей лучиной (опыт проводится в защитных очках!).

В третью помещают немного порошка карбоната натрия. К отверстию пробирки подносят горящую лучину.

Контрольные задания:



1. Напишите схему реакции нейтрализации. В качестве чего используется реактив хлорид железа?
2. Составьте уравнение реакции взаимодействия уксусной кислоты с: а) магнием; б) карбонатом натрия. Какие газы при этом выделяются и как это доказать?
3. Где реакция с карбонатом натрия может быть использована в лабораторной практике?

Опыт 2. Кислотные свойства карбоновых кислот

а) В три пробирки приливают по 0,5 мл водных растворов карбоновых кислот: муравьиной, уксусной, щавелевой. В первую пробирку добавляют каплю метилового оранжевого, во вторую – каплю лакмуса, в третью – каплю фенолфталеина.

б) В пробирку помещают несколько кристалликов бензойной кислоты и прибавляют 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирки встряхивают до растворения кристаллов. К полученному раствору добавляют по каплям раствор соляной кислоты до выпадения осадка.

в) В первую пробирку поместите 1 каплю уксусной кислоты, во вторую – несколько кристалликов бензойной кислоты. В каждую пробирку внесите по 3- 5 капель воды. Чтобы ускорить процесс растворения бензойной кислоты, пробирку слегка нагрейте. По одной капле раствора поместите на универсальный индикатор.

Контрольные задания:

1. Как меняется окраска различных индикаторов в растворах кислот?
2. Опишите наблюдаемые явления при взаимодействии бензойной кислоты с гидроксидом натрия и последующей обработкой соляной кислотой соответствующим уравнениям реакций. К какому типу относится данная реакция?
3. Напишите схемы реакций диссоциации уксусной и бензойной кислоты. Определите по значению pK_a , какая из кислот более сильная?

Опыт 3. Качественная реакция на бензойную кислоту и ее соли

а) В пробирку поместите 1 лопаточку бензойной кислоты и 6-8 капель раствора гидроксида натрия. Встряхните содержимое пробирки. К полученному раствору прибавьте 2-3 капли раствора хлорида железа (III). Образуется розовато-желтый осадок основного бензоата железа (III).



Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции бензойной кислоты с гидроксидом натрия.
2. В двух пробирках находятся ацетат натрия и бензоат натрия, как их различить?

Опыт 4. Изучение отношения кислот к нагреванию

В пробирку помещают несколько кристаллов щавелевой кислоты и нагревают пробирку. В верхнюю часть пробирки вносят стеклянную палочку, смоченную в известковой (или баритовой) воде.

Аналогично испытывают отношение к нагреванию уксусной и бензойной кислот.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции разложения щавелевой кислоты. Что показывает взаимодействия известковой воды с продуктами разложения?
2. Есть ли различия при нагревании кислот: щавелевой, уксусной и бензойной? Объясните наблюдаемые явления. Напишите соответствующие схемы реакций.

Опыт 5. Окисление карбоновых кислот

а) В тщательно вымытую пробирку поместите 1 каплю раствора нитрата серебра и прибавьте по каплям раствор аммиака до растворения первоначально выпавшего коричневатого осадка оксида серебра. К полученному прозрачному добавьте 1-2 капли раствора муравьиной кислоты и осторожно нагрейте пробирку. Металлическое серебро выпадает в виде черного осадка или осаждается на стенках пробирки в виде блестящего серебряного налета.

б) В пробирку поместите немного формиата натрия, добавьте две капли раствора перманганата калия и 2-3 капли раствора серной кислоты. Содержимое пробирки нагревают и испытывают выделяющийся газ известковой водой (так же, как в опыте 4). Аналогичные опыты проводят с уксусной и щавелевой кислотами.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции окисления муравьиной кислоты. Какой структурный фрагмент молекулы обуславливает восстановительные свойства муравьиной кислоты.
2. Какое вещество выступает в опыте 5а в качестве окислителя? По каким признакам можно судить о его восстановлении?



3. Можно ли считать эту реакцию специфичной для муравьиной кислоты? Для какого класса органических соединений характерна реакция «серебряного зеркала».

4. Опишите наблюдаемые явления в опыте 5б, какой газ выделяется? Как еще нагляднее можно доказать образование газа? Напишите соответствующие схемы реакций.

5. Есть ли разница в отношении к окислителю кислот: муравьиной, уксусной, щавелевой?

Опыт 6. Открытие щавелевой кислоты в виде кальциевой соли

В пробирку поместите 1 лопаточку щавелевой кислоты и прибавьте 4-5 капель воды до полного растворения кислоты. Пипеткой нанесите 1 каплю раствора на предметное стекло. Прибавьте к ней 1 каплю раствора хлорида кальция. Выпадает кристаллический осадок. Кристаллы оксалата кальция имеют характерную октаэдрическую форму.

К раствору, оставшемуся в пробирке, прибавьте по каплям раствор хлорида кальция. Осадок разделите на две пробирки. В пробирку 1 прилейте 5-10 капель хлороводородной кислоты, в пробирку 2 – 5-10 капель уксусной кислоты. Что происходит с осадками в пробирках?

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции образования оксалата кальция. Почему соль растворяется в хлороводородной кислоте, но не растворяется в уксусной?

Опыт 7. Получение сложных эфиров карбоновых кислот

а) В сухую пробирку помещают немного порошка обезвоженного ацетата натрия (толщина слоя 1-2 мм), 3 капли этилового спирта и 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают пробирку.

Аналогичный опыт проводят с изоамиловым спиртом. Для лучшего распознавания запаха эфира содержимое пробирки выливают в стакан с водой, при этом примеси растворяются.

б) Смешивают в пробирке несколько кристаллов бензойной кислоты, 4 капли этилового спирта и 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают пробирку до кипения. Содержимое пробирки выливают в стакан с водой, часть бензойной кислоты, не вступившей в реакцию, выпадает в осадок.

Контрольные задания:



1. Отметьте характерные запахи эфиров. Какова растворимость полученных эфиров?

2. Напишите схемы уравнений синтезов эфиров. Как называется данная реакция? К какому классу соединений относятся продукты реакции? Назовите их.

3. В качестве чего используется кислота в этих реакциях?

Опыт 8. Получение нитрата мочевины и свойства мочевины

а) В пробирку поместите 1 лопаточку мочевины и 1 каплю воды. После того как мочевина растворится, прибавьте 2 капли концентрированной азотной кислоты. Через несколько секунд выпадают кристаллы мочевины.

