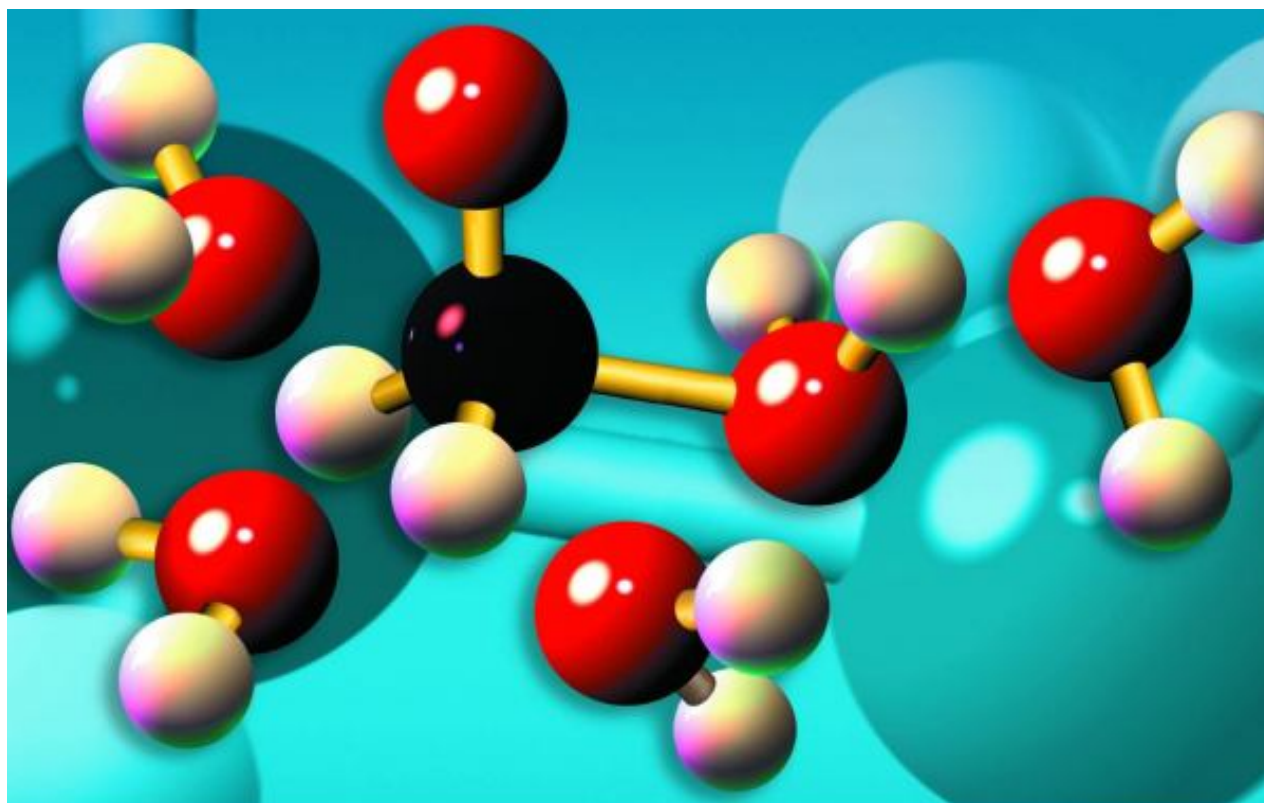


Министерство образования и науки Российской Федерации
Амурский государственный университет

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

Учебное пособие



Благовещенск
Издательство АмГУ
2018

ББК 24.2 я73
Л12

*Рекомендовано
учебно-методическим советом университета*

Рецензенты:

*Е.В. Корнеева, старший научный сотрудник ИГиП ДВО РАН, канд. хим. наук;
Ю.А. Гужель, доцент кафедры химии и естествознания АмГУ, канд. техн.
наук*

Родина Т.А. (составитель)

Л12 Лабораторный практикум по органическому синтезу. Учебное пособие /
сост. Т.А. Родина / Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2018. – 58 с.

Пособие предназначено для студентов 3 курса направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и является частью методического обеспечения дисциплины «Органическая химия».

Учебное пособие включает лабораторные работы по органическому синтезу, выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания о свойствах веществ, изучить механизмы протекания органических реакций, освоить методические приемы и сформировать практические навыки синтеза органических веществ, их идентификации, безопасной работы с химическими реактивами, лабораторными установками, оборудованием и приборами, подготовиться к выполнению курсовой работы по дисциплине. Пособие составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и рабочей программой дисциплины «Органическая химия».

В авторской редакции

© Амурский государственный университет, 2018

© Т.А. Родина, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Посуда и оборудование для проведения органического синтеза. Приемы и методы работы.....	6
Техника безопасности.....	22
Порядок выполнения студентами экспериментальных работ и оформление рабочего журнала.....	27
Лабораторная работа. Простая перегонка при атмосферном давлении.....	32
Лабораторная работа. Методы получения нитропроизводных. Синтез м-динитробензола.....	37
Лабораторная работа. Методы получения галогенопроизводных. Синтез бромистого этила.....	41
Лабораторная работа. Методы алкилирования и ацилирования. Синтез этилацетата.....	45
Лабораторная работа. Реакции окисления. Синтез ацетона.....	48
Лабораторная работа. Реакции восстановления. Синтез фенилгидроксиламина.....	50
Приложение.....	53
<i>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</i>	56

Дисциплина «Органическая химия» входит в базовую часть образовательной программы подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология». Она тесно взаимосвязана с другими естественнонаучными дисциплинами: физикой, математикой, и базируется на ранее изученных химических дисциплинах: общая и неорганическая химия, аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Знания по органической химии необходимы для освоения дисциплин: химия нефти и газа, товарные нефтепродукты, химическая технология органических веществ, химическая технология переработки нефти и газа и др.

Целью изучения дисциплины является формирование у студентов целостного естественнонаучного мировоззрения, развитие химического мышления, углубление, развитие и систематизация химических знаний о строении и реакционной способности важнейших классов органических соединений, необходимых при решении практических вопросов в будущей практической деятельности.

В соответствии с учебным планом направления подготовки и рабочей программой дисциплины изучение органической химии предусматривает выполнение лабораторного практикума по синтезу органических соединений различных классов с их препаративным выделением и идентификацией. Основные задачи лабораторного практикума определяются содержанием Федерального государственного образовательного стандарта. Требования к результатам освоения образовательной программы бакалавриата, реализуемые в рамках дисциплины «Органическая химия», заключаются в формировании следующих компетенций:

способность и готовность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1);

готовность использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3);

способность планировать и проводить физические и химические эксперименты, проводить обработку их результатов и оценивать погрешности, выдвигать гипотезы и устанавливать границы их применения, применять методы

математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-16);

готовность использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-18).

В результате освоения лабораторного практикума по дисциплине студент должен демонстрировать следующие результаты образования:

1. Знать: принципы классификации и номенклатуру органических соединений, понятия и законы органической химии, строение органических соединений, их природу и типы химической связи, взаимное влияние атомов в молекулах, изомерию, классификацию и механизмы органических реакций, свойства основных классов органических соединений; основные методы синтеза органических соединений, правила безопасной работы в лаборатории органического синтеза.

2. Уметь: выполнять основные химические операции, прогнозировать и определять свойства органических соединений по их структурным формулам; планировать синтез и синтезировать органические соединения; проводить расчет химической реакции; использовать основные методы химического исследования веществ и соединений.

3. Владеть: современной химической научной терминологией, экспериментальными методами синтеза, очистки, определения физико-химических свойств и установления структуры органических соединений; инструментарием для решения химических задач в своей предметной области, информацией о назначении и областях применения основных химических веществ и их соединений.

При выполнении лабораторных работ студенты формируют навыки работы с лабораторной посудой, реактивами и оборудованием, методами химического исследования веществ, методиками проведения химического эксперимента, приобретают опыт обработки экспериментальных данных, анализа результатов и построения выводов на их основе.

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА. ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ

В химической лаборатории широко используется стеклянная посуда и оборудование. Они изготавливаются из химически стойкого стекла, термически стойкого стекла или термически и химически стойкого стекла. Конструкция лабораторных установок определяется условиями проведения реакции, свойствами исходных и конечных продуктов. Отдельные части лабораторных установок соединяют при помощи корковых и резиновых пробок или резиновыми шлангами, а также с помощью шлифов. Корковые пробки слишком пористы и не обеспечивают достаточную герметичность приборов. Они не устойчивы к действию концентрированных кислот и других реагентов. Резиновые пробки и шланги разрушаются сильными кислотами, галогенами и набухают при соприкосновении с органическими растворителями. В этих случаях вместо резиновых шлангов используют шланги из поливинилхлорида или полиэтилена. Перед тем как натягивать на стеклянные трубки, их погружают в кипящую воду для придания им большей гибкости и эластичности. При использовании резиновых шлангов, стеклянные части приборов следует смазать глицерином. В настоящее время широко используется стеклянная посуда, снабженная конусными (нормальными) взаимозаменяемыми шлифами, которые обеспечивают герметичность прибора. Шлифы бывают не только конические, но и плоские (например, у эксикаторов), цилиндрические и шаровые (рис. 1).

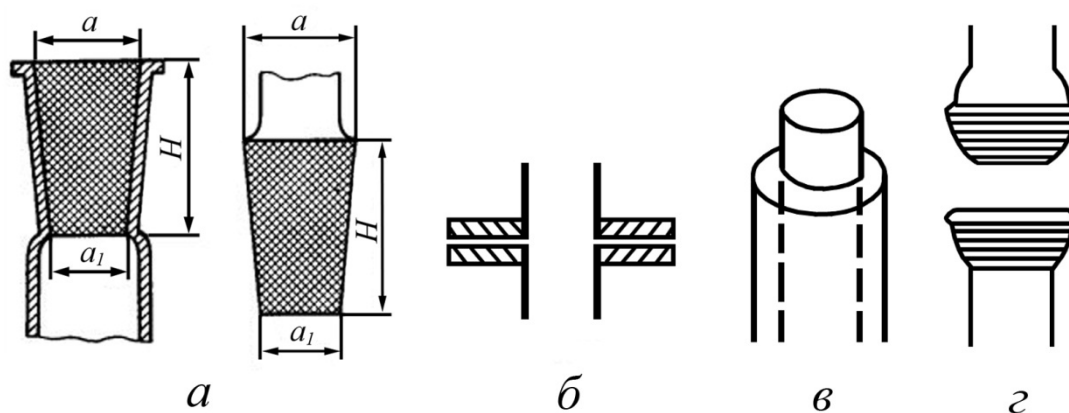


Рис. 1. Шлифы: а конусный (муфта и керн); б плоский;
в цилиндрический; г шаровый.

Номер шлифа численно равен размеру его наибольшего диаметра a в мм.

С нормальными шлифами изготавливаются плоскодонные и круглодонные колбы, двух- и трехгорлые круглодонные колбы, алонжи и форштоссы различных типов, тройники, насадки, пробки, капельные воронки, холодильники и др. Для соединения химической посуды со шлифами разных размеров используют стеклянные переходы. Некоторые виды посуды приведены на рис. 2.

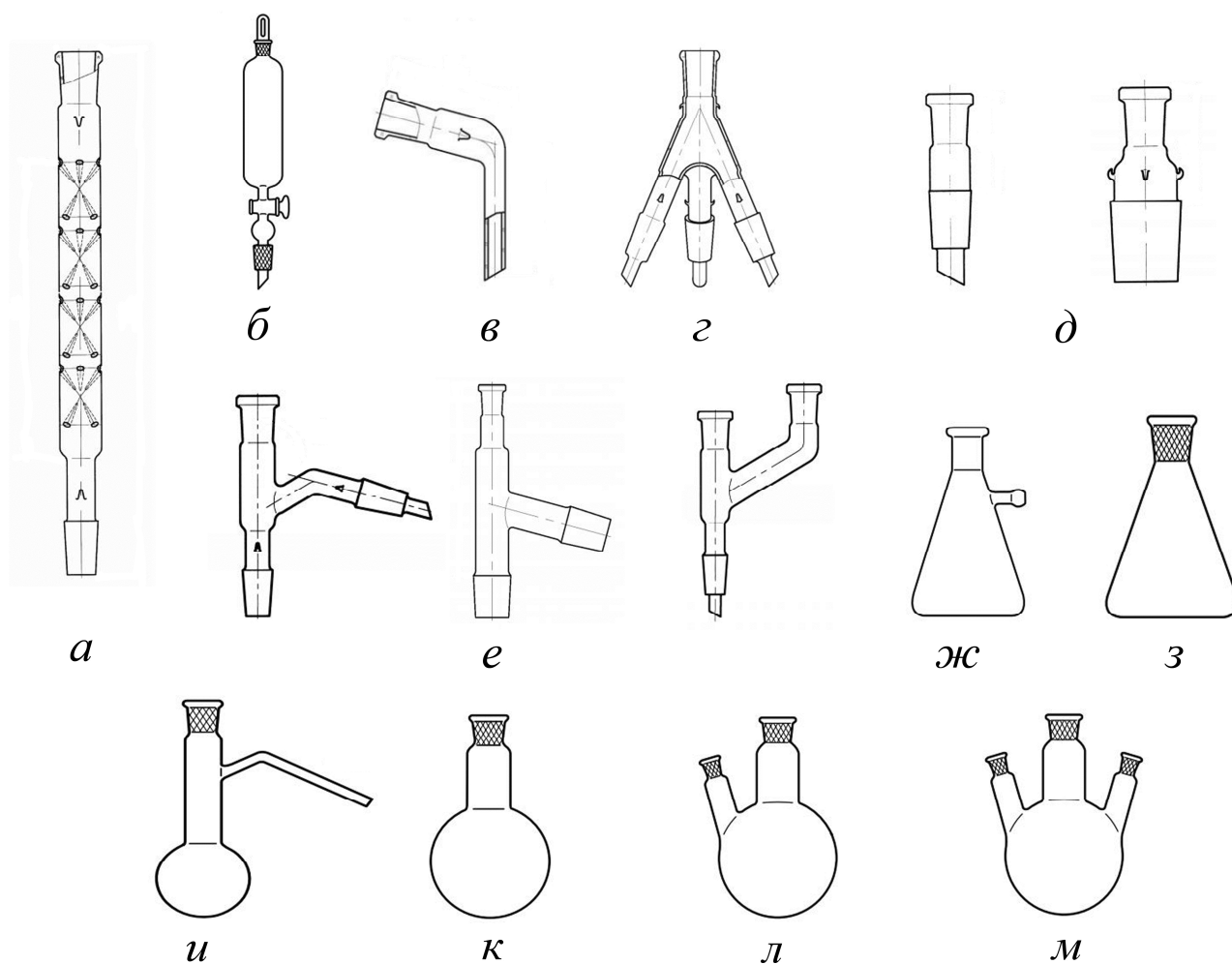


Рис. 2. Химическая посуда для сборки лабораторных установок:

a – дефлегматор; *б* – капельная воронка; *в* – алонж; *г* – алонж «паук»; *д* – переходники; *е* – насадки; *ж* – колба Бунзена; *з* – колба плоскодонная; *и* – колба Вюрца; *к* – колба круглодонная; *л* – колба двухгорлая; *м* – колба трехгорлая.