б) В пробирку поместите 1 лопатку мочевины. Держа пробирку вертикально, добавьте 5-6 капель баритовой воды так, чтобы капли попали только на дно пробирки. В отверстии пробирки закрепите неплотно вставленной пробкой полоску красной лакмусовой бумаги. Пробирку осторожно нагрейте до тех пор, пока лакмусовая бумага не посинеет, а в пробирке не появится белый осадок.

в) В пробирку поместите 1 лопатку мочевины. Пробирку осторожно нагрейте в пламени горелки: мочевина плавится и через несколько секунд начинают выделяться пузырьки газа, поднесите к отверстию смоченную водой лакмусовую бумагу, она синее. Пробирку нагревайте до тех пор, пока расплав не затвердеет. К остывшему расплаву добавьте 5-10 капель воды и прокипятите в течение 1-2 мин. Дайте суспензии отстояться и перенесите пипеткой несколько капель надосадочной жидкости в пробирку 2, прибавьте к ней 2 капли раствора гидроксида натрия и 1 каплю раствора сульфата меди. Появляется розовато-фиолетовое окрашивание.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции образования мочевины. Выделите в молекуле мочевины основные центры и определите, по какому из них будет протекать взаимодействие с кислотой.

2. Напишите схему гидролиза мочевины. Какой продукт гидролиза мочевины определяется с помощью лакмусовой бумажки? Какой продукт гидролиза мочевины определяется с помощью баритовой воды? Напишите схему реакции.

3. Напишите схему реакции, происходящей с мочевиной при сильном нагревании. Какое вещество выделяется в виде газа?



4. Какое вещество содержится в надосадочной жидкости, напишите схему реакции происходящей в пробирке 2 и обуславливающей появление окрашивания.

Опыт 9. Получение фенолфталеина и флюоресцеина

а) в сухой пробирке смешивают несколько кристаллов фталевого ангидрида с двукратным количеством фенола. К смеси прибавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки осторожно оплавливают в пламени спиртовки.

После охлаждения смеси к ней добавляют 0,5 мл воды. Полученным раствором смачивают фильтровальную бумагу и наносят в центр влажного пятна каплю раствора щелочи. Появляется малиновое окрашивание. Часть малинового пятна смачивается раствором соляной кислоты – окраска исчезает.

б) в сухой пробирке смешивают несколько кристаллов фталевого ангидрида с двукратным количеством кристаллов резорцина. К смеси прибавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки осторожно оплавливают в пламени спиртовки.

После охлаждения смеси к ней добавляют 0,5 мл воды. 1-2 капли полученного раствора разбавляют 10 мл воды и добавляют 2 капли раствора гидроксида натрия. Наблюдают желто-зеленую флюоресценцию раствора. После этого добавляют 2 капли раствора соляной кислоты, флюоресценция исчезает. После этого повторено добавляю раствор гидроксида натрия.

Контрольные задания:

1. Напишите схемы реакций получения фенолфталеина и флюоресцеина. Чем обусловлено изменение окраски индикатора?

Опыт 10. Свойства жирных кислот

а) Гидролиз жиров в водно-спиртовом растворе. В пробирку помещают немного твердого жира и 3 мл спиртового раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивают стеклянной палочкой, помещают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 4-5 мин до образования однородной жидкости. Реакцию можно считать законченной, если взятая стеклянной палочкой капля реакционной массы полностью растворится в 4-5 мл воды (на поверхности не образуется капельки жира) с образованием обильной пены при встряхивании.

После этого к полученной густой жидкости добавляют 3-4 мл насыщенного раствора хлорида натрия.



После расслоения жидкости смесь охлаждают и отделяют затвердевший кусочек мыла. Его используют для следующего опыта.

Контрольные задания:

1. Напишите уравнение гидролиза жира. Как доказать, что образуется мыло? Почему используется спиртовой раствор щелочи?

2. Зачем используется насыщенный раствор хлорида натрия?

Какой вид мыла образуется?

б) Выделение свободных жирных кислот из мыла и изучение их свойств.

В пробирке смешивают 0,5 мл насыщенного раствора мыла с 2 каплями раствора серной кислоты и полученную смесь нагревают в пламени спиртовки.

К полученной смеси добавляют 2-3 капли бромной воды и встряхивают пробирку.

Контрольные задания:

1. Что образуется при взаимодействии мыла с серной кислотой? Что происходит при добавлении бромной воды? Напишите схему реакции, какие кислоты входят в состав жиров и мыла?

в) Образование нерастворимых солей жирных кислот

В две пробирки наливают по 0,5 мл раствора мыла и добавляют по 2-3 капли в одну пробирку – раствор хлорида кальция, в другую – раствор нитрата (ацетата) свинца.

К 0,5 мл раствора мыла приливают 2 мл раствора сульфата меди (II). Раствор с голубым осадком нагревают до кипения.

Контрольные задания:

1. Что образуется при добавлении растворов солей кальция и свинца к раствору мыла? Напишите схемы реакций образования солей жирных кислот и назовите их.

2. Что образуется при взаимодействии мыла с сульфатом меди (II)? Напишите уравнение реакций.

3. Укажите тип протираемых реакций.

г) Эмульгирующее действие мыла. Вносят в пробирку растительного масла, 5 капель воды и энергично встряхивают. Образуется эмульсия – мутная жидкость, где во взвешенном состоянии находятся мелкие капельки масла. К эмульсии добавляют 5 капель раствора мыла и снова встряхивают.

Контрольные задания:

1. Устойчива ли водяно-масляная эмульсия? Как изменяется устойчивость эмульсии при добавлении мыла? Почему?



4.9 Амины. Диазосоединения, азосоединения

Аминами называются органические производные аммиака, в которых один, два или три атома водорода замещены углеводородными радикалами.

В зависимости от числа углеводородных радикалов амины делятся на *первичные, вторичные, третичные*, а в зависимости от природы углеводородных радикалов на *алифатические и ароматические*.

Физические свойства: низшие алифатические амины – газы или низкокипящие жидкости с запахом, напоминающие одновременно запах аммиака и селедочного рассола. Они хорошо растворимы в воде; с увеличением числа углеводородных радикалов и их длины, растворимость снижается.

Ароматические амины – высококипящие жидкости или твердые вещества, плохо растворимые в воде. Они обладают своеобразным запахом, отличающимся от запаха алифатических аминов.

Связь N-H в молекулах аминов поляризована, поэтому первичные и вторичные амины, как спирты, склонны к образованию водородных связей. Но эти связи слабее чем в спиртах, и амины образуют менее прочные ассоциаты. Вследствие этого, температура кипения аминов ниже, чем у соответствующих спиртов, но выше чем углеводов или простых эфиров с близкой молекулярной массой. Третичные амины не способны образовывать ассоциаты, их температуры кипения существенно ниже.

Важнейшими методами получения аминов являются: восстановление нитросоединений – органических веществ, содержащих в молекуле нитрогруппу - NO₂. При этом образуются первичные амины. Для восстановления используются металлы (железо, олово, цинк) в кислой или щелочной среде, сероводород или сульфиды, водород в присутствии катализаторов. Синтез происходит по реакции Зинина; восстановление нитрилов, содержащих цианогруппу – получают первичные амины; расщепление амидов – действие галогенов на амиды карбоновых кислот, в результате получают первичные амины, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходный амин.

Химические свойства: атом азота обладает большей электроотрицательностью, чем атом углерода и водорода. Вследствие этого в молекуле аминов связи C-N и N-H поляризованы, однако для аминов не характерны реакции нуклеофильного замещения



аминогруппы, и амины не склонны отщеплять протон, т.е. проявлять свойства кислот.

Амины ярко проявляют свойства оснований, что обусловлено наличием неподеленной пары у атома азота. Алифатические амины существенно более сильные основания, чем ароматические. При взаимодействии аминов с кислотами получают амониевые соли, под действием сильного основания соли разрушаются с выделением аммиака.

Характерными реакциями являются алкилирование и ацилирование. В результате реакции алкилирования - действие на амины галогеналканов (реакция Гофмана) первичные амины превращаются во вторичные, а вторичные в третичные.

Ацилирование, т.е. введение ацильной группы (остатка карбоновой кислоты RCO-) в аминогруппу является наиболее характерной для первичных и вторичных аминов. Эта реакция играет важную роль, она используется для защиты аминогруппы, т.е. временно делает ее неспособной к реакции.

Для ароматических аминов характерны реакции электрофильного замещения, в которые они вступают легче, чем бензол. Аминогруппа направляет электрофильную атаку в *орто*- и *пара*- положения.

Диазосоединениями называются вещества, содержащие в молекуле группировку из двух атомов азота, соединенную с одним углеводородным радикалом. Общая формула класса $\text{R-N}_2\text{X}$, где связь между атомами N и X может быть ионной или ковалентной.

Строение диазосоединений зависит от природы частицы X. Если она представляет собой анион сильной кислоты, например, хлор-ион, сульфат-ион, то такие соединения имеют солеобразную структуру и называются солями диазония – $[\text{R-N}_2]^+\text{X}^-$. Соли диазония получают при действии азотной кислоты на первичные ароматические амины.

Первичные алифатические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют диазониевые соли, которые являются неустойчивыми и разлагаются с выделением азота. Образовавшийся при этом карбокатион присоединяет присутствующие в реакционной смеси нуклеофилы или отщепляет протон. В результате получается сложная смесь продуктов, главными из которых являются спирт, алкен, галогеноалкан.

Химические свойства: соли диазония – очень реакционноспособные вещества, связь C-N в них сильно поляризована и склонна к гетерогенному разрыву. При атаке нуклеофилом может



происходить замещение диазогруппы $-N_2$, например, гидроксильную, атомы галогенов.

Азосоединениями называют вещества, содержащие в молекуле азогруппу

$-N=N-$, связанную с двумя углеводородными радикалами. Азосоединения получают в результате взаимодействия солей диазония с такими производными аренов, как фенолы и ароматические амины. Эта реакция протекает по механизму электрофильного замещения в ароматическом ядре, при этом соли диазония реагируют только с производными аренов, имеющими сильные электродонорные заместители в ядре – аминогруппу и гидроксильную группу (реакция азосочетания).

Все азосоединения – окрашенные вещества. Наибольший интерес представляют азокрасители, соединения, которые могут окрашивать природные и искусственные волокна. В зависимости от заместителей, содержащихся в молекуле азобензола, окраска азосоединений может существенно изменяться. Многие азокрасители могут менять окраску в зависимости от pH среды, например, метиловый оранжевый, в щелочной среде индикатор имеет желтую окраску, в кислой среде – красную.

Производства, связанные с получением и использованием аминов малотоннажные, и имеют свою специфику ведения технологического процесса. Здесь часто используются высокотоксичные соединения, так как: фосген, цианаты, сероуглерод, тяжелые металлы, которые образуют многокомпонентные токсичные отходы.

Внедрение новых, более безопасных технологий, например, отказ от традиционных восстановителей типа сульфидов аммония, натрия, полисульфидов тяжелых металлов в кислых средах и переход к каталитическому гидрированию позволит резко снизить вредные выбросы и стоки.

Были запрещены к использованию некоторые вещества, являющиеся опасными для здоровья, например, *n*-диметиламиноазобензол, который до 70-х годов использовался для подкрашивания сливочного масла; амарант – которым окрашивали пищевые продукты, косметические и лекарственные средства.

Ужесточение норм контроля технологических процессов и процедур сертификации производства азокрасителей так же даст положительный эффект в эколого-гигиеническом аспекте их применения.

Цель работы:



1. Изучить некоторые физические и химические свойства алифатических и ароматических аминов. Отметить их характерные свойства.

2. Получить диазосоединения и оценить их область применения.

Опыт 1. Получение метиламина из ацетамида и изучение его некоторых свойств

В пробирку помещают шпатель ацетамида и 0,5 мл бромной воды (опыт проводят в вытяжном шкафу!). После охлаждения водой к смеси приливают по каплям концентрированный раствор гидроксида натрия до обесцвечивания брома и добавляют еще 2-3 капли разбавленного раствора щелочи. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, помещают в охлаждаемую льдом пробирку с водой. Нагревают содержимое над пламенем горелки.

К отверстию газоотводной трубки подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. С помощью красной лакмусовой бумажки (или раствора фенолфталеина) проверяют реакцию среды в полученном растворе метиламина.

Контрольные задания:

1. По каким признакам можно доказать наличие полученного метиламина? Напишите схему реакции.

2. Что наблюдаете при поднесении палочки к отверстию газовой трубки? Какое вещество образуется? Напишите схему реакции.

3. Напишите схему реакции метиламина с водой. Какова среда полученного раствора?

Опыт 2. Получение анилина

В пробирку помещают маленький кусочек олова, 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и каплю нитробензола. Бурно протекающая реакция ослабевает через несколько минут. Если реакция замедляется, то смесь нагревают на пламени спиртовки. Реакцию ведут до тех пор, пока все олово не прореагирует. Для этого может понадобиться 2-3 капли соляной кислоты.

После охлаждения 0,5 мл полученного раствора приливают в пробирку с 2-3 каплями бромной воды.

Контрольные задания:

1. Является ли данная реакция окислительно - восстановительной? Напишите схему реакции, чем является в этой реакции нитробензол?