Шлифы должны быть смазаны. Смазку конического шлифа лучше всего производить, нанося небольшое количество смазки на среднюю часть керна так, чтобы образовалось кольцо, затем вращением керна в муфте равномерно распределяют по всей поверхности шлифа. Правильно смазанный шлиф кажется

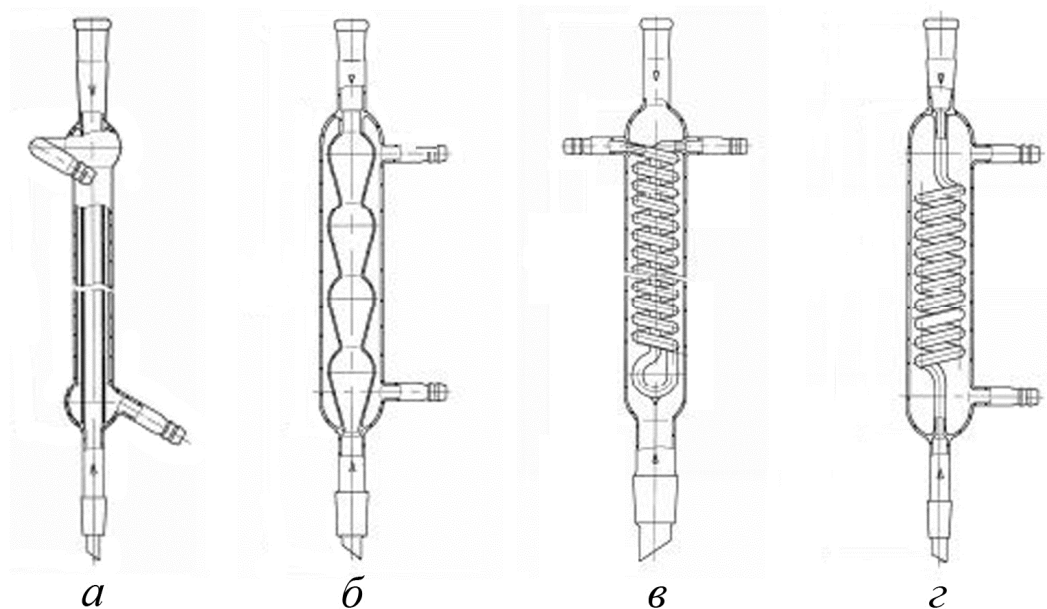
прозрачным. При работе при нормальном давлении используют вазелин. Чтобы разъединить «заевший» шлиф, муфту нагревают на коптящем пламени спиртовки примерно до 70 °С (при этом стараются, чтобы kern нагрелся как можно меньше) или попеременно кипятят и охлаждают шлиф в воде, или несильно постукивают по шлифу деревянным молотком.

Наряду со стеклянной посудой применяют лабораторную фарфоровую посуду: воронки Бюхнера, ступки и пестики, чашки для выпаривания, стаканы, кружки и др. Фарфоровая посуда устойчива к действию кислот и щелочей, но ее нельзя нагревать до температуры выше 100 °С.

Лабораторные установки с помощью лапок, зажимов и муфт монтируют на штативах. Для того чтобы лапки и зажимы могли прочно опираться на муфты, последние нужно закреплять открытой частью вверх. Следует следить за тем, чтобы на лапках и зажимах были прокладки.

Выбор нагревательных приборов зависит от свойств веществ, с которыми ведется работа, и от температуры, до которой они должны быть нагреты. Водяная баня, представляющая собой стакан с водой, обеспечивает мягкое нагревание до температуры не выше 100 °С. Для контроля температуры водяной бани, в нее опускают термометр. На водяной бане нагревают горючие жидкости с температурой кипения ниже 100 °С, при этом поблизости не должно быть источников открытого пламени. При нагревании растворов спирта, ацетона, бензола можно подогреть водяную баню электрической плиткой с закрытым обогревом, но при этом вся нагревательная поверхность плитки должна быть закрыта дном бани. Водяные бани нельзя применять для нагревания сосудов, содержащих металлический калий или натрий. При нагревании до более высоких температур используют песочные бани, колбонагреватели, электрические плитки с закрытой спиралью. Для проведения реакции в кипящем растворителе с температурой кипения ниже 120–130 °С при условии, что исходные и конечные продукты находятся в растворе, применяют круглодонную колбу с водяным обратным холодильником. Если в прибор не должен попадать влажный воздух, холодильник снабжается хлоркальциевой трубкой. Если температура

кипения растворителя выше 120–130 °С, вместо водяного холодильника используется воздушный. Различные типы холодильников приведены на рис. 3. Следует помнить, что кипятить горючие жидкости в открытом сосуде, не



снабженном холодильником, категорически запрещается.

Рис. 3. Холодильники: *а* – с прямой трубкой (Либиха); *б* – шариковый; *в* – спиральный с внутренним охлаждением; *г* – спиральный с наружным охлаждением.

Чтобы обеспечить равномерное кипение и предотвратить возможность перегрева жидкости, перед началом нагревания в колбу с жидкостью вносят «кипелки». В качестве «кипелок» используют кусочки пористых материалов: кирпича, пористой глиняной тарелки, пемзы. Применяются также длинные стеклянные капилляры, запаянные на расстоянии 0,5 см от конца, которым они погружаются в жидкость. Другой конец капилляра должен выступать над жидкостью и входить в горло колбы. «Кипелки» можно вносить только в холодную жидкость, так как, попав в жидкость, нагретую до температуры кипения, они вызывают бурное и обильное парообразование, которое может привести к выбросу жидкости из колбы. Перегрев опасен тем, что перегретая жидкость способна бурно вскипать, происходит подбрасывание жидкости – «толчки». В результате толчков может быть выбита пробка с холодильником или может про-

изойти выброс жидкости из колбы через холодильник. Такие выбросы связаны не только с потерей вещества, но могут быть причиной пожара при работе с легковоспламеняющимися жидкостями.

Чтобы поддерживать нужную температуру в реакционном сосуде при экзотермических реакциях и реакциях, идущих при температуре ниже комнатной, применяются охлаждающие агенты. В качестве охлаждающего агента очень часто используется водопроводная вода. Смесью льда и поваренной соли (3 : 1) можно охлаждать до $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Приливание жидкостей в процессе реакции производят с помощью капельных воронок, которые в случае необходимости закрывают пробкой с хлор-кальциевой трубкой. Твердое вещество обычно засыпают шпателем через тубус колбы.

В химических лабораториях целый ряд операций (фильтрование, сушка) производят под вакуумом. Для создания вакуума широко используются водоструйные насосы. Разрежение, создаваемое водоструйным насосом, лимитируется упругостью паров воды и, следовательно, зависит от ее температуры. При достаточном напоре водоструйные насосы создают вакуум в 8–15 мм рт. ст. Для фильтрования используют цилиндрическую воронку с сетчатым дном (воронку Бюхнера) и толстостенную коническую колбу (колбу Бунзена). На сетчатое дно воронки накладывают лист фильтровальной бумаги, по размерам точно совпадающий с площадью дна воронки, а колбу подключают к водоструйному вакуум-насосу. Между водоструйным насосом и колбой устанавливают промежуточную емкость (например, двухгорлую склянку Вульфа) (рис. 4). Если в процессе фильтрования уменьшается напор воды, промежуточная емкость предотвращает засасывание воды в колбу Бунзена. Перед началом фильтрования фильтровальную бумагу, находящуюся на дне воронки, смачивают растворителем, включают вакуум-насос (при этом бумага присасывается к дну воронки) и приступают к фильтрованию. Размеры воронки Бюхнера и колбы Бунзена должны соответствовать количеству осадка и объему фильтрата. Собранный на фильтре осадок тщательно отжимают стеклянной пробкой до тех пор, пока не

перестанет капать маточный раствор. При этом происходит устранение трещин в осадке. Затем осадок промывают растворителем, из которого велось выделение продукта, или каким-либо другим растворителем, в котором этот осадок плохо растворим. Промывку производят небольшими порциями. При этом сначала колбу Бунзена соединяют с атмосферой и пропитывают осадок на фильтре промывной жидкостью. Затем в колбе создают вакуум и промывную жидкость тщательно отсасывают. Эту операцию повторяют несколько раз. После этого осадок снимают с фильтра и сушат. При фильтровании очень мелких осадков на дно воронки Бюхнера кладут два-три слоя фильтровальной бумаги.

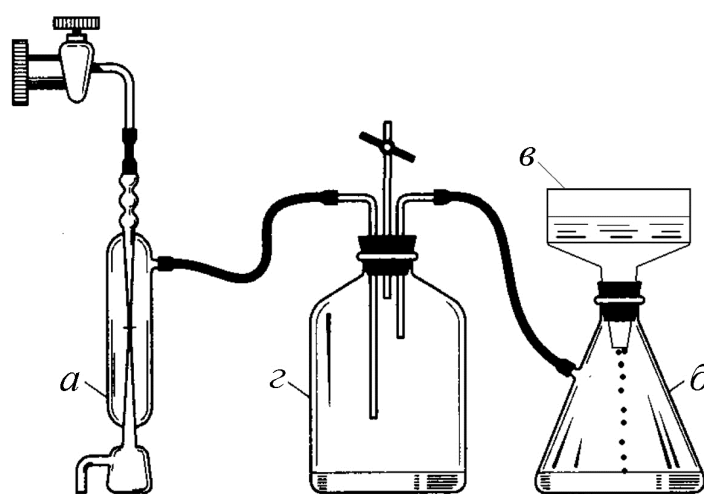


Рис. 4. Установка для фильтрования под вакуумом: *a* – водоструйный насос; *б* – колба Бунзена; *в* – воронка Бюхнера; *г* – предохранительная склянка.

Очень часто в лабораторной практике для отделения твердой фазы от жидкой пользуются стеклянной воронкой с вложенным в нее бумажным фильтром. Фильтр следует подбирать такой величины, чтобы между краем воронки и краем вложенного в воронку фильтра оставалось свободное пространство шириной в 0,5–1,0 см. Фильтр не должен выступать над краем воронки. Вложенный в воронку фильтр смачивают растворителем, который служил для приготовления фильтруемого раствора. Во время фильтрования уровень жидкости в воронке все время должен быть лишь немного ниже края бумаги. Фильтрование значительно ускоряется при пользовании складчатыми (плоеными) фильтрами.

Осадки, снятые с фильтра, всегда содержат некоторое количество растворителя. Удалить его можно сушкой. Существуют различные методы сушки. Выбор метода зависит от физических и химических свойств веществ, подлежащих сушке. Очевидно, что в процессе сушки вещества не должны разлагаться или претерпевать какие-либо другие химические превращения. Сушка твердых веществ может проводиться на воздухе при комнатной температуре и при нагревании в сушильном шкафу. При комнатной температуре твердые вещества чаще всего сушат на необожженных пористых фарфоровых пластинках или на фильтровальной бумаге. В сушильном шкафу сушка твердых веществ производится на часовых стеклах, в фарфоровых чашках или бюксах. При этом температура в сушильном шкафу должна быть значительно ниже температуры плавления вещества, подвергаемого сушке. Категорически запрещается сушить в сушильном шкафу на бумаге, так как при этом продукт загрязняется бумажными волокнами, хлопьями подгоревшей бумаги, и возможны значительные потери продукта, если в процессе сушки он пропитывает бумагу.

Весьма успешно сушку можно проводить в присутствии веществ, поглощающих пары удаляемого растворителя. Для этой цели широко применяются эксикаторы. Наиболее эффективными осушающими веществами являются гидроксид натрия, хлористый кальций, фосфорный ангидрид, концентрированная серная кислота.

Сушка жидкостей. В химических лабораториях расходуется большое количество различных растворителей, из которых предварительно должны быть удалены следы воды. Присутствие воды может привести к разложению веществ в процессе их нагревания при перегонке, а также к появлению новых фракций, что связано с потерей основного вещества. Поэтому органические жидкости необходимо сушить, для чего часто используют осушающие вещества, которые связывают растворенную воду. Осушающие вещества не должны взаимодействовать ни с растворителем, ни с растворенными в нем веществами. Эффективность осушающих веществ различна, что необходимо учитывать при их выборе. Наиболее эффективными осушающими веществами являются фосфорный ангидрид, натрий, гидроксид натрия и гидроксид калия, серная кислота.