2. Укажите признак реакции анилина с бромной водой. Напишите схему реакции, к какому типу относится данная реакция? Можно ли эту реакцию использовать как качественную на анилин?

3. Сравните условия бромирования бензола и анилина и объясните в чем разница?

Опыт 3. Растворимость анилина и его солей

В пробирку 1 поместите 1 каплю анилина и 6 капель воды. Энергично встряхните пробирку. Обратите внимание на образование эмульсии, отлейте половину содержимого в пробирку 2 и добавьте в нее 2 капли хлороводородной кислоты. Обратите внимание на исчезновение эмульсии и образование истинного раствора. В пробирку 1 добавьте 1 каплю раствора серной кислоты. Встряхните содержимое, выпадает кристаллический осадок гидросульфата анилина.

Контрольные задания:

1. Какие свойства анилина проявляются в реакциях с кислотами? Напишите схему реакции анилина с хлороводородной кислотой. Назовите полученный продукт.

2. Напишите схему образования анилийгидросульфата.

Опыт 4. Химические свойства анилина

а) Бромирование анилина. В пробирку вносят 1 каплю анилина и 15 капель воды. Энергично встряхивают и прибавляют к эмульсии несколько капель бромной воды до появления белого осадка.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции бромирования анилина. По какому механизму она протекает?

2. Какое вещество выпадает в осадок, назовите его?

3. Почему замещение атомов водорода в бензольном кольце молекулы анилина происходит в положении 2,4,6?

4. Почему бромирование анилина протекает без катализаторов, тогда как бромирование бензола протекает только в присутствии бромидов алюминия, железа и др?

5. С какой целью используется эта реакция в фармацевтическом анализе?

б) Диазотирование анилина. В пробирку поместите 1 каплю анилина и 6 капель соляной кислоты. Тщательно охладите полученный раствор водой со снегом или льдом. Добавьте в пробирку, периодически встряхивая, 6-8 капель раствора нитрита натрия и кусочек льда. Нанесите 1 каплю полученного раствора на йодкрахмальную бумагу.



Если бумага не посинеет, то добавьте к раствору еще 1-2 капли раствора нитрита натрия и снова сделайте пробу на бумагу. Появление устойчивой синей окраски йодкрахмальной бумаги свидетельствует о завершении реакции образования бензолдиазонийхлорида. Полученный раствор разделите на 3 пробирки сохраните для опытов 5 -7. Хранить раствор следует в охлаждающей жидкости.

Контрольные задания:

1. Напишите схемы реакций, в которых учувствует хлороводородная кислота. Какая реакция приводит к образованию электрофильного реагента – нитрозил-катиона?

2. Напишите схему реакции диазотирования анилина. Какие реакции называются реакциями диазотирования?

3. С какой целью в данном опыте осуществляется проба с йодкрахмальной бумагой? Почему появление синей окраски означает, что произошло образование бензолдиазонийхлорида?

4. Почему при проведении опыта используется охлаждение?

в) Окисление анилина. В пробирку наливают 1 мл анилина и прибавляют 1 мл хромовой смеси. Образование «черного анилина» является результатом глубокого окисления анилина. Опишите наблюдаемые явления.

Опыт 5. Получение *n*-гидроксиазобензола

В пробирку поместите 3-4 капли жидкого фенола и 4 -5 капель раствора гидроксида натрия до полного растворения фенола. Прибавьте 1 каплю полученного раствора к раствору бензолдиазонийхлорида, полученного в опыте 4б. Появляется оранжево-красное окрашивание.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции бензолдиазонийхлорида с феноксидом натрия. В какой среде происходит реакция азосочетания с фенолами?

К группе каких красителей относится *n*-гидроксиазобензол? Выделите в его молекуле сопряженный фрагмент и укажите хромофорные и ауксохромные группировки.

Опыт 6. Разложение солей фенилдиазония

Раствор бензолдиазонийхлорида помещают в горячую водяную баню (50-60⁰С) и нагревают до прекращения выделения пузырьков. На поверхности жидкости образуется темное маслянистое пятно с характерным запахом фенола. Для доказательства образования фенола добавляют каплю раствора хлорида железа (III).



Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции получения фенола. Оцените отношение солей диазония к нагреванию.

Опыт 7. Получение кислотного азокрасителя (судан I)

В пробирке растворяют несколько кристаллов β -нафтола в 3 каплях раствора гидроксида натрия. К полученному раствору приливают 2-3 капли, полученного в опыте 4 бензолдиазонийхлорида.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции. К какому типу относится данная реакция?

4.10 Гетерофункциональные кислоты с кислородсодержащими функциональными группами

Алифатические гидрокислоты – это соединения, молекулы которых содержат одновременно карбоксильную и гидроксильную группу.

Гидрокислоты получают из таких соединений, которые уже содержат одну из двух функциональных групп – либо карбоксильную, либо гидроксильную, например: 1) реакции гидролиза галогензамещенных карбоновых кислот, при которых гидроксильная группа вводится с помощью реакции щелочного гидролиза; 2) гидролиз гидроксинитрилов, при которых исходные соединения, образуются в результате нуклеофильного присоединения цианидов натрия или калия к альдегидам или кетонам, содержат при этом и том же атоме углерода гидроксильную и нитрильную группы. Нитрильная группа в результате кислотного или щелочного гидролиза превращается в карбоксильную.

Химические свойства: алифатические гидроксикарбоновые кислоты проявляют свойства, характерные как для карбоновых кислот, так и для спиртов.

Для карбоксильной группы характерны реакции: образование солей, образование сложных эфиров, образование галогенангидридов.

Для гидроксильной группы характерны реакции: *ацилирования*, в результате которых образуются сложные эфиры; замещение гидроксильной группы на галоген, в результате которых получают галогенозамещенные кислоты; окисление, продуктами реакций получают *оксокарбоновые* кислоты.

Наряду с тем, что каждая из функциональных групп гидроксикарбоновых кислот проявляет присущие ей химические



свойства, у этих соединений появляются специфические свойства, обусловленные одновременным присутствием в молекуле двух разных функциональных групп. Химическое поведение гидроксикислот сильно зависит от взаимного расположения этих групп. Поэтому α -, β -, и γ -гидроксикислоты, различающиеся степенью удаления гидроксильной группы от карбоксильной, при нагревании подвергаются разным превращениям.

α – Гидроксикислоты при нагревании вступают в реакцию этерификации, происходящую между двумя молекулами с образованием *лактидов*.

α – Гидроксикислоты при нагревании с сильными минеральными кислотами разлагаются с образованием карбонильного соединения (альдегида или кетона) и муравьиной кислоты.

β - Гидроксикислоты при нагревании вступают в реакцию дегидратации, с образованием α , β –ненасыщенных карбоновых кислот.

γ - Гидроксикислоты вступают в реакцию этерификации, с образованием циклических сложных эфиров - *лактонов*.

К гетерофункциональным кислотам относятся *фенолокислоты* (содержат в молекуле одновременно карбоксильную и фенольную гидроксильную группы, непосредственно связанные с бензольным кольцом) и *оксокарбоновые* кислоты, т.е. альдегидо- и кетонокислоты, - эти соединения содержащие наряду с карбоксильной и карбонильную группу.

Цель работы:

1. Познакомиться с физическими и химическими свойствами гидроксикислот и их производных.

Опыт 1. Получение тартрата и гидротартрата калия

В пробирку поместите 2 капли раствора винной кислоты и 2 капли раствора гидроксида калия и встряхните. Постепенно начинает выделяться белый кристаллический осадок, малорастворимый в воде. Если осадок не выпадет, то охладите пробирку под струей воды и потрите внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой. Добавьте еще 4-5 капель раствора гидроксида калия. Кристаллический осадок постепенно растворяется, так как образуется хорошо растворимая средняя калиевая соль винной кислоты. Раствор тартрата калия сохраните для следующего опыта.

Контрольные задания:

1. Напишите схемы образования гидротартрата и тартрата калия.



2. Наличие каких функциональных групп в винной кислоте доказываются с помощью этих реакций?

Опыт 2. Доказательство наличия гидроксильных групп в винной кислоте

В пробирку поместите по 2 капли сульфата меди (II) и раствора гидроксида натрия. Выпадает голубой осадок гидроксида меди (II). К выпавшему осадку прибавьте раствор тартрата калия, полученный в предыдущем опыте. Осадок гидроксида меди растворится с образованием ярко-синего раствора.

Контрольные задания:

1. Наличие какого структурного фрагмента в винной кислоте доказывает эта реакция?

2. Как называется синий раствор, образовавшийся в результате реакций? Как он используется?

Опыт 3. Разложение лимонной кислоты

В сухую пробирку 1, снабженную газоотводной трубкой, поместите 2-3 лопатки лимонной кислоты и 10 капель концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте пробирку на слабом пламени горелки, масса начинает пениться. Поднесите конец газоотводной трубки к пламени горелки: выделяющийся газ горит голубым пламенем. Не прекращая нагревания, опустите конец газоотводной трубки сначала в пробирку 2 с 5 каплями раствора гидроксида бария. После того как раствор помутнеет, перенесите газоотводную трубку в пробирку 3, содержащую 2 капли раствора йода в йодиде калия, предварительно обесцвеченного добавлением нескольких капель раствора гидроксида натрия. В пробирке 3 выпадает бледно-желтый осадок.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции разложения лимонной кислоты, протекающей при нагревании в присутствии серной кислоты.

2. Какой газообразный продукт разложения горюч?

3. Какой продукт разложения обнаруживается в пробирке 2? Напишите схему реакции, подтверждающей его наличие.

4. Какой продукт разложения обнаруживается в пробирке 3? Напишите схему реакции с участием того вещества. Какое вещество образуется в виде бледно-желтого осадка в пробирке 3?

Опыт 4. Получение и растворимость цитрата кальция



В пробирку поместите несколько кристаллов лимонной кислоты и растворите ее в нескольких каплях воды. Раствор нейтрализуйте по лакмусовому индикатору раствором аммиака и добавьте к нему 1-2 капли раствора хлорида кальция. Раствор прокипятите 2-3 мин. Выпадает осадок.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции лимонной кислоты с аммиаком.
2. Напишите схему реакции образования цитрата кальция.
3. О различии в растворимости каких солей лимонной кислоты свидетельствует опыт?
4. Какое практическое применение находит реакция образования цитрата кальция?

Опыт 5. Растворимость салициловой кислоты

В три пробирки поместите по 1 лопатке салициловой кислоты. В пробирку 1 прибавьте 5 капель воды, в пробирку 2 – 5 капель этанола, в пробирку 3 – 5-10 капель раствора гидроксида натрия до полного растворения салициловой кислоты. В пробирку 3 добавьте 5-10 капель хлороводородной кислоты. Выпадает кристаллический осадок.

Контрольные задания:

1. Сделайте вывод о растворимости салициловой кислоты в воде, этаноле и водной щелочи.
2. Чем объясняется растворимость салициловой кислоты в водных растворах щелочей? Напишите схему соответствующей реакции.
3. Чем объяснить выпадение белого кристаллического осадка в пробирке 3 после добавления хлороводородной кислоты? Напишите схему реакции, подтверждающей сделанный вывод.

Опыт 6. Цветные реакции салициловой кислоты и ее эфиров с хлоридом железа (III)

В три пробирки поместите по несколько кристалликов фенолсалицилата, салициловой кислоты и ацетилсалициловой кислоты. В пробирку 1 прибавьте 2 капли этанола, в пробирку 2 и 3 – по 3-4 капли воды, затем прибавьте по 1 капле раствора хлорида железа. В пробирках 1 и 2 появится фиолетовое окрашивание.

Контрольные задания:

1. Какой структурный фрагмент обуславливает появление фиолетовой окраски?



2. Почему фиолетовое окрашивание не появилось в пробирке 3?

Опыт 7. Декарбоксилирование салициловой кислоты

В сухую чистую пробирку поместите несколько кристалликов салициловой кислоты и осторожно нагрейте нижнюю часть пробирки. Салициловая кислота начинает возгоняться и оседает в виде белого налета в холодной верхней части пробирки. Если нагревание проводить энергично, прогревая пробирку по всей длине, то происходит декарбоксилирование салициловой кислоты с образованием фенола, который обнаруживается по характерному запаху.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции декарбоксилирования салициловой кислоты.
2. Как можно обнаружить газообразный продукт декарбоксилирования?

Опыт 8. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

В пробирку поместите несколько кристалликов ацетилсалициловой кислоты и 5-6 капель воды. Прибавьте 1-2 капли раствора хлорида железа (III). Нагрейте смесь до кипения. Появляется фиолетовое окрашивание.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции гидролиза ацетилсалициловой кислоты. Чем обусловлено появление фиолетового окрашивания после добавления хлорида железа?

4.11 Углеводы

Углеводы выделяют из растительных источников, это связано с тем, что углеводы являются первичными продуктами фотосинтеза, осуществляемого растениями из диоксида углерода и воды.

В углеводах разделяют три класса – *моносахариды*, *олигосахариды* и *полисахариды*.

Моносахаридами называют гетерофункциональные соединения, содержащие оксогруппу и несколько гидроксильных групп, т.е. полигидроксиальдегиды или полигидроксикетоны.