Жидкость, которую нужно подвергнуть сушке, наливают в плоскодонную колбу или бутылку и добавляют осушающее вещество. Если в процессе сушки не выделяются газообразные вещества, то горло сосуда закрывают пробкой, в противном случае – пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка. Время от времени сосуд встряхивают. Сушка продолжается от нескольких часов до нескольких дней. После окончания сушки жидкость фильтруют или сливают декантацией. Ниже приведены сведения о применении некоторых осушающих веществ при сушке различных классов органических соединений.

Осушающие вещества	Осушаемые вещества
P_2O_5	Углеводороды, галогенопроизводные
Натронная известь	Амины, простые эфиры
$NaOH$, KOH	Амины, простые эфиры, углеводороды
K_2CO_3	Кетоны, амины, спирты
Na	Углеводороды, простые эфиры, третичные амины
$CaCl_2$	Углеводороды, кетоны, простые эфиры, алифатические и ароматические галогенопроизводные
Na_2SO_4 , $MgSO_4$	Альдегиды, кетоны, кислоты, галогенопроизводные, сложные и простые эфиры

Для очистки веществ от примесей, а также для разделения смесей веществ используют метод экстракции. Он основан на различной растворимости веществ в подходящем растворителе или же в двух несмешивающихся растворителях. Экстрагирование обычно проводят в делительной воронке, в которую наливают раствор, подлежащий экстракции, и экстрагирующую жидкость. При этом воронка должна быть заполнена не более чем на 2/3. Верхний тубус делительной воронки закрывают пробкой и осторожно встряхивают воронку, придерживая пробку и кран руками. Затем делительную воронку поворачивают пробкой вниз и для выравнивания давления в воронке осторожно открывают кран. Осторожное встряхивание и выравнивание давления проводят до тех пор, пока воздушное пространство делительной воронке не будет насыщено парами растворителя и, следовательно, давление в воронке не будет больше изменяться. Лишь после этого воронку энергично встряхивают в течение 1-2 минут. Затем делительную воронку закрепляют в вертикальном положении и оставляют стоять до полного разделения слоев. Нижний слой сливают через кран, а верх-

ний сливают через тубус. При экстрагировании кислых или щелочных растворов или растворов, содержащих какие-либо едкие вещества, необходимо надевать защитные очки. Из органических растворителей, обладающих плотностью, меньшей, чем вода, для экстрагирования водных растворов применяются эфир, бензол. Однако эфир весьма летуч и огнеопасен, образует взрывоопасные перекисные соединения и заметно растворим в воде (около 8%). Из растворителей более тяжелых, чем вода, применяются хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод. При однократном экстрагировании извлечение вещества будет всегда неполным. Поэтому экстрагирование следует повторять несколько раз малыми порциями (дробная экстракция). Полученные экстракты объединяют, промывают в делительной воронке щелочными или кислыми водными растворами, а затем водой. После промывки экстракты обычно сушат подходящим осушителем.

Важным методом очистки органических соединений является кристаллизация. Вещество, которое требуется перекристаллизовать, растворяют при нагревании в подходящем растворителе. Растворитель следует брать в количестве, достаточном для полного растворения вещества при нагревании (нерастворимые примеси во внимание не принимаются). Решающее значение для успешного проведения кристаллизации имеет правильный выбор растворителя. Он должен растворять кристаллизуемое вещество при нагревании значительно лучше, чем на холоду. Растворитель не должен растворять примеси (тогда их можно будет отфильтровать) или, наоборот, должен растворять их очень хорошо (тогда при охлаждении раствора они не выпадут вместе с основным продуктом, а останутся в маточном растворе). Сведения о растворимости органических соединений находят в справочной литературе. Горячий раствор, насыщенный кристаллизуемым веществом, отфильтровывают от нерастворившихся примесей, затем фильтрат охлаждают, выпавший осадок фильтруют, промывают на фильтре. Для более полного выделения осадка охлаждение можно вести в бане с ледяной водой или в холодильнике.

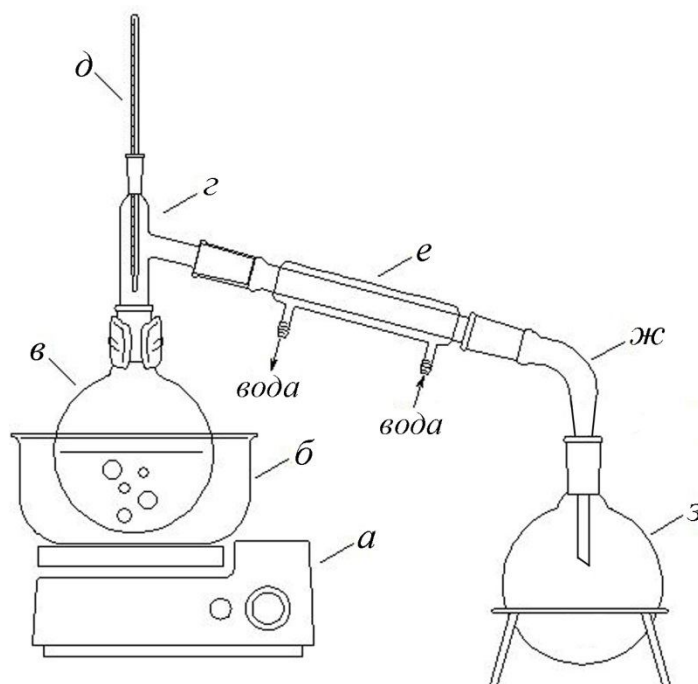
Удобным способом выделения и очистки продуктов реакций является перегонка. Над всеми жидкостями в результате их испарения устанавливается равновесие между жидкостью и паром, и, следовательно, определенное давление пара. Разделение смеси жидкостей перегонкой возможно тогда, когда образующийся при перегонке пар имеет другой состав по сравнению с жидкостью. Д.П. Коновалов установил законы, характеризующие соотношения между составами равновесных жидкостей и пара. Согласно первому закону Коновалова, повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе всегда вызывает увеличение относительного содержания его в парах. При этом в двухкомпонентной системе пар, по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью, обогащен более легколетучим компонентом.

Некоторые жидкости, взятые в определенных соотношениях, образуют смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости. Согласно второму закону Д.П. Коновалова, точки максимума и минимума на кривой зависимости температуры кипения от состава как раз и соответствуют таким растворам. Растворы, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т.е. без разделения, называются нераздельнокипящими или азеотропными.

Перегонка применяется: для удаления растворителей; для разделения нескольких продуктов реакции, имеющих различные температуры кипения; для очистки от примесей. По условиям проведения различают три вида перегонки: при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме) и с водяным паром. Первые два вида перегонки могут быть использованы для решения любой из указанных выше задач. Перегонку с водяным паром применяют для удаления растворителей и для отделения основного вещества от примесей. При сборке установки следует выбирать посуду так, чтобы ее размеры соответствовали объему перегоняемого вещества.

Простая перегонка. При простой перегонке пары кипящей жидкости непосредственно из перегонной колбы поступают в холодильник, где превращаются в конденсат. В этом процессе пары и конденсат перемещаются в одном

направлении, поэтому такую перегонку называют прямоточной. Таким образом, разделение смеси жидкостей в основном может происходить лишь на стадии испарения. Простая перегонка применяется в том случае, когда температуры кипения веществ, входящих в состав перегоняемой смеси, значительно отличаются друг от друга. Удовлетворительное разделение возможно при условии, что разница в температурах кипения перегоняемых жидкостей составляет не менее 80 °С. Простая перегонка удобна для очистки веществ от нелетучих



или труднолетучих примесей.

Установка для простой перегонки при атмосферном давлении изображена на рис. 5.

Рис. 5. Схема установки для прямой перегонки жидкостей:

а – электроплитка; *б* – баня (водяная, масляная или песчаная);

в – колба круглодонная; *г* – насадка для перегонки; *д* – термометр;

е – прямой холодильник; *ж* – алонж; *з* – приемник.

В этой установке используется колба с отводной трубкой – колба Вюрца (для перегонки используются только круглодонные колбы). При сборке установки следует обратить внимание на то, чтобы ртутный шарик термометра находился примерно на 0,5 мл ниже отверстия отводной трубки и чтобы он хорошо омывался парами перегоняемой жидкости. Холодильник, из которого

конденсат не попадает обратно в перегонную колбу, а направляется в приемник, называется прямым, или нисходящим, холодильником. Следует следить за тем, чтобы во время перегонки вода непрерывно поступала в холодильник, так как в противном случае может возникнуть пожар или взрыв. Если температура перегоняемой жидкости выше 120–130 °С, то внутренняя трубка холодильника вследствие большой разности температур на ее внутренней и внешней поверхности может треснуть. Поэтому при перегонке жидкостей, температура кипения которых выше 120–130 °С, применяется воздушный холодильник.

В качестве приемника могут служить различные плоскодонные колбы, в том числе и конические (колбы Эрленмейера). Приемник, в который собирают легко испаряющиеся жидкости, обычно помещают в баню со льдом. Следует следить, чтобы внутреннее пространство приборов, не предназначенных для работы под давлением, всегда было соединено с атмосферой.

После того, как установка собрана и все части ее плотно соединены друг с другом, вынимают пробку с термометром, вставляют в горловину колбы Вюрца воронку, нижний конец которой должен располагаться ниже бокового отвода колбы. Через воронку наливают перегоняемую жидкость. При этом перегонную колбу нужно заполнять не больше чем на 2/3. Воронку вынимают и в находящуюся в колбе жидкость вносят «кипелки». После окончания загрузки в горловину перегонной колбы снова вставляют пробку с термометром и жидкость в колбе начинают нагревать. Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в течение секунды в приемник попадало не больше 1–2 капель дистиллята. После окончания перегонки использованные «кипелки» выбрасывают.

Простую перегонку можно проводить из колбы, снабженной дефлегматором. Дефлегматор применяется для улучшения разделения смесей при перегонке. В дефлегматоре происходит частичная конденсация и некоторое обогащение паров, превращающихся в дистиллят, более летучим компонентом. Удобнее всего вести перегонку в интервале температур от 40 до 150 °С.

Простая перегонка широко используется, в частности, для отгонки растворителей. При отгонке низкокипящих и легковоспламеняющихся растворите-

лей – ацетона, спирта, бензола и особенно эфира – следует проявлять большую осторожность. Отгонку эфира лучше вести в вытяжном шкафу, в котором нет включенных нагревательных приборов и зажженных горелок. Нагревание колбы с эфиром можно производить только на водяной бане, нужную температуру в которой поддерживают, приливая горячую воду. Ацетон, спирт, бензол можно отгонять на водяной бане, подогреваемой электрической плиткой с закрытой спиралью. Следует иметь в виду, что к концу отгонки растворителя температура кипения раствора повышается настолько, что даже на кипящей водяной бане не удастся отогнать остатки растворителя.

Если остаток, полученный после отгонки растворителя, занимает небольшой объем в перегонной колбе и, в свою очередь, подлежит разгонке, то его следует перелить в перегонную колбу меньших размеров. Чтобы избежать этого, отгонку растворителя ведут из небольшой колбы, в которую по мере отгонки приливают из капельной воронки новые порции перегоняемого раствора. Для этой цели можно, например, использовать колбу Вюрца, в которую вместо термометра вставляют капельную воронку.

Простейшими методами идентификации органических веществ являются определение температуры плавления и показателя преломления.

Температурой плавления ($T_{пл}$) твердого кристаллического вещества называется температура, при которой оно начинает переходить в жидкое состояние при атмосферном давлении. Абсолютно чистое индивидуальное вещество имеет строго определенную температуру плавления. Однако в обычной практике редко удается довести вещество до чистоты, близкой к 100%, поэтому полное превращение твердого образца в жидкость происходит в некотором температурном интервале $\Delta T_{пл} = T_k - T_n$, где T_k и T_n – соответственно температуры начала и конца плавления. Эти температуры обычно и указывают при характеристике чистоты полученного вещества (в том числе довольно часто в справочниках). Чем чище вещество, тем меньше $\Delta T_{пл}$. Практически чистое вещество имеет $\Delta T_{пл}$ не более 0,5 °С. Разность между началом и концом плавления в 1 °С свидетельствует о хорошем качестве полученного продукта. Неправильно принимать за температуру плавления среднюю величину $(T_n + T_k)/2$. Примесь лю-

бого другого вещества, способного полностью или частично смешиваться с исследуемым соединением, понижает его температуру плавления и, как правило, расширяет температурный интервал $\Delta T_{пл}$. Величина $\Delta T_{пл}$ получается завышенной также из-за неправильного, слишком быстрого нагревания образца.

Температура плавления – физическая константа химического соединения. Совпадение найденной и табличной величин $T_{пл}$ служит одним из доказательств природы неизвестного вещества при его идентификации.

Прибор ПТП (М), предназначенный для определения температуры плавления веществ в интервале от 20 до 360 °С в стеклянных капиллярных трубках при различных скоростях нагрева, изображен на рис. 6. Принцип действия прибора основан на нагревании исследуемого вещества в вертикально установленном капилляре, запаянного с нижнего конца. Стеклянный капилляр вместе с термометром устанавливается в блок-нагреватель. Регулирование скорости нагрева осуществляется вручную регулятором напряжения.