Физические свойства: моносахариды – бесцветные и в большинстве случаев кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, умеренно – в уксусной кислоте и пиридине, плохо – в спиртах и



практически нерастворимы в малополярных органических растворителях. Растворимость и кристалличность моносахаридов определяются главным образом присутствием в их молекулах большого числа полярных гидроксильных групп, склонных к образованию водородных связей.

В растворах моносахариды сильно сольватированы, что часто приводит к образованию вязких «сиропов» и затрудняет кристаллизацию.

Почти все моносахариды обладают сладким вкусом.

Химические свойства: в молекуле моносахарида можно выделить следующие реакционные центры:

- полуацетальная гидроксильная группа, в результате реакций образуются смесь α - и β -гликозидов (по Фишеру). Гликозиды, как и все ацетали, гидролизуются в кислой среде, но устойчивы к действию разбавленных щелочей.

- спиртовые гидроксильные группы (остальные гидроксилы), благодаря этим группам моносахариды образуют простые и сложные эфиры

- карбонильная группа ациклической формы, для этой группы характерны реакции окисления, продуктами этих реакций являются различные вещества (в зависимости от температуры и pH среды); и восстановления – продуктом таких реакций являются многоатомные спирты.

Олигосахариды – соединения, построенные из несколько остатков моносахаридов (от 2 до 10), связанных между собой *гликозидной* связью.

В образовании гликозидной связи одна молекула моносахарида всегда чувствует свои полуацетальным гидроксильной, а другая – либо полуацетальным, либо любым спиртовым.

Если образование гликозидной связи произошло за счет двух полуацетальных гидроксильных, то дисахарид уже не содержит полуацетального гидроксильного и не может образовывать открытую форму с альдегидной группой. Это означает, что такой дисахарид не может проявлять восстановительных свойств и поэтому называется *невосстанавливающим* (например, сахароза).

Если же дисахарид образован за счет полуацетального гидроксильного одного моносахарида и спиртового гидроксильного другого, то благодаря одному сохранившемуся полуацетальному гидроксильному дисахарид является *восстанавливающим* (например, лактоза).



Химические свойства: по своей сути олигосахариды являются гликозидами, а восстанавливающие олигосахариды обладают еще и признаками моносахаридов, так как содержат потенциальную альдегидную группу в открытой форме и полуацетальный гидроксил. Этим определяется химическое поведение олигосахаридов.

Как и моносахариды, все олигосахариды образуют производные по спиртовым гидроксильным группам, например простые и сложные эфиры. Восстанавливающие олигосахариды, кроме того, способны окисляться и восстанавливаться под действием тех же реагентов, что и в случае моносахаридов. Наиболее характерной реакцией является кислотный гидролиз, приводящий к расщеплению гликозидных связей и образованию моносахаридов.

Полисахариды по принципу строения не отличаются от олигосахаридов, различие заключается в количестве моносахаридных остатков – полисахариды могут содержать их сотни и даже тысячи.

Глобальная экологическая проблема, стоящая перед человечеством связана с интенсификацией техногенного воздействия на атмосферу земли, которое наряду с уменьшением озонового слоя способствует увеличению содержания углекислого газа атмосфере.

Такое увеличение содержания CO_2 приводит к глобальному потеплению климата, что грозит повышением уровня Мирового океана и угрозе затопления районов Балтики, Индостана, Китая, Японии и т.д.

Решением этой проблемы видется: во первых – решение Международной конвенции о квотах на выбросы CO_2 принятой в 1997 г в Токио, стимулирующие поиск новых технологий с ограниченными выбросами CO_2 ; во вторых необходимы работы по восстановлению лесного покрова Земли.

Еще одной угрозой является целлюлозно-бумажное производство, прежде всего водных ресурсов. Такое производство требует больших объемов воды, причем хорошего качества. Очистка сточных вод подобных производств является сложной задачей.

Одной из новых технологий производства бумаги является замкнутый цикл потребления воды – этилацетатный способ.

Цель работы:

1. Доказать строение альдоз и кетоз – провести качественные реакции. Изучение химических свойств углеводов.
2. Изучить кислотный гидролиз *ди* – и полисахаридов.

Опыт 1. Восстановительные свойства глюкозы



а) В пробирку поместите 1 каплю раствора нитрата серебра, прибавьте несколько капель раствора аммиака до растворения образующегося оксида серебра. Добавьте 1 каплю раствора глюкозы и слегка нагрейте пробирку в пламени горелки до появления окрашивания. Далее реакция идет без нагревания, и металлическое серебро выпадает либо в виде черного осадка, либо осаждается на стенках пробирки в виде зеркального налета.

б) В пробирку 1 поместите 2 капли раствора винной кислоты и прибавьте по каплям раствор гидроксида калия до растворения выпавшего осадка. К полученному раствору тартрата калия прибавьте 2-4 капли раствора гидроксида натрия и 1 каплю раствора сульфата меди (II). Встряхните пробирку, образуется ярко-синий раствор (реактив Фелинга). Перенесите 3 капли полученного раствора в пробирку 2 и прибавьте 1 каплю раствора глюкозы. Держа пробирку наклонно, осторожно нагрейте верхнюю часть раствора почти до кипения. Цвет верхней части раствора при нагревании меняется от синего до оранжевого.

Контрольные задания:

1. Какие свойства проявляет глюкоза в опытах? Для каких еще классов соединений характерны реакции «серебряного зеркала»?
2. Назовите компоненты реактива Фелинга.
3. С какой целью получение гидроксида меди в пробирке 1 проводят в присутствии тартрата калия?
4. Способна ли глюкоза окисляться реактивом Фелинга без нагревания? Для каких классов органических соединений характерна данная реакция?

Опыт 2. Доказательство наличия гидроксильных групп в моно- и дисахаридах

К 1 мл раствора хлорида кальция добавляют 0,5 мл раствора гидроксида натрия и приливают раствор глюкозы до растворения первоначально образовавшегося осадка. Содержимое пробирки взбалтывают.

В пробирке смешивают 1 мл раствора глюкозы, 1 мл раствора гидроксида натрия и 2 капли раствора сульфата меди (II). Содержимое пробирки взбалтывают.

Аналогичные опыты проводят с растворами фруктозы, сахарозы, лактозы.

Полученные растворы сахаратов меди (II) оставляют до следующего опыта.



Контрольные задания:

1. Составьте уравнение образования сахара кальция.
2. Что наблюдается при взаимодействии гидроксида меди с сахарами? Напишите соответствующие реакции.

Опыт 3. Окисление *моно*- и дисахаридов

К полученным в опыте 2 щелочным растворам сахаратов меди добавляют по 0,5 мл воды, встряхивают содержимое пробирок и осторожно нагревают верхнюю часть пробирок, не доводя до кипения.

Помещают в чистую пробирку 1 каплю раствора нитрата серебра, добавляют в нее 2 капли раствора гидроксида натрия и по каплям (3-4 капли) раствора аммиака до растворения образующегося осадка серебра. В полученный раствор вносят 1 каплю раствора глюкозы и осторожно нагревают пробирку без кипячения до начала побурения раствора.

Аналогичные опыты с гидроксидом диамминсеребра проводят и с другими углеводами: фруктозой, сахарозой, лактозой.

Контрольные задания:

1. Что происходит при нагревании сахаратов меди? Напишите уравнения реакций. У каких растворов изменений не наблюдается? Почему?
2. У каких углеводов отсутствует положительная реакция «серебряного зеркала» и почему?
3. Какие из углеводов можно назвать восстанавливающими, а какие невосстанавливающими? Какую функциональную группу определяют данной реакцией?

Опыт 4. Реакция Селиванова на фруктозу

В пробирку помещают крупинку сухого резорцина, 2 капли концентрированной соляной кислоты и 1 мл раствора фруктозы. Жидкость осторожно нагревают до начала кипения. Постепенно появляется красное окрашивание.

При длительном кипячении проводят данную реакцию с глюкозой и сахарозой.

Контрольные задания:

1. Что образуется при взаимодействии реактива Селиванова с фруктозой?
2. Можно ли данную реакцию использовать как качественную на кетозы?



3. Почему при длительном кипячении возможна слабая положительная реакция с глюкозой и сахарозой.

Опыт 5. Кислотный гидролиз крахмала

В пробирку наливают 2 мл крахмального клейстера и добавляют 2 мл раствора серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и через равные промежутки времени (2 минуты) пипеткой отбирают пробы раствора по 0,5 мл в 5- 6 пробирок. В охлажденные пробы добавляют по 1-2 капли раствора йода в йодистом калии. Нагревание раствора прекращают, когда проба с йодом становится слабо-желтой (не изменяет цвета).

Контрольные задания:

1. Что образуется при добавлении йода к крахмалу? Составьте схему реакции.
2. По какой схеме гидролизуются крахмал? Изменяют продукты гидролиза окраску раствора йода?
3. Приведите формулу мальтозы и уравнение ее гидролиза. Обладает ли мальтоза восстанавливающими свойствами.

Опыт 6. Гидролиз целлюлозы

В фарфоровую ступку помещают небольшой кусочек ваты или фильтровальной бумаги, приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты и растирают вату пестиком до получения густой кашицы. Если необходимо, добавьте еще кислоты.

В ступку наливают 10-15 мл воды, растворяют в ней кашицу и выливают раствор в стаканчик. Полученный раствор кипятят около 10 минут. Гидролизат проверяют на присутствие глюкозы – реакция с гидроксидом меди (II).

Контрольные задания:

1. Приведите строение целлюлозы и составьте схему гидролиза целлюлозы. Обладает ли целлюлоза восстанавливающими свойствами?

4.12 Пептиды. Белки

Белки являются высокомолекулярными соединениями, молекулярная масса которых лежит в широком диапазоне и может достигать до нескольких миллионов.



Белковые соединения с меньшей молекулярной массой называют *пептидами*. Многие белки и пептиды применяются как лекарственные средства, это ферменты, гормоны, антибиотики, сыворотки.

Белки и пептиды построены из остатков α -аминокислот. Свойства белков во многом определяются строением и химическим поведением α -аминокислот.

α -Аминокислоты имеют общую формулу $R-CH(NH_2)-COOH$ и отличаются друг от друга только строением радикала. Обе функциональные группы в молекуле – аминогруппа и карбоксильная группа – находятся у одного и того же атома углерода.

Классификация α -аминокислот основывается на нескольких принципах, например:

- в зависимости от строения радикала (различаются алифатические, ароматические и гетероциклические, причем в радикале могут находиться дополнительно функциональные группы: гидроксильная, тиольная, карбоксильная, амидная);

- в зависимости от кислотно-основных свойств (делятся на нейтральные – в которых содержатся по одной группе $COOH$ и NH_2), кислые – с дополнительной карбоксильной группой, основные – с дополнительной аминогруппой).

Физические свойства: α -аминокислоты – бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, имеющие строение внутренних солей. Почти все аминокислоты плавятся с разложением в диапазоне $220-340^{\circ}C$.

Растворимость аминокислот в воде варьируется от 0,05 до 160 г в 100 мл воды и определяется природой радикала. В спирте аминокислоты растворяются значительно хуже, а в органических растворителях практически не растворимы.

Химические свойства: аминокислотам как гетерофункциональным соединениям присущи реакции карбоновых кислот и аминов. Но ряд этих реакций имеют свои особенности, вызванные одновременным присутствием функциональных групп.

Кислотно – основные свойства: аминокислоты являются *амфотерными* соединениями, поскольку в молекуле содержится основная (NH_2) и кислотная ($COOH$) группы. Поэтому в зависимости от кислотности среды аминокислоты могут существовать в виде катионов и анионов. В сильноокислой среде ($pH\ 1-2$) в аминокислотах полностью протонирована аминогруппа и не диссоциирована карбоксильная группа. В сильнощелочной среде ($pH > 12$) свободная аминогруппа полностью ионизирована карбоксильная.



С сильными кислотами аминокислоты образуют соли по аминогруппе, с щелочами аминокислоты образуют соли по карбоксильной группе. Известны так же внутрикомплексные соли аминокислот с ионами двухвалентных металлов.

Реакция аминогруппы: при взаимодействии с азотной кислотой α -аминокислоты как алифатические амины, подвергаются *дезаминированию*. Используя эту реакцию, известную как *метод Ван Слайка* можно определить количество аминокислоты по объему выделившегося азота.

При взаимодействии с альдегидами α -аминокислоты образуют *основания Шиффа*. Для аналитических целей применяется реакция аминокислот с формальдегидом, останавливающаяся на стадии образования N – гидроксиметильного производного аминокислоты. Эта реакция лежит в основе метода *формального титрования* или *метода Сёренсена*. Сами аминокислоты вследствие амфотерности не могут быть оттитрованы щелочью. Производные аминокислот, полученные в результате обработки формальдегидом, содержат свободную карбоксильную группу и могут быть определены количественно титрованием щелочью.

Реакции карбоксильной группы: взаимодействие α -аминокислот со спиртами приводит к образованию сложных эфиров аминокислот. Сложные эфиры достаточно летучие соединения, они были использованы Э.Фишером в анализе смеси α -аминокислот, получающихся при расщеплении белков и применяются до настоящего времени.