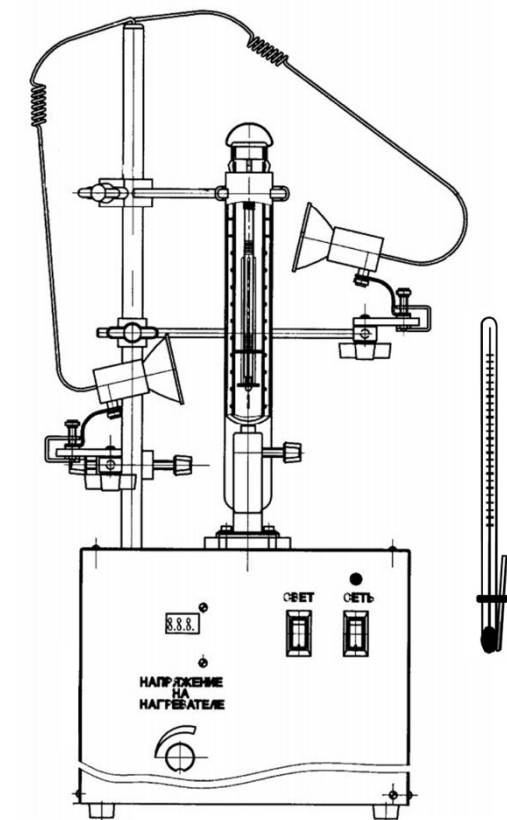


Рис. 6. Схема прибора для определения температуры плавления ПТП (М). Сбоку показано расположение капилляра с образцом.

Основной частью прибора является блок-нагреватель, который укреплен на стойке при помощи держателей. Блок-нагреватель состоит из двух сосудов, изготовленных из термостойкого стекла и вставленных один в другой. В блоке-нагревателе установлен термометр, к которому крепятся капилляры.

Для определения температуры плавления образец исследуемого вещества помещают в капилляр, который устанавливается так, чтобы столбик вещества

находился на уровне середины ртутного резервуара термометра. Длина капилляра 40–60 мм, внутренний диаметр 1 мм. Вещество в капилляре уплотняют, бросая его в вертикально установленной трубке диаметром 8–10 мм с высоты 10–20 см, слой уплотненного вещества в капиллярной трубке должен быть 2–5 мм. Чем лучше уплотнено вещество в капилляре, тем точнее определяется температура плавления. Наблюдают за процессом плавления вещества в капилляре при помощи оптического приспособления, а за показаниями термометра – с помощью лупы. Температуру, при которой столбик вещества в результате появления жидкой фазы начинает разрушаться, уменьшаясь в объеме («съезживается»), принимают за начало плавления. В этот момент отмечают показание термометра (T_n). Когда вещество в капилляре полностью превратится в жидкость отмечают конец плавления с температурой T_k . Рекомендуется устанавливать прибор на твердой поверхности стола и в помещениях с минимальным движением воздуха. Температура воздуха в помещении должна быть 19–24 °С. Перед повторным определением температуры плавления прибору надо дать постепенно остыть на воздухе.

Показатель преломления – одна из характерных констант жидкого вещества. При обозначении величины показателя преломления указывают индексами температуру и длину волны: n_D^{20} означает, что показатель преломления измерен при 20 °С и для спектральной линии D желтого натриевого пламени. Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра. Во время измерения следует поддерживать постоянную температуру, чаще всего 20 °С. С ростом температуры величина показателя преломления падает. Для жидких органических веществ показатель преломления колеблется от 1,3 до 1,8. Обычно на лабораторном рефрактометре показатель преломления определяют с точностью до четвертого знака после запятой.

Характерной константой чистого вещества является также его плотность. Плотность зависит от температуры. Обычно определяют относительную плотность, чаще всего по воде, плотность которой при 4 °С почти равна единице (0,99997 г/мл). Определение плотности проводят в пикнометре емкостью 1-

2 мл. Пикнометр предварительно промывают ацетоном или спиртом и высушивают в сушильном шкафу. Сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах при комнатной температуре. Затем определяют «водное число пикнометра», которое является постоянным для каждого пикнометра и соответствует массе воды в объеме пикнометра при 20 °С, приведенной к массе воды при 4 °С. Дистиллированную воду предварительно кипятят в небольшом стаканчике в течение 10-15 минут для удаления растворенного в ней воздуха, и остужают. Затем заполняют водой пикнометр выше метки на шейке пикнометра, пикнометр закрепляют в держателе и помещают в термостатированный сосуд с водой на 10 минут при 20 °С так, чтобы уровень жидкости в шейке пикнометра был ниже уровня жидкости в сосуде. Не вынимая пикнометр из сосуда, доводят уровень воды в шейке пикнометра до метки, отбирая лишнюю воду с помощью капилляра или фильтровальной бумаги. Затем пробку и шейку пикнометра тщательно вытирают фильтровальной бумагой снаружи и внутри. Пикнометр вынимают из сосуда, закрывают пробкой и вытирают снаружи. Пикнометр с водой снова взвешивают на аналитических весах и по разнице взвешиваний определяют массу воды в пикнометре при 20 °С. Полученную массу воды в пикнометре при 20 °С приводят к массе воды при 4 °С в соответствии с пропорцией:

$$\frac{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 20^{\circ}\text{C}}{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 4^{\circ}\text{C} (x)} = \frac{0,99823}{1}$$

Полученная величина (x) является «водным числом» или «водной константой» пикнометра.

Для определения плотности исследуемой жидкости взвешивают сухой чистый пикнометр. Затем пикнометр заполняют исследуемой жидкостью и проводят такие измерения, как описано выше для воды. Отношение массы вещества в объеме пикнометра к величине водной константы соответствует плотности данного вещества:

$$d_4^{20} = \frac{\text{Масса вещества в объеме пикнометра при } 20^{\circ}\text{C}}{\text{Водное число пикнометра}}$$

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В лаборатории органической химии ведется работа с органическими веществами, многие из которых являются горючими, легковоспламеняющимися, токсичными и могут проникать в организм в виде паров и через кожу. Пары раздражают верхние дыхательные пути, слизистые оболочки носа и глаз. Они могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому все студенты обязаны выполнять правила поведения и работы в химической лаборатории.

1. В химической лаборатории нельзя находиться в верхней одежде. Студенты должны работать в халатах, волосы должны быть убраны.

2. Во время работы в лаборатории соблюдать чистоту, тишину и порядок, не отвлекать и не мешать выполнять работу другим студентам.

3. Студенты могут находиться в лаборатории только с разрешения преподавателя или лаборанта. Не допускается присутствие в лабораториях посторонних лиц во время проведения работ. Запрещается производить в лаборатории какие-либо работы, не связанные с профессиональной деятельностью.

4. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, его не следует загромождать бумагами, посудой и реактивами. Запрещается класть на рабочие столы одежду, вещи, сумки и любые посторонние предметы. Нельзя загромождать проходы между рабочими столами.

5. В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки, курить.

6. Категорически запрещается пробовать химические реактивы на вкус. Запах соединений определяют, осторожно направляя его пары легким движением руки. Нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

7. Нельзя заглядывать в склянки и бутылки сверху, все наблюдения необходимо вести через боковую стенку сосуда.

8. Необходимо следить, чтобы химические реактивы не попали на одежду, кожу. Во время работы нельзя подносить руки к лицу, глазам, волосам.

9. Перед проведением каждой операции необходимо убедиться в исправности посуды и оборудования, правильном выборе химических реактивов.

10. Следует бережно и аккуратно обращаться с лабораторной химической посудой, приборами и оборудованием, а в случае затруднений – обращаться за советом к преподавателю или лаборанту.

11. Лабораторные работы выполняются по два человека. Запрещается выполнять химический эксперимент одному.

Перед началом работы работающие в химических лабораториях должны:

1. Надеть спецодежду и иметь при себе индивидуальные средства защиты.

2. Изучить методику выполнения лабораторной работы, инструкции к приборам, последовательность выполнения операций. Прослушать текущий инструктаж преподавателя по проведению лабораторной работы.

3. Проверить исправность оборудования, обращая внимание на состояние корпусов приборов, соединительных проводов, коммутационных устройств (вилки, розетки), резиновых шлангов. Запрещается работать на неисправном оборудовании. При обнаружении повреждений немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.

Во время работы студенты должны соблюдать общие правила поведения и работы в химических лабораториях, выполнять требования техники безопасности при работе со щелочными металлами, кислотами и щелочами, органическими веществами, нагревательными приборами, стеклянной посудой; меры противопожарной безопасности.

1. Использовать химические реактивы, указанные в лабораторной работе, обращая внимание на формулы веществ, их концентрации и последовательность использования. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

2. Реактивы после использования закрывать теми же пробками, сразу ставить на место. Передавать реактивы можно только в закрытом состоянии. Запрещается ходить с реактивами по аудитории.

3. Необходимый объем растворов измеряется пипетками или другой мерной посудой. Лишнее количество реактивов нельзя выливать обратно в склянку. Нельзя засасывать реактивы в пипетку ртом, нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором.

4. Твердые реактивы нельзя брать руками, необходимо пользоваться шпателями или капсулаторками.

5. При работе с кислотами следует наливать кислоту в воду. Запрещается наливать воду в кислоту, так как может произойти выброс кислоты вследствие сильного разогревания смеси. Разбавлять серную кислоту можно только в термостойкой посуде. Концентрированные соляную и азотную кислоты необходимо переливать только в вытяжном шкафу.

6. При работах с едкими щелочами и концентрированными кислотами (серной, азотной, соляной) необходимо надевать защитные очки и резиновые перчатки.

7. Растворять гидроксиды калия и натрия следует в защитных очках, медленно прибавляя их к воде небольшими порциями. Твердую щелочь надо брать шпателем или щипцами, а не руками.

8. При работе со щелочными металлами необходимо соблюдать особую осторожность, не допуская их соприкосновения с водой. Вынимать металлический натрий и калий следует только сухим пинцетом. Щелочные металлы нельзя брать руками. Керосин с поверхности кусочков металла удаляют фильтровальной бумагой. В реакции используют кусочки не больше горошины. Нельзя наклоняться над стаканом во время реакции. Категорически запрещается выбрасывать остатки щелочных металлов в канализацию, урну.

9. Все работы с бромом можно проводить только в вытяжном шкафу с полуопущенными створками, обязательно в резиновых перчатках. Перед проведением работы с добавлением брома из капельной воронки необходимо заранее проверить кран воронки на герметичность. Удалить обычную смазку и смазать шлиф крана каплей концентрированной серной кислоты, затем налить в воронку несколько мл эфира и проверить, не подтекает ли кран. Кран должен быть закреплен резиновым кольцом, чтобы препятствовать случайному выдергиванию его из корпуса воронки.

10. В качестве нагревательных приборов используют электрические плитки с закрытой спиралью; водяные и песочные бани; колбонагреватели. Запрещается использовать неисправные электронагревательные приборы.

11. Нельзя нагревать закупоренными никакие сосуды или аппараты.

12. Запрещается нагревать легковоспламеняющиеся жидкости (ацетон, бензол, толуол, спирты, диэтиловый эфир и др.) на открытом огне, вблизи открытого огня или в открытых сосудах. Указанные вещества разрешается нагревать с обратным холодильником или перегонять на водяной или воздушной бане с закрытым электрообогревом. Эфир лучше всего перегонять на водяной бане, предварительно нагретой на некотором расстоянии от прибора. Приемник для эфира нельзя помещать рядом с включенной электроплиткой или горячей горелкой.

13. Нельзя выливать эфир, эфирные растворы и другие ЛВЖ в водопроводные раковины. Для слива этих веществ имеются специальные емкости в вытяжном шкафу.

14. Запрещается оставлять включенные действующие установки и нагревательные приборы без присмотра.

15. При работе со стеклянными приборами следует соблюдать осторожность, не применять больших усилий при сборке и разборке пришлифованных частей прибора.

16. Осколки разбитой посуды убирают с помощью веника и совка, но ни в коем случае не руками.

По окончании работы необходимо:

1. Проверить и привести в порядок рабочее место, выключить воду, отключить приборы и аппараты, вымыть руки.

2. Грязную посуду складывают на специальные противни. Не следует оставлять грязную посуду на рабочем столе.

3. Содержимое колб после лабораторной работы сливают в специально отведенные емкости. Нельзя выливать химические реактивы в канализацию.

Оказание первой помощи при ожогах и других несчастных случаях

1. При термических ожогах на обожженное место необходимо немедленно сделать примочку с этиловым спиртом или раствором перманганата калия.

2. При ожогах кислотами необходимо сразу промыть обожженное место большим количеством воды, а затем 3% раствором бикарбоната натрия.

3. При ожогах щелочами необходимо обильно промыть обожженное место проточной водой, а затем разбавленным (2-3%) раствором уксусной кислоты и опять большим количеством воды.

4. При попадании кислоты или щелочи в глаз необходимо немедленно промыть глаз большим количеством воды. Затем глаз необходимо в случае попадания кислоты промыть разбавленным раствором бикарбоната натрия, а в случае щелочи – раствором борной кислоты. После этого нужно немедленно обратиться к врачу.

5. При ожогах бромом следует быстро смыть бром спиртом или разбавленным раствором щелочи, а потом спиртом. После этого пораженное место смазать мазью от ожогов.

6. При ожогах фенолом обрабатывают пораженное место спиртом.

7. При порезах стеклом обязательно удалить осколки стекла из раны, обработать пораненное место спиртовым раствором иода и перевязать.

Действия при возникновении местного пожара

1. При возникновении пожара необходимо: а) немедленно погасить спиртовки и выключить электронагревательные приборы; б) убрать подальше от огня все горючие вещества и склянки с горючими жидкостями; в) очаг пожара спокойно, но быстро засыпать песком или потушить пламя с помощью огнетушителя.

2. Нельзя заливать водой загоревшиеся ЛВЖ (бензол, петролейный эфир, диэтиловый эфир, толуол, гексан и др.), так как это во многих случаях приводит к растеканию пламени и расширению зоны пожара.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ СТУДЕНТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ И ОФОРМЛЕНИЕ РАБОЧЕГО ЖУРНАЛА

Лабораторный практикум по органическому синтезу состоит из нескольких разделов. Перед началом выполнения каждого раздела проводится собеседование преподавателя со студентами (коллоквиум) и выдается задание на синтез конкретного соединения с указанием получаемого количества. После сдачи коллоквиума студент представляет преподавателю лабораторный журнал, где приводятся все необходимые расчеты заданного синтеза, план работы и рисунки (схемы) необходимых приборов и установок. К выполнению каждой работы можно приступить только после получения разрешения преподавателя.

Приступая к выполнению синтетической работы необходимо:

Изучить теоретические основы синтеза, строение, физические и химические свойства, методы получения синтезируемого соединения. Выявить оптимальные методы синтеза.

Изучить технику и методику выполняемой работы; установить перечень используемых реагентов, посуды, оборудования, вспомогательных материалов; последовательность выполняемых операций.

Убедиться в правильности сборки прибора; проследить, чтобы внутреннее пространство приборов всегда было соединено с атмосферой. Показать собранный прибор преподавателю или лаборанту.

Проверить соответствие взятых веществ, указанным в описании работы.

Выяснить до начала эксперимента все стадии реакции, возможные побочные процессы, свойства исходных веществ и конечных продуктов, технические приемы работы.

Уделить особое внимание требованиям техники безопасности при проведении работы, выявить возможные опасные ситуации и знать способы их предотвращения.

Выполнение указанных правил не только обеспечивает личную безопасность работающего, одновременно оно является проявлением заботы о безопасности находящихся рядом товарищей.

При выполнении лабораторных работ следует вести лабораторный (рабочий) журнал, в который записываются все расчеты, наблюдения, результаты опытов и схемы приборов.

В лабораторном журнале записывают название синтеза, заданное количество синтезируемого препарата, литературный источник, из которого взята методика данного синтеза; дату и время начала и окончания проведения синтеза. Также записывают уравнение основной реакции (по которой производится расчет), а также уравнения промежуточных и побочных реакций, если они имеют место. Приводят расчет количеств исходных веществ для синтеза в соответствии с методикой, сравнивают рецептурные количества с количествами, рассчитанными теоретически, т.е. по уравнению реакции; выясняют необходимость избыточных количеств некоторых реагентов. Весовые и молярные количества реагентов записывают в таблицу.

Пользуясь справочными данными, указывают физические свойства (температура кипения, температура плавления, показатель преломления, плотность), а также молекулярные массы исходных веществ, принимающих участие в реакции. Для минеральных кислот и растворов щелочей обязательно указывают их концентрацию и плотность раствора данной концентрации.

В лабораторном журнале дают подробное описание плана выполнения синтеза с описанием приборов и установок, перечислением главных этапов синтеза с указанием условий проведения реакции (температура, продолжительность и т.д.), методов выделения и очистки синтезируемого вещества, выхода его в граммах и процентах от теоретически возможного. Обязательно приводят рисунки или схемы необходимых приборов и отмечают:

порядок сборки прибора, подготовку и последовательность загрузки исходных реактивов;

последовательность проведения химической реакции, описание условий проведения синтеза, характерные особенности реакций (изменение цвета, разогревание, выделение газа и т.д.). Следует указать, как контролировалось течение реакции, как определялось ее окончание;

порядок выделения и способ очистки продуктов реакции с указанием выходов неочищенных и очищенных препаратов. Если очистка вещества проводилась перегонкой, то в отчете указывают, какое количество вещества было взято для перегонки, количество и вес выделенных фракций, температура их кипения. При описании кристаллизации указывают количество взятого препарата и растворителя, температуру плавления до и после кристаллизации, количество препарата, полученного после кристаллизации;

константы (температура плавления для кристаллического вещества; температура кипения, плотность и показатель преломления для жидкого вещества).

Все записи должны вестись в лабораторном журнале, использование черновиков не допускается. В лабораторном журнале необходимо точно отразить личные наблюдения и отклонения от методики, если они были. Следует указать продолжительность отдельных операций и ту стадию работы, на которой она была прервана, а также, сколько времени продолжался перерыв.

Приводят результаты взвешиваний, вычисления теоретического выхода синтезируемого вещества. Найденные для синтезируемого вещества константы (температура кипения, температура плавления, плотность, коэффициент преломления) сопоставляются с литературными данными, которые приведены в справочной литературе.

По окончании экспериментальной работы полученный препарат (очищенный и охарактеризованный температурой плавления или температурой кипения и показателем преломления) представляются преподавателю вместе с записями в лабораторном журнале. По каждой лабораторной работе проводится собеседование с обсуждением полученных результатов.

Для оформления работы по синтезу органического вещества в лабораторном журнале используется форма, представленная ниже.

Тема: _____

Работа начата: _____ окончена: _____

Название руководства: _____

1. Уравнение реакции:

Уравнения побочных реакций:

2. Свойства синтезируемого вещества по литературным данным:

мол. масса _____, $T_{пл}$ _____, $T_{кип}$ _____

плотность _____ показатель преломления _____

Особенности препарата и побочных продуктов, которые необходимо учитывать при синтезе: _____

3. Свойства исходных веществ, применяемых в синтезе:

Название	Формула	Мол. масса	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Плотность, г/мл	Содержание, %	Примечание

4. Расчет синтеза. Расчет количества исходных веществ и растворителей: _____

5. Количество исходных веществ, применяемых в синтезе:

Название	Количество вещества по уравнению реакции		Количество вещества по методике в соответствии с заданием			Избыток		Примечание	
	моль	г	г	мл	В пересчете на чистое вещество		г		%
					г	моль			

6. Теоретический выход (расчет) _____

Выход по руководству _____

7. Схема прибора:

8. Главные этапы синтеза: _____

9. Описание хода синтеза (описание операций, наблюдения, объяснения): _____

10. Очистка сырого продукта (описание методики): _____

11. Константы полученных веществ. Выход (в граммах и в процентах от теоретического):

Название вещества	Константы вещества: $T_{\text{кип}} \text{ } ^\circ\text{C}$; n_D^{20} (для жидких веществ), $T_{\text{пл}} \text{ } ^\circ\text{C}$ (для твердых веществ)		Выход вещества		
			г	%	
	полученного при синтезе	по литературным данным			от указанного в методике

12. Необходимые меры по технике безопасности: _____

13. Примечания к работе: _____

Подпись руководителя о зачете: _____

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Задание: очистить органическое вещество (толуол) от примесей (гексан) методом простой перегонки при атмосферном давлении.

Меры предосторожности при работе.

1. Углеводороды относятся к легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ), поэтому их нельзя держать вблизи огня и нагревательных приборов; нельзя нагревать их на открытом огне, в открытых сосудах.

2. Все соединения в приборе должны быть герметичными.

3. «Кипелки» можно вносить только в холодную жидкость. Внесение их в перегретую жидкость вызывает *бурное парообразование, приводящее к выбросу содержимого колбы!!!*

4. Перегонку заканчивают тогда, когда в колбе остается около 1–2 мл жидкости, в противном случае возможна термическая деструкция остатка.

5. После полного охлаждения оставшуюся в перегонной колбе жидкость выливают в склянку для отходов, которая находится в вытяжном шкафу.

Реактивы: толуол с примесью гексана.

Оборудование: штативы Бунзена с двупалой и трехпалой лапками, перегонная колба (Вюрца или с насадкой Вюрца) на 100 мл, холодильник Либиха, резиновые шланги, алонж, мерные цилиндры на 10 и 25 мл, плоскодонные колбы на 25-50 мл, химическая воронка, химический термометр до 150 °С, «кипелки», баня для нагрева песчаная или колбонагреватель, пикнометр, рефрактометр, весы теххимические, весы аналитические.

Выполнение работы

Выполнение работы по перегонке условно можно разделить на пять этапов:

- 1) подготовка и сборка прибора, взвешивание приемников;
- 2) выполнение перегонки;
- 3) разбор установки, взвешивание приемников с веществами;
- 4) оценка степени чистоты выделенных продуктов;
- 5) оформление отчета.

Этап 1. Подготовка и сборка прибора. Схема прибора, используемого для простой перегонки, изображена на рис. 5. Собирают прибор в следующей последовательности. Верхнюю часть перегонной колбы Вюрца соответствующего объема закрепляют на штативе двупалой лапкой таким образом, чтобы между дном колбы и нагревателем было небольшое расстояние (10–15 мм). В качестве нагревателя используют песчаную баню или колбонагреватель. При этом, если горло колбы должно быть зажато лапкой не слишком сильно, иначе оно может лопнуть при нагревании из-за термического расширения. К отводу колбы Вюрца присоединяют холодильник под таким наклоном, чтобы образующийся конденсат стекал в приемник, а не обратно в перегонную колбу. Холодильник закрепляют за середину на штативе с помощью трехпалой лапки так, чтобы холодильник без напряжений поддерживался снизу двумя опорами лапки, а сверху был легко прижат третьей опорой. Размер холодильника должен быть таким, чтобы была обеспечена полная конденсация паров. Чем ниже кипит жидкость, тем эффективнее (длиннее) должен быть холодильник. Холодильник при помощи алонжа соединяют с приемником (внутреннее пространство прибора здесь должно сообщаться с атмосферой). В качестве приемников используют мерные цилиндры. Присоединяют резиновый шланг от нижнего отвода холодильника к ближайшему крану с водой, а верхний шланг опускают в слив.

Этап 2. Выполнение перегонки. В предварительно взвешенную перегонную колбу Вюрца вставляют химическую воронку, нижний конец которой должен находиться ниже бокового отвода колбы. Через воронку наливают 40 мл смеси толуола с гексаном (объем перегоняемой жидкости должен быть не более $\frac{2}{3}$ объема шарообразной части перегонной колбы). Взвешивают колбу с жидкостью еще раз и по разнице взвешиваний определяют массу перегоняемой жидкости.

В перегонную колбу вносят «кипелки» (2–3 кусочка битого фарфора, прокаленного кирпича или другого пористого материала) для равномерного кипения и для предотвращения перегрева жидкости. «Кипелки» следует вносить до начала нагревания еще в холодную жидкость. В противном случае может

произойти резкое вскипание и выброс жидкости. В горловину перегонной колбы вставляют термометр таким образом, чтобы ртутный шарик термометра находился на 0,5 см ниже отверстия бокового отвода.

Включают небольшой по скорости ток воды в холодильнике. Включают нагревание, содержимое колбы медленно нагревают до кипения. Температура бани не должна превышать температуру кипения жидкости более, чем на 20 °С. В ходе перегонки контролируют температуру паров по термометру, энергичность кипения жидкости в колбе, ее остаточное количество в перегонной колбе, показания термометра, скорость поступления дистиллята в приемник. Последняя должна быть строго фиксирована: *в приемник не должно поступать более 1–2 капель дистиллята в секунду.*

Начало перегонки фиксируют по падению первой капли в приемник. Сначала перегоняются фракции с более низкой температурой кипения, затем – с более высокой. Собирают отдельные фракции, фиксируя в журнале начальные и конечные температуры их отбора. После начала кипения записывают температуру кипения после отбора каждые 2-х мл дистиллята в таблицу. Если перегоняется чистое вещество, то температура паров остается постоянной. Интервал температуры кипения фракции, содержащей чистый компонент, не должен превышать 3–5 °С. В процессе выполнения перегонки необходимо собрать три фракции: первую и третью фракции, содержащие чистые компоненты (индивидуальные вещества) и вторую фракцию, содержащую смесь этих компонентов.

Перегонку заканчивают при дальнейшем резком и значительном повышении температуры или когда в колбе осталось небольшое количество кубового остатка (1–2 мл). *Не следует отгонять досуха: в колбе должно оставаться 1–2 мл жидкости.* Оставшуюся в колбе жидкость после охлаждения выливают в склянку для отходов, которая находится в вытяжном шкафу.

Этап 3. Разборка установки. Взвешивание приемников с веществами. После окончания перегонки отключают нагрев, убирают баню или колбонагрева-

тель, затем отключают воду в холодильнике (после прекращения поступления капель дистиллята в приемник). После охлаждения прибора его разбирают в порядке, обратном сборке, начиная с приемника.

Измеряют объем каждой фракции дистиллята. В предварительно взвешенную плоскодонную колбу помещают одну из фракций дистиллята, взвешивают еще раз и по разнице двух взвешиваний определяют массу каждой фракции.

Этап 4. Оценка степени чистоты выделенных продуктов. Чистота полученного продукта может быть определена: а) по плотности; б) по показателю преломления. Результаты измерений и справочные значения заносят в таблицу.

Углеводород	Справочные данные			Результаты измерений	
	$T_{\text{кип}} \text{ } ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}
Толуол					
Гексан					

Этап 5. Оформление отчета. Определяют практический выход в граммах каждой фракции, а затем рассчитывают практический выход в процентах от теоретического.

$$\omega = \frac{\text{масса практическая, г}}{\text{масса теоретическая, г}} \cdot 100\%$$

Строят график зависимости температуры кипения от объема дистиллята. На графике указывают все три фракции, полученные при перегонке.

Контрольные вопросы

1. Какой процесс называют перегонкой?
2. Перечислите основные цели перегонки.
3. Первый закон П.Д. Коновалова.
4. Что такое азеотропные смеси?
5. Какие основные виды перегонки вам известны?
6. Каковы основные этапы процесса перегонки?
7. Какие смеси жидкостей можно разделять ректификацией?
8. Для чего нужен дефлегматор? Принцип его действия. В каком случае можно отказаться от него при перегонке бинарной смеси жидкостей?

9. Для чего нужны «кипелки»? Принцип их действия.

10. Дайте определение температуры кипения вещества. Как температура кипения зависит от давления? Как такая зависимость изменяется в процессе перегонки?

11. Что такое перегрев жидкости и как его предотвратить?

12. Как фиксируют температуру кипения отдельных фракций?

13. В каких случаях используется холодильник с водяным охлаждением (Либиха), а в каких – с воздушным?

14. С какой скоростью проводят перегонку? Как изменяют интенсивность нагрева перегонной колбы в ходе перегонки?

15. Почему нельзя перегонять досуха?

16. Из каких основных частей состоит прибор для перегонки при атмосферном давлении?

17. Какой порядок разбора установки после перегонки?

18. По каким физическим константам определяют степень чистоты вещества?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ.
СИНТЕЗ М-ДИНИТРОБЕНЗОЛА

Задание: осуществить синтез *m*-динитробензола, провести очистку и идентификацию *m*-динитробензола.

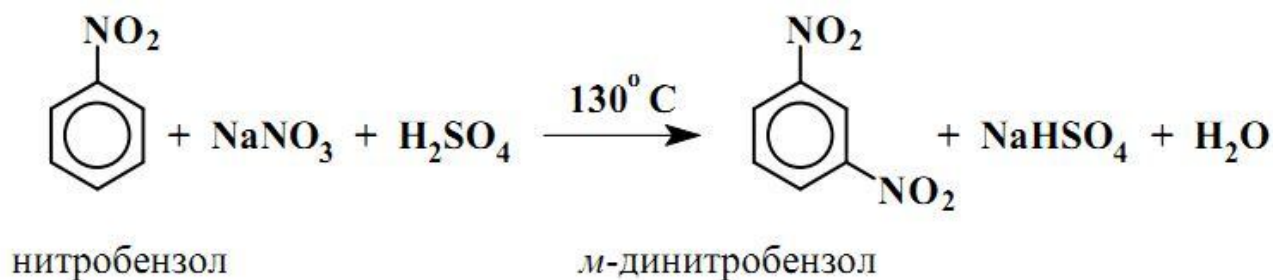
Меры предосторожности при работе.

1. Нитробензол и *m*-динитробензол являются ядовитыми веществами (кровяные яды). Следует остерегаться вдыхания выделяющихся паров. При попадании веществ на руки немедленно удалить их и обмыть кожу этиловым спиртом.

2. Всю работу следует проводить в вытяжном шкафу. При проведении синтеза использовать перчатки и защитные очки.

Реактивы: нитробензол, концентрированная серная кислота, изопропиловый спирт, нитрат натрия, 10% раствор карбоната натрия, хлорид кальция безводный, лед.

Оборудование: штативы Бунзена с двупалой лапкой, круглодонная колба на 100 мл, круглодонная колба на 50 мл, обратный холодильник, химическая воронка, пипетки на 10 и 25 мл, химический термометр до 150 °С, колба Бунзена, воронка Бюхнера, водоструйный насос, ступка с пестиком, химический стакан на 500 мл, химический стакан на 100 мл, прибор для определения температуры плавления, эксикатор с хлоридом кальция, электроплитка, водяная баня, асбестовая сетка, резиновые шланги, стеклянная палочка, фильтры, универсальная индикаторная бумага, весы технохимические.



Выполнение работы

В вытяжном шкафу собирают установку, состоящую из колбы на 100 мл (желательно с широким горлом) и термометра, укрепленного так, чтобы его шарик был приближен ко дну колбы, но не касался его (рис. 7). Смешивают в колбе 8,3 мл нитробензола с 25 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) и нагревают на электрической плитке до 80-90 °С. Выключают нагрев и небольшими порциями прибавляют 12,5 г тонко растертого нитрата натрия, следя за тем, чтобы температура

не поднималась выше 130 °С. (Важно! При добавлении нитрата натрия температура реакционной смеси ни в коем случае не должна превышать 130 °С. Иначе усиливается окислительное действие азотной кислоты, в результате чего происходит осмоление органического вещества). Содержимое колбы постоянно перемешивают, покачивая установку вместе со штативом, на котором укреплена колба. Нитрат натрия растворяется, серная кислота мутнеет и наблюдается выделение оксидов азота. Об-

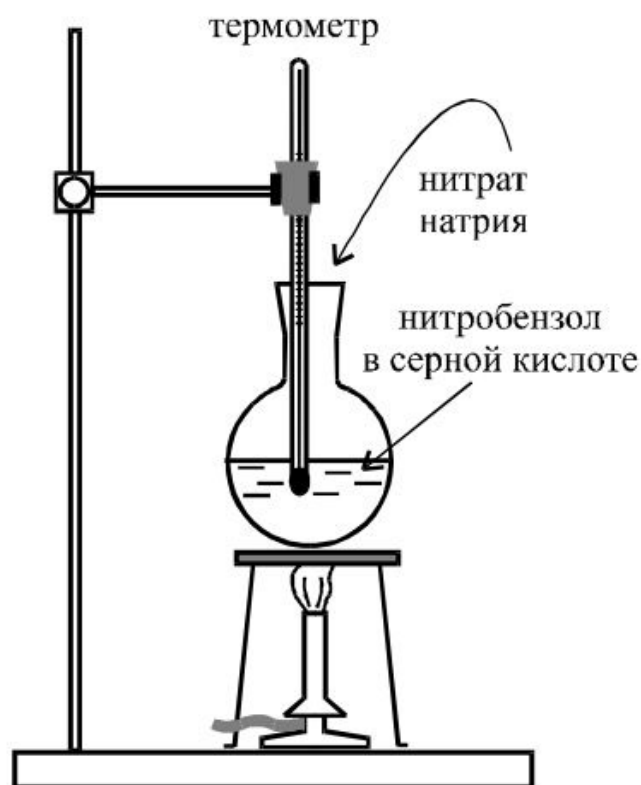


Рис. 7. Схема установки для синтеза м-динитробензола.

разующийся по реакции м-динитробензол всплывает в виде маслянистого слоя.

После добавления всего нитрата натрия продолжают нагревание при 130 °С еще в течение 30 минут, пока не образуется гомогенный раствор. Затем содержимому колбы дают охладиться до 70 °С и при энергичном перемешивании выливают в стакан, в котором находится приблизительно 100 г измельченного льда. м-Динитробензол выделяется в виде аморфного желтого осадка.

Кислый раствор сливают с осадка декантацией, прибавляют к осадку 25 мл воды, нагревают до кипения при перемешивании (м-динитробензол рас-

плавляется), охлаждают и сливают водный раствор через фильтр. Эту обработку повторяют, добавляя теперь 10%-й раствор карбоната натрия до явно щелочной реакции, и нагревают затем до кипения, а после этого еще 2 раза обрабатывают только водой (по 25 мл), каждый раз сливая охлажденный раствор через фильтр. Все кристаллы на фильтре промывают несколько раз холодной водой, хорошо отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают в эксикаторе над хлоридом кальция или на воздухе (под тягой!). Полученный продукт взвешивают и определяют его температуру плавления.

Для очистки от примесей *m*-динитробензол перекристаллизовывают из небольшого количества изопропилового спирта. Для этого неочищенный *m*-динитробензол помещают в колбу на 50 мл с обратным холодильником и прибавляют к нему 10 мл изопропилового спирта. Далее необходимый объем растворителя подбирают опытным путем, наблюдая за растворением вещества. Нагревают колбу на водяной бане и при необходимости, если нет полного растворения, прибавляют небольшими порциями изопропиловый спирт через горловину холодильника. После полного растворения осадка к прозрачному горячему раствору через верх холодильника прибавляют по каплям воду до помутнения раствора. Добавляют в колбу несколько капель спирта до исчезновения мути. Затем выключают нагрев и горячий однородный раствор переливают в сухой стакан. Дают раствору постепенно охладиться при размешивании его стеклянной палочкой. Выпавший *m*-динитробензол отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат до постоянной массы в эксикаторе над хлоридом кальция или на воздухе, определяют массу и температуру плавления продукта. Рассчитывают практический выход продукта.

Контрольные вопросы

1. Почему синтез динитробензола приходится проводить в более жестких условиях, чем синтез нитробензола?
2. Почему при нитровании нитробензола образуется преимущественно мета-изомер, а орто- и пара-изомеров образуется очень мало? Дайте объяснение с учетом различной легкости образования соответствующих σ -комплексов.

3. Напишите уравнение равновесной реакции образования нитроний-катиона в смеси концентрированных азотной и серной кислот. Почему попадание воды в реакционную смесь, также как и образование ее в ходе реакции, уменьшают концентрацию NO^{2+} ?

4. Сравните используемое в синтезе количество серной кислоты с теоретически необходимым по уравнению основной реакции. Почему в описанном синтезе *m*-динитробензола применяется значительный избыток серной кислоты?

5. Рассчитайте концентрацию серной кислоты в конце реакции. Почему реакционную массу после завершения реакции и охлаждения до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ рекомендуется выливать не в воду, а на размельченный лед?

6. Напишите реакцию термического разложения азотной кислоты. Какой нежелательный процесс усиливается при этом?

7. Основной примесью в неочищенном *m*-динитробензоле является непрореагировавший нитробензол. Найдите в справочной литературе данные о растворимости этих двух веществ в спиртах и на основании этих данных сделайте вывод об эффективности перекристаллизации из спирта *m*-динитробензола для его очистки.

8. Какие правила безопасности следует соблюдать при выполнении синтеза *m*-динитробензола?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ.
СИНТЕЗ БРОМИСТОГО ЭТИЛА

Задание: осуществить синтез бромистого этила, провести очистку и идентификацию бромистого этила.

Меры предосторожности при работе.

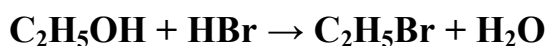
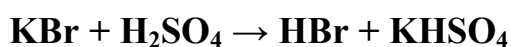
1. Этилбромид обладает слабым наркотическим и токсическим действием, в связи с чем работу с ним следует проводить в вытяжном шкафу. Необходимо избегать вдыхания паров этилбромида.

2. При работе с концентрированной серной кислотой следует соблюдать правила техники безопасности работы с едкими веществами. Всю работу следует проводить в вытяжном шкафу. При проведении синтеза использовать перчатки и защитные очки.

Реактивы: этиловый спирт, концентрированная серная кислота, бромид калия, 10% раствор карбоната натрия, хлорид натрия, хлорид кальция безводный, лед.

Оборудование: штативы Бунзена с двупалой лапкой и трехпалой лапкой, круглодонная колба на 100 мл, холодильник Либиха длинный, дефлегматор, алонж, делительная воронка на 50 мл (2 шт.), капельная воронка, химический термометр до 100 °С, коническая колба на 50 мл с притертой пробкой (3 шт.), пипетки на 5 и 10 мл, ступка с пестиком, электроплитка, песочная баня, водяная баня, резиновые шланги, стеклянная палочка, фильтры, рефрактометр, весы теххимические, толстостенная склянка из темного стекла с притертой пробкой.

Выполнение работы



В вытяжном шкафу собирают установку, состоящую из колбы на 100 мл, дефлегматора, холодильника с водяным охлаждением, алонжа и приемника.

Термометр вставляют в дефлегматор таким образом, чтобы его шарик находился на 0,5 см ниже бокового отвода.

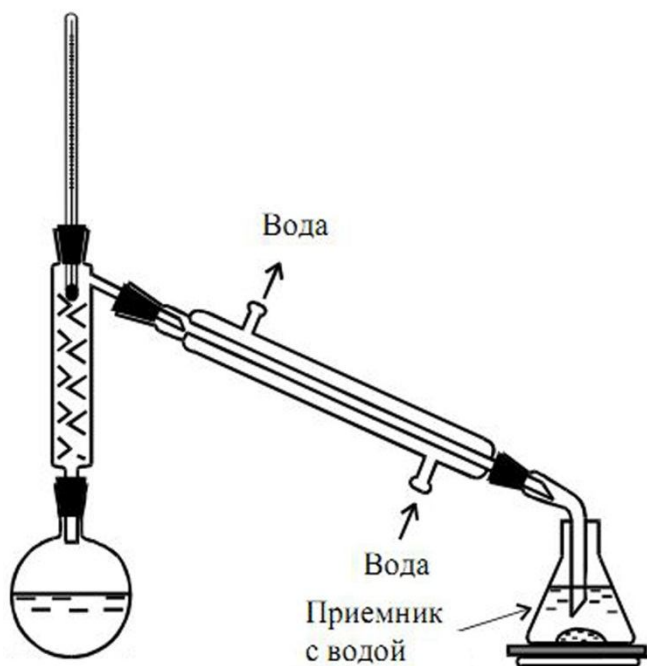


Рис. 8. Схема установки для синтеза бромистого этила.

В приемник наливают немного воды с кусочками льда, конец алонжа погружают на 1 см (рис. 8). Снаружи приемник охлаждают в сосуде со льдом. Перегонную колбу отсоединяют от прибора и наливают в нее 16 мл этилового спирта (ректификат), 10 мл холодной воды, и осторожно, при охлаждении и перемешивании добавляют 16 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют 15 г тонко растертого бромида

калия. Воду добавляют с целью подавления побочной реакции – образования диэтилового эфира, устранения потери бромоводородной кислоты путем улетучивания и предотвращения вспенивания реакционной массы. Для более полного использования бромоводорода этиловый спирт берут в некотором избытке. Колбу соединяют с дефлегматором и длинным, хорошо действующим водяным холодильником, через рубашку которого пропускают сильную струю воды. Реакционную смесь осторожно нагревают на песчаной бане сначала медленно, а затем сильнее. При этом бромистый этил отгоняется и поступает в приемник в виде тяжелых маслянистых капель, опускающихся на дно. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то на короткое время нагревание прерывают. Нагревание ведут до тех пор, пока не перестанет отгоняться бромистый этил.

После окончания реакции выключают нагрев. Содержимое приемника помещают в делительную воронку и сливают бромистый этил (нижний слой) в сухую коническую колбу на 50 мл, которую охлаждают смесью льда и соли.

Для очистки полученного продукта, в колбу с бромистым этилом осторожно по каплям и при встряхивании добавляют из капельной воронки концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя под бромистым этилом (примерно 5 мл). При обработке серной кислотой из бромистого этила извлекаются этиловый спирт (примесь) и диэтиловый эфир (побочный продукт). Смесь переносят в сухую делительную воронку, сливают нижний кислотный слой, и промывают бромистый этил водой для удаления следов кислоты. Затем сливают водный слой, а бромистый этил переносят в сухую коническую колбу на 50 мл, в которую добавляют несколько кусочков прокаленного хлористого кальция для осушения бромистого этила (удаления воды). Через 20-30 минут бромистый этил становится прозрачным, его отделяют от твердого осадка декантацией и сливают в круглодонную колбу для перегонки. Перегонку бромистого этила ведут в той же установке, в которой проводили синтез. Колбу, дефлегматор и приемник перед перегонкой высушивают. Приемник предварительно взвешивают. Перегонку ведут на водяной бане. Приемник снаружи охлаждают водой со льдом. Бромистый этил перегоняется в интервале температур 36-40 °С. Определяют температуру кипения. Для дистиллята измеряют объем, плотность и показатель преломления. Рассчитывают выход очищенного продукта. Хранят в толстостенной склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Контрольные вопросы

1. Зачем в реакционную смесь перед началом синтеза добавляют воду, хотя она не входит в уравнение основной реакции?
2. Почему перед внесением бромида калия реакционную смесь необходимо охлаждать?
3. Какую роль в синтезе выполняет серная кислота?
4. Зачем установка для синтеза бромистого этила снабжается дефлегматором?
5. Почему продукт реакции рекомендуется собирать под слоем воды?

6. Сравните между собой физические свойства этилового спирта и бромистого этила: а) температуры кипения, б) растворимости в воде. Какие особенности строения этих веществ объясняют наблюдаемые различия?

7. В результате каких операций и каких реакций происходит очистка «сырого» бромистого этила от содержащихся в нем примесей?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
МЕТОДЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ И АЦИЛИРОВАНИЯ.
СИНТЕЗ ЭТИЛАЦЕТАТА

Задание: осуществить синтез этилацетата реакцией этерификации, провести очистку и идентификацию этилацетата.

Меры предосторожности при работе.

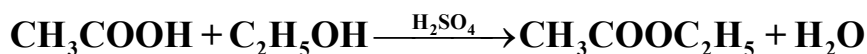
1. Этилацетат обладает токсическим действием, в связи с чем работу с ним следует проводить в вытяжном шкафу. Необходимо избегать вдыхания паров этилацетата.

2. При работе с концентрированной серной кислотой следует соблюдать правила техники безопасности работы с едкими веществами. Всю работу следует проводить в вытяжном шкафу. При проведении синтеза использовать перчатки и защитные очки.

Реактивы: этиловый спирт абсолютный, ледяная уксусная кислота, концентрированная серная кислота, насыщенный раствор карбоната натрия, насыщенный раствор хлорида кальция, хлорид кальция безводный.

Оборудование: штативы Бунзена с двухпалой лапкой и трехпалой лапкой, круглодонная двугорлая колба на 100 мл, насадка Вюрца, холодильник Либиха длинный, делительная воронка на 100 мл (2 шт.), капельная воронка, алонж, химический термометр до 150 °С, коническая колба на 100 мл с притертой пробкой (2 шт.), химический стакан на 100 мл (2 шт.), пипетки на 5 и 10 мл, электроплитка, песочная баня, водяная баня, резиновые шланги, стеклянная палочка, фильтры, рефрактометр, весы теххимические.

Выполнение работы



В вытяжном шкафу собирают установку, состоящую из круглодонной колбы на 100 мл, капельной воронки, насадки Вюрца, нисходящего холодильника с водяным охлаждением, алонжа и приемника. В центральное отверстие

насадки Вюрца помещают термометр, опустив его почти до дна колбы (рис. 9).

В круглодонную колбу помещают 3 мл абсолютного этилового спирта, затем осторожно при перемешивании добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают на песочной бане до 110-120 °С. После достижения этой температуры из капельной воронки медленно приливают смесь 20 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл абсолютного этилового спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся этиловый эфир уксусной кислоты. Реакция продолжается

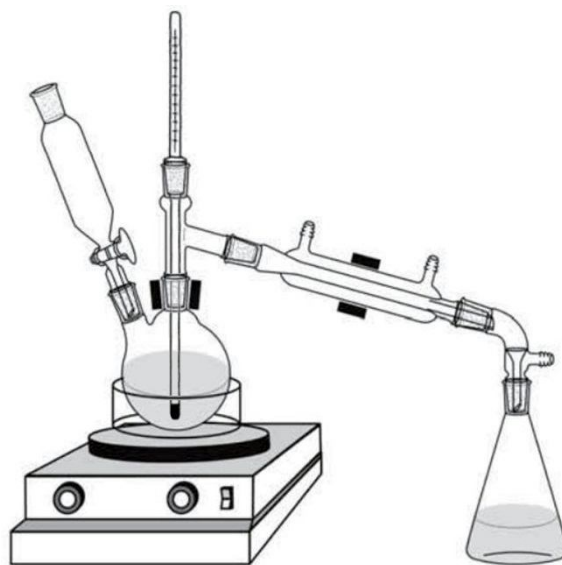


Рис. 9. Схема установки для синтеза этилацетата.

около 2 часов. В ходе реакции температуру реакционной смеси поддерживают в указанном интервале. При перегревании смеси усиливаются побочные реакции: дегидратация этилового спирта, приводящая к образованию диэтилового эфира, и окислительно-восстановительные реакции, приводящие к обугливанию содержимого колбы.

Отгоняющийся этилацетат содержит примеси уксусной кислоты и этилового спирта. Для удаления уксусной кислоты к дистилляту в колбу-приемник при энергичном перемешивании стеклянной палочкой добавляют насыщенный раствор (35 г/100 мл воды) карбоната натрия (*осторожно!*). Раствор соды надо прибавлять постепенно, так как жидкость вспенивается выделяющимся углекислым газом. Величину pH контролируют индикаторной бумагой. Смесь помещают в делительную воронку, сливают нижний (водный) слой, а верхний (эфирный) слой встряхивают с насыщенным (10 г/10 мл воды) раствором хлорида кальция для удаления непрореагировавшего спирта. Объем раствора хлорида кальция берут в два раза меньше объема эфира. С первичными спиртами хлорид кальция образует кристаллические молекулярные соединения, в данном случае $\text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которое нерастворимо в этилацетате, но растворимо в

воде. Снова отделяют слои в делительной воронке. Верхний слой (этилацетат) сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при 75-79 °С. Определяют температуру кипения. Для дистиллята измеряют объем, плотность и показатель преломления. Рассчитывают выход очищенного продукта. Хранят в склянке с притертой пробкой.

Контрольные вопросы

1. Какую роль в синтезе выполняет серная кислота?
2. Что такое азеотропная смесь?
3. Как получить «абсолютный» этиловый спирт?
4. Почему нельзя нагревать реакционную смесь выше 110-120 °С? Какие процессы протекают при повышении температуры?
5. Какие примеси содержатся в получаемом этилацетате?
6. В результате каких операций, и каких реакций происходит очистка «сырого» этилацетата от содержащихся в нем примесей?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ. СИНТЕЗ АЦЕТОНА

Задание: осуществить синтез ацетона реакцией окисления изопропилового спирта, провести очистку и идентификацию ацетона.

Меры предосторожности при работе.

1. Необходимо избегать вдыхания паров ацетона. В случае легкой формы отравления ацетоном необходим свежий воздух, а также употребление сладкого крепкого чая или кофе.

2. При работе с концентрированной серной кислотой и хромовой смесью следует соблюдать правила техники безопасности работы с едкими веществами. Всю работу следует проводить в вытяжном шкафу. При проведении синтеза использовать перчатки и защитные очки.

Реактивы: изопропиловый спирт, концентрированная серная кислота, бихромат калия, дистиллированная вода.

Оборудование: штативы Бунзена с двупалой лапкой и трехпалой лапкой, круглодонная колба на 200 мл, двурогий форштосс, холодильник Либиха, насадка Вюрца, капельная воронка, алонж, химический термометр до 100 °С, коническая колба на 25 мл с притертой пробкой, химический стакан на 100 мл, пипетки на 25 мл, химическая воронка, мерный цилиндр на 100 мл, электроплитка, водяная баня, резиновые шланги, стеклянная палочка, фильтры, рефрактометр, весы теххимические.

Выполнение работы



|

ОН

В вытяжном шкафу собирают установку, состоящую из круглодонной колбы на 200 мл, в которую вставляют двурогий форштосс, соединенный с обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 10). Колбу помещают в баню с холодной водой. В колбу наливают 20 мл изопропилового спирта. В химическом стакане растворяют 25,6 г дихромата калия в 60 мл воды и осторожно,

при помешивании и охлаждении стакана в бане с холодной водой, приливают

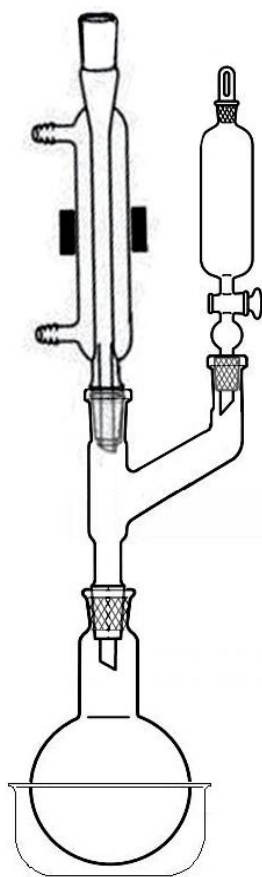


Рис. 10. Схема установки для синтеза ацетона.

20 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор хромовой смеси помещают в капельную воронку и осторожно небольшими порциями (по каплям) прибавляют в колбу. Сразу начинается реакция окисления, сопровождающаяся выделением теплоты и сильным разогреванием реакционной смеси. Содержимое колбы закипает. Последующие порции хромовой смеси приливают постепенно при встряхивании колбы и после ее некоторого остывания и замедления реакции. Когда вся хромовая смесь будет добавлена, колбу нагревают в течение 10 мин на кипящей водяной бане. (Для нагревания водяной бани можно использовать электроплитку с закрытой спиралью, при этом вся поверхность плитки должна быть закрыта дном бани). Затем реакционную смесь в колбе охлаждают, двурогий форштосс заменяют на насадку Вюрца, а обратный холодильник – на нисходящий. Ацетон отгоняют на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при 55-58 °С, в предварительно взвешенный приемник. Приемник также охлаждают холодной водой. Определяют температуру кипения. Для дистиллята измеряют объем, плотность и показатель преломления. Рассчитывают выход очищенного продукта. Хранят в склянке с притертой пробкой.

Приемник также охлаждают холодной водой. Определяют температуру кипения. Для дистиллята измеряют объем, плотность и показатель преломления. Рассчитывают выход очищенного продукта. Хранят в склянке с притертой пробкой.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой хромовая смесь?
2. Почему при приготовлении хромовой смеси серную кислоту прибавляют последней и небольшими порциями?
3. Почему хромовая смесь проявляет сильные окислительные свойства?
4. Какие окислители можно предложить для окисления изопропилового спирта?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ.
СИНТЕЗ ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА

Задание: осуществить синтез фенилгидроксиламина реакцией восстановления нитробензола, провести очистку и идентификацию фенилгидроксиламина.

Меры предосторожности при работе.

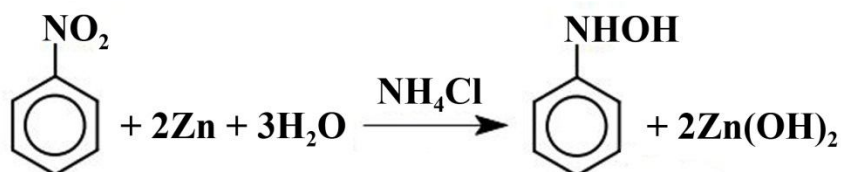
1. Фенилгидроксиламин и нитробензол являются токсичными веществами, вследствие чего следует избегать их попадания на кожу. Работу необходимо проводить в вытяжном шкафу. При проведении синтеза использовать перчатки и защитные очки.

2. Бензол относится к токсичным соединениям. Не следует допускать вдыхания паров бензола, попадания бензола внутрь организма или на кожу. Бензол является легковоспламеняющейся жидкостью, работы с ним нужно проводить в вытяжном шкафу, вдали от нагревательных приборов и источников открытого огня.

Реактивы: нитробензол, цинковая пыль, бензол, хлорид аммония, хлорид натрия, лед, дистиллированная вода.

Оборудование: фарфоровый стакан на 500 мл, капельная воронка, химический термометр до 100 °С, химический стакан на 100 мл (3 шт.), химический стакан на 250 мл (2 шт.), плоскодонная колба на 250 мл (2 шт.), мерный цилиндр на 100 мл, пипетка на 10 мл, воронка Бюхнера, колба Бунзена, водоструйный насос, химическая воронка, делительная воронка на 100 мл, кристаллизатор, водяная баня, магнитная мешалка с магнитом, стеклянная палочка, фильтры, весы теххимические.

Выполнение работы



В фарфоровый стакан объемом 0,5 л наливают раствор 5 г хлорида аммония в 160 мл воды и 10 мл нитробензола. Массу энергично перемешивают на

магнитной мешалке и в течение 15-20 минут в стакан прибавляют маленькими порциями 13 г цинковой пыли. По мере того как идет восстановление, температура самопроизвольно повышается до 60-65 °С. В тех случаях когда разогревания не происходит, реакционную массу нагревают до **этой** температуры на водяной бане. После добавления последней порции цинковой пыли раствор перемешивают еще в течение 15 минут до окончания реакции, о чем судят по исчезновению запаха нитробензола и прекращению саморазогревания реакционной массы.

Теплый раствор отфильтровывают от гидроксида цинка, осадок промывают 20 мл горячей воды (50 °С). Затем фильтрат насыщают поваренной солью (50 г, хлорид натрия должен полностью раствориться) и помещают в кристаллизатор с охлаждающей смесью (смесь льда и соли) на 1 час. Фенилгидроксиламин выделяется в виде длинных светло-желтых игл, которые отфильтровывают на воронке Бюхнера и отжимают на фильтровальной бумаге.

Фенилгидроксиламин перекристаллизовывают из небольшого количества бензола. Для этого полученные кристаллы полностью растворяют в горячем бензоле, приливая его по каплям из пипетки. При остывании раствора, из него выделяются блестящие белые мягкие иголки очищенного фенилгидроксиламина, которые отделяют фильтрованием, и сушат на фильтре при 45-50 °С. Определяют массу полученного фенилгидроксиламина. Рассчитывают выход продукта. Определяют температуру плавления вещества.

Контрольные вопросы

1. Какую реакцию называют реакцией восстановления?
2. В какой среде восстановление нитробензола цинком происходит через стадию образования азобензола? Приведите схему реакции.
3. Приведите схему реакции восстановления нитробензола цинком в присутствии соляной кислоты.
4. Какой продукт получают восстановлением нитробензола цинком в присутствии хлорида аммония? Приведите схему реакции.

Наиболее употребительные твердые осушители, применяемые для высушивания органических соединений

Классы соединений	Можно применять	Нельзя применять
Углеводороды (предельные, циклопарафиновые, ароматические)	Хлорид кальция, сульфат натрия, сульфат магния, натрий металлический	
Галогенопроизводные углеводородов	Хлорид кальция, сульфат натрия, сульфат магния	Натрий металлический (опасность взрыва)
Спирты	Карбонат калия, сульфат натрия, сульфат магния, сульфат меди, оксид кальция	Натрий металлический, хлорид кальция
Альдегиды и кетоны	Сульфат натрия, сульфат магния	Гидроксид натрия, гидроксид калия, оксид кальция
Амины	Гидроксид натрия, гидроксид калия, карбонат калия, оксид кальция	Хлорид кальция
Кислоты, сложные эфиры	Сульфат натрия, сульфат магния	Гидроксид натрия, гидроксид калия, оксид кальция, натрий металлический
Простые эфиры	Хлорид кальция, оксид кальция, оксид бария, сульфат натрия, сульфат магния, натрий металлический	

Плотности и концентрации растворов серной кислоты при 20 °С

d, г/мл	Концентрация		d, г/мл	Концентрация		d, г/мл	Концентрация	
	%	г/л		%	г/л		%	г/л
1,01	1,731	17,49	1,30	39,68	515,8	1,60	69,09	1105
1,02	3,242	33,07	1,32	41,95	553,8	1,62	70,82	1148
1,03	4,746	48,87	1,34	44,17	591,9	1,64	72,52	1190
1,04	6,237	64,86	1,36	46,33	630,1	1,66	74,22	1232
1,05	7,704	80,92	1,38	48,45	668,6	1,68	75,92	1275
1,10	14,73	162,0	1,40	50,50	707,0	1,70	77,63	1320
1,12	17,43	195,2	1,42	52,51	745,7	1,72	79,37	1365
1,135	19,42	220,4	1,44	54,49	784,6	1,74	81,16	14212
1,17	23,95	280,2	1,46	56,41	823,6	1,76	83,06	1461
1,19	26,47	314,9	1,48	58,31	863,0	1,78	85,16	1516
1,20	27,72	332,6	1,50	60,17	902,5	1,80	87,69	1578
1,22	30,18	368,2	1,52	62,00	942,4	1,82	91,11	1659
1,24	32,61	404,4	1,54	63,81	982,8	1,825	92,25	1684
1,26	35,01	441,2	1,56	65,59	1023	1,830	93,64	1713
1,28	37,36	478,2	1,58	67,35	1064	1,835	95,72	1757

Таблица 3

Плотности и концентрации растворов азотной и соляной кислот при 20 °С

Азотная кислота						Соляная кислота		
<i>d</i> , г/мл	Концентрация		<i>d</i> , г/мл	Концентрация		<i>d</i> , г/мл	Концентрация	
	%	г/л		%	г/л		%	г/л
1,01	2,164	21,85	1,26	42,14	530,9	1,01	2,364	27,38
1,02	3,982	40,61	1,28	45,27	579,4	1,02	4,388	44,74
1,03	5,784	59,57	1,30	48,42	629,5	1,03	6,433	66,25
1,04	7,530	78,32	1,32	51,71	682,4	1,04	8,490	88,27
1,05	9,259	97,22	1,34	55,13	738,5	1,05	10,52	110,4
1,10	17,58	193,3	1,36	58,78	799,0	1,10	20,39	224,2
1,12	20,79	232,9	1,38	62,70	865,1	1,12	34,25	271,6
1,135	23,16	262,8	1,40	66,97	937,6	1,135	27,18	308,4
1,17	28,51	333,5	1,42	71,63	1017	1,17	34,18	399,9
1,19	31,47	374,5	1,44	76,71	1105	1,19	38,32	455,8
1,20	32,94	395,3	1,46	82,39	1203			
1,22	35,93	438,3	1,48	89,07	1318			
1,24	39,02	483,8	1,50	96,73	1450			

Таблица 4

Плотности и концентрации водных растворов гидроксидов натрия и калия при 20 °С

<i>d</i> , г/мл	Гидроксид натрия		Гидроксид калия	
	%	г/л	%	г/л
1,005	0,602	6,040	0,743	7,463
1,025	2,39	24,44	2,93	30,07
1,050	4,65	48,88	5,66	59,48
1,075	6,39	74,48	8,36	89,78
1,100	9,19	101,1	11,03	121,1
1,125	11,46	129,0	13,66	153,7
1,150	13,73	157,9	16,26	186,8
1,175	15,99	187,9	18,84	221,1
1,200	18,25	219,0	21,38	256,4
1,225	20,53	251,4	23,87	292,3
1,250	22,82	285,2	26,34	329,4
1,275	25,10	320,0	28,77	367,0
1,300	27,41	356,2	31,15	405,1
1,325	29,73	393,9	33,50	443,8
1,350	32,10	433,2	35,82	483,7
1,375	34,52	474,4	38,10	524,1
1,400	36,99	518,0	40,37	565,0
1,425	39,49	562,8	42,60	607,1
4,450	42,07	610,0	44,79	649,7
1,475	44,69	659,2	46,96	693,0
1,500	47,33	710,0	49,10	736,7
1,525	49,97	762,0	51,22	781,1

Таблица 5

Физические константы некоторых органических соединений

Соединение	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	ρ ²⁰ , г/см ³	n _D ²⁰
1	2	3	4	5
Вода	0	100,00	1,000	1,3330
Углеводороды				
Гексан	-95	69	0,660	1,3751
Гептан	-90,6	98,4	0,684	1,3878
Октан	-56,8	125,7	0,702	1,3974
Бензол	5,5	80,1	0,879	1,5011
Толуол	-95	110,6	0,867	1,4961
<i>o</i> -Ксилол	-25,2	144,4	0,880	1,5055
<i>m</i> -Ксилол	-48	139,1	0,864	1,4972
<i>n</i> -Ксилол	13,3	138,4	0,861	1,4958
Нафталин	80,6	218	1,03	1,5898 ⁸⁵
Галогенопроизводные				
Дихлорметан	-95,1	40	1,33	1,4242
Трихлорметан	-63,5	61,7	1,48	1,4459
Тетрахлорметан	-23	76,5	1,59	1,4601
1,2-Дибромэтан	9,8	131	2,18	1,5387
Хлорэтан	-139	13,1	0,903	1,3676
Бромэтан	-119	38	1,46	1,4239
Йодэтан	-108	72	1,93	1,5130
1-Бромпропан	-110	71	1,353	1,4335
2-Бромпропан	-89	59	1,310	1,4245
2-Метил-2-хлорпропан	-26	51	0,842	1,3857
1-Бромбутан	-112	102	1,276	1,4401
Бромбензол	-30,8	156	1,495	1,5597
Хлорбензол	-45,6	132	1,106	1,5241
Бензилхлорид	-39	179,3	1,100	1,5390
Спирты				
Метанол	-97,5	64,5	0,791	1,3288
Этанол	-114,5	78,3	0,785	1,3611
1-Пропанол	-127	97,4	0,804	1,3850
2-Пропанол	-89,5	82,4	0,786	1,3776
1-Бутанол	-90	117	0,810	1,3993
2-Метил-2-пропанол	25,5	82	0,789	1,3878
2-Бутанол	-115	99,5	0,806	1,3978
3-Метил-1-бутанол	-117	132	0,809	1,4075
Бензиловый спирт	-15,3	205	1,042	1,5396
1,2-Этандиол	-12,9	197,3	1,113	1,4318
Кетоны, фенолы, хиноны				
Пропанон	-95,4	56,2	0,790	1,3588
Фенол	40,9	181,8	1,072	1,5418 ⁴⁵
<i>n</i> -Бензохинон	115,7	293	1,318	1,453
Простые и сложные эфиры				
Диэтиловый эфир	-116	34,5	0,714	1,3526
Дибутиловый эфир	-95,4	142	0,769	1,3992
Бензилэтиловый эфир	-	185	0,948	1,4955
Этилацетат	-83,6	77,1	0,901	1,3724

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5
Пропилацетат	-95	101,8	0,887	1,3844
Изопропилацетат	-73,4	88	0,872	1,3778
Бутилацетат	77,9	126,5	0,883	1,3941
Изоамилацетат	-78,5	142	0,873	1,4005
Этилформиат	-112,9	54,3	0,917	1,3598
Пропилформиат	-93	81,9	0,896	1,3750
Изопропилформиат	-80	68,2	0,877	1,3678
Этилпропионат	-73	99	0,891	1,3839
Пропилпропионат	-76	123	0,881	1,3930
Дибутилфталат	-35	340	1,05	1,4911
1,4-Диоксан	12	101	1,033	1,4224
Карбоновые кислоты				
Метановая кислота	8,25	100,7	1,219	1,3714
Этановая кислота	16,6	118,1	1,049	1,3721
Пропановая кислота	-22	141,1	0,992	1,3874
Бензойная кислота	122,4	249,2	1,316	–
Фталевая кислота	211	–	1,593	–
Азотсодержащие соединения				
Нитробензол	5,7	210,8	1,204	1,5562
<i>m</i> -Динитробензол	91	302,8	1,567	–
2,4-Динитрохлорбензол	53,4	315	1,697	1,5582 ⁹⁹
<i>o</i> -Нитротолуол	-3,17	221,7	1,163	1,5474
<i>n</i> -Нитротолуол	51,6	237,7	1,123	4,5346 ⁶⁵
<i>n</i> -Нитробензойная кислота	242,8	359	1,610	–
Анилин	-6	184,4	1,022	1,5863
Фенилгидроксиламин	82	–	–	–

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горленко, В.А. и др. Органическая химия. Части I-II: учебное пособие / В.А. Горленко, Л.В. Кузнецова, Е.А. Яныкина. – М.: Прометей, 2012. – 294 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/18592>.
2. Горленко В.А. Органическая химия. Части III-IV: учебное пособие / В.А. Горленко, Л.В. Кузнецова, Е.А. Яныкина. – М.: Прометей, 2012. – 414 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/18593>.
3. Горленко В.А. Органическая химия. Части V-VI: учебное пособие / В.А. Горленко, Л.В. Кузнецова, Е.А. Яныкина. – М.: Прометей, 2012. – 398 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/24007>.
4. Березин, Д.Б. Органическая химия: учебное пособие / Д.Б. Березин, О.В. Шухто, С.А. Сырбу – СПб.: Лань, 2014. – 238 с. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?p11_id=44754.
5. Шабаров, Ю.С. Органическая химия. – СПб.: Лань, 2011. – 848 с. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?p11_id=4037.
6. Титаренко, А.И. Органическая химия: учебное пособие. – Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2010. – 131 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/731>.
7. Ким, А.М. Органическая химия: учебное пособие для вузов. – Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004. – 844 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/4157>.
8. Субочева, М.Ю. Теория химико-технологических процессов органического синтеза: учебное пособие / М.Ю. Субочева, К.В. Брянкин, А.А. Дегтярев. – Тамбов: Тамбовский гос. технический ун-т, ЭБС АСВ, 2012. – 161 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/63928.html>.
9. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии: учеб. пособие: рек. Мин. обр. РФ/ Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М.: Высшая школа, 2001. – 768 с.
10. Кузнецов, Д.Г. Органическая химия: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2016. – 556 с. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?p11_id=72988.

Родина Татьяна Андреевна,
профессор кафедры химии и естествознания АмГУ, д-р хим. наук

Лабораторный практикум по органическому синтезу. Учебное пособие

Изд-во АмГУ. Подписано к печати 19.09.2018. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 3,26. Тираж 50. Заказ87.