α -Аминокислоты при нагревании в присутствии гидроксида бария подвергаются *декарбоксилированию* с образованием аминов.

Качественные реакции: к общим реакциям можно отнести реакцию образования комплексных солей меди (II); *нингидринная* реакция – конечным продуктом реакции является сложное вещество сине-фиолетового цвета; *ксантопротеиновая* реакция – характерная для ароматических аминокислот, в результате которой образуется нитропроизводное желтого цвета.

Пептиды – соединения, построенные из нескольких остатков α -аминокислот, которые связаны амидной (пептидной) связью. Фрагмент –CO-NH-называется пептидной группой.

Формально пептидная или белковая цепь представляет собой продукт поликонденсации аминокислот. Один из концов цепи, где находится остаток аминокислоты со свободной аминогруппой,



называется *N-концом*, а другой конец цепи с остатком аминокислоты, имеющим свободную карбоксильную группу, называется *C-концом*.

Каждый пептид и белок обладают строго определенным составом и последовательностью аминокислотных остатков в цепи. Это и определяет уникальную биологическую специфичность пептидов и белков.

Первичная структура пептидов и белков – это последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи.

Пептидные связи способны подвергаться гидролизу как в кислой, так и в щелочной среде, причем гидролиз может идти полный или частичный.

Вторичная структура белка – это более высокий уровень структурной организации, в котором закрепление *конформаций* происходит за счет водородных связей между пептидными группами. Конформация белковой молекулы стабилизируется не только за счет водородных связей, но и за счет некоторых других видов взаимодействий.

Денатурация белков – это разрушение их природной (нативной) пространственной структуры с сохранением первичной структуры.

Цель работы:

1. Познакомиться с основными химическими свойствами аминокислот. Изучить качественные реакции на белок.

Опыт 1. Амфотерные свойства глицина

В пробирку поместите 5 капель раствора глицина, добавьте 1 каплю раствора метилового красного. Раствор имеет желтую окраску, после добавления 2 капель формалина происходит изменение окраски на красную.

Контрольные задания:

1. Почему индикатор указывает на наличие нейтральной среды в растворе глицина?
2. Напишите схему реакции глицина с формальдегидом.
3. Чем обусловлено изменение окраски индикатора?
4. Какое практическое использование находит реакция аминокислот с формальдегидом [6].

Опыт 2. Свертывание белков

В четыре пробирки помещают по 0,5 мл раствора яичного белка. Содержимое первой пробирки нагревают до кипения, охлаждают и растворяют в воде.



В остальные пробирки добавляют соответственно раствор формальдегида, этанола, уксусной кислоты.

Контрольные задания:

1. Какие изменения происходят в структуре белка при нагревании, меняется ли его первичная структура? Как называется данный процесс? Почему свернувшийся белок не растворяется в воде?
2. Что происходит с белком при добавлении формальдегида? Какое действие формальдегида иллюстрирует опыт? Где данная реакция находит применение в быту?
3. Что происходит при добавлении к белку спирта и кислоты?

Опыт 3. Реакция аминокислот с хлоридом железа

К 1 мл раствора глицина добавляют 2 капли раствора хлорида железа (III). Что доказывает данная реакция, напишите схему реакции?

Опыт 4. Реакция с солями меди

В пробирку наливают 1 мл раствора глицина и вносят по кристаллику медного купороса и ацетата натрия.

Контрольные задания:

1. Опишите наблюдаемые явления. Объясните возможность протекания данной реакции. Напишите уравнение реакции.
2. Объясните необходимость присутствия ацетата натрия?

Опыт 5. Осаждение белка солями тяжелых металлов

В две пробирки помещают по 1 мл раствора яичного белка. В первую добавляют 1 каплю раствора сульфата меди (II), во вторую - 1 каплю раствора ацетата свинца.

Контрольные задания:

1. Наличие каких функциональных групп обуславливает взаимодействие белка с солями тяжелых металлов?
2. Составьте схемы реакций, лежащих в основе процесса осаждения белка солями тяжелых металлов.

Опыт 6. Ксантопротеиновая реакция

В пробирку вносят 1 мл водного раствора белка и 0,5 мл концентрированной азотной кислоты. Смесь осторожно нагревают. После охлаждения добавляют к реакционной смеси по каплям концентрированный раствор аммиака.

Контрольные задания:



1. Какие аминокислоты можно обнаружить с помощью данной реакции? На примере соответствующей аминокислоты напишите реакцию ее взаимодействия с азотной кислотой.

2. Чем объясняется изменение окраски после добавления раствора аммиака? Можно ли считать данную реакцию качественной на белки.

Опыт 7. Биуретовая реакция на белки

В пробирку помещают 1 мл раствора яичного белка, 1 мл раствора гидроксида натрия и 1-2 капли раствора сульфата меди.

Контрольные задания:

1. Напишите схему реакции биурета с гидроксидом меди. Наличие какого структурного фрагмента в молекуле необходимо для положительной биуретовой реакции.

2. Можно ли считать данную реакцию качественной на белок?

Опыт 8. Реакция на серу

В пробирку помещают комочек белой шерстяной пряжи, 0,5 мл раствора гидроксида натрия, 3-4 капли раствора ацетата свинца и нагревают содержимое пробирки в пламени спиртовки.

Контрольные задания:

1. Опишите наблюдаемые явления. Напишите схему реакции.

2. Какие белки дают качественную реакцию на серу?



Список литературы

1. Ким А.М. Органическая химия: Учеб. пособие.-3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. универ. из-во, 2002-971 с.
2. Нифантьев И.Э., Ивченко П.В. Практикум по органической химии: Методич. раз-ка.– М.:МГУ из-во, 2006-106 с.
3. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии: Пособие для студ.вузов.-5-е изд. стереотип. – М.: Дрофа, 2002-352 с.
4. Практикум по физической химии: Учебное пособие/ Под ред. М.И. Гельфмана. – СПб: «Лань» изд-во, 2004-256 с.
5. Основы органической химии: Учеб. пособие для вузов/ Зурабян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А.; под ред. Тюкавкиной Н.А. –М.: Дрофа, 2006-556 с.
6. Катраков И.Б., Маркин В.И. Лабораторные работы по органической химии. /Малый практикум.- Барнаул.: Алтай.гос.универ. из-во, 2000-60 с.



Учебное издание

КОНОВАЛОВА Ольга Александровна

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Учебно-методическое пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор
*кандидат технических наук,
доцент В.А. Щеглов*
Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 09.06.2012. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 8,95. Уч.-изд. л. 8,11.
Заказ 939-12. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО



ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru

