

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

КАФЕДРА ХИМИЯ

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.**

ЧАСТЬ I

БУХАРА 2016

Органическая химия. Лабораторный практикум. // Сост.: Л.Н.Ниязов, З.М.Бердиева.– БухИТИ, 2016. – Часть I. – 80 с.

Составители:

Ниязов Л.Н., старший преподаватель;

Бердиева З.М., старший преподаватель.

Рецензенты:

Зав. кафедры «Химия» БухГУ, д.т.н., профессор М.Р.Амонов;

доцент кафедры «Химия» БухИТИ, к.х.н., Б.А.Мавланов.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Бухарского инженерно-технологического института (протокол № 4 от 4 апреля 2016 г.).

Лабораторный практикум предназначен для студентов направления 5321400 – «Химическая технология» и включает в себя описание лабораторных работ, контрольные вопросы и опыты для самостоятельной работы, список рекомендуемой литературы по изучаемым темам в соответствии с учебной программой и тематическим планом дисциплины «Органическая химия».

1. Методическое пособие "Органическая химия" лабораторный практикум. Часть I. Составители: Л.Н.Ниязов, З.М. Бердиева.

УСЛУБИЙ КЕНГАШ ҚАРОР ҚИЛАДИ:

1. "Кимё" кафедраси профессор-ўқитувчилари томонидан тайёрланган, юқорида номланган услубий кўрсатмалар ўқув жараёнига жорий этишга ва чоп этишга тавсия қилинсин.



Қ.Т.Олимов

Ш.Шарипова

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1.

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Техника безопасности

1. Общие положения

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

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

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

2. Перед началом лабораторной работы

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

3. При выполнении работы

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

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

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

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

При нагревании вещества в пробирке ее сначала необходимо целиком прогреть над пламенем, нельзя сразу направлять пламя на границу поверхности жидкости в пробирке; отверстие пробирки во время ее нагревания должно быть направлено от себя и соседа. Нельзя ставить горячие пробирки в штатив из пластмассы.

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

4. По окончании работы

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

5. Оказание первой доврачебной помощи

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

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

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

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

В более тяжелых случаях следует вызвать скорую помощь.

Источники опасности при работе с органическими растворителями

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

Классификация ЛВЖ (легковоспламеняющихся жидкостей) по степени опасности

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

Таблица 1 Разряд	Характеристика жидкости	Температура вспышки, °С	
		в открытом тигле	в закрытом тигле
I	Особо опасные	До -18	до -13
II	Постоянно опасные	от -18 до 23	от -13 до 27
III	Опасные при повышенной температуре	от 23 до 61	от 27 до 66

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

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

Работа с легковоспламеняющимися жидкостями

При работе с ЛВЖ следует придерживаться трех основных принципов:

1. Работать только в вытяжном шкафу
2. Не допускать попадания горючих паров в атмосферу (предотвращать образование пожаровзрывоопасных смесей);
3. Исключать возможность воспламенения при случайном образовании пожаровзрывоопасной концентрации паров (исключать возникновение источников зажигания, работать вдали от открытого пламени и электронагревательных приборов);
4. При перегонке легковоспламеняющихся жидкостей необходимо использовать водяной холодильник и тщательно собирать прибор во избежание утечек жидкости через соединения; во время перегонки следует надевать защитные очки.
5. Запрещается выливать отходы ЛВЖ в канализацию. Выливать органические растворители следует только в склянки, предназначенные для их слива.

6. Хранят ЛВЖ только под тягой в герметично закрытой толстостенной таре.

7. Заранее принимать все возможные меры, чтобы последствия аварии, если она все же произойдет, были минимальными.

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

Нагревание ЛВЖ можно производить только в приборах и установках, обеспечивающих полную конденсацию образующихся паров. В качестве нагревательных приборов нельзя использовать электроплитки с открытой спиралью, а также открытое пламя. При необходимости нагревания ЛВЖ, относящихся к I разряду, особенно диэтилового эфира и сероуглерода, следует либо использовать предварительно нагретые в другом месте жидкостные бани, либо применять бани с нагревательным элементом.

Источники опасности при работе со щелочными металлами

Натрий (плотность 0,97 г/см³, температура плавления 97,7 °С). Вследствие высокой химической активности натрия работа с ним в лаборатории представляет серьезную опасность. Натрий взаимодействует с **кислородом воздуха** при комнатной температуре с образованием оксида. Реагируя с влагой воздуха, оксид переходит в гидроксид.

Работа с металлическим натрием:

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

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

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

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

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

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

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

Правила работы с бромом, первая помощь при отравлениях бромом

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

При попадании на кожу бром быстро впитывается и вызывает долго не заживающие ожоги и язвы. Особенно тяжело поражаются не огрубевшие участки кожи (например, между пальцами и под ногтями). Пары брома, соприкасаясь со слизистыми оболочками, вызывают жжение в области носоглотки.

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

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

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

4. Колбу, после использования брома, надо сразу же вымыть в раковине, находящейся в вытяжном шкафу. Для этого ее ставят в раковину так, чтобы струя воды поступала в сосуд, закрывают створку вытяжного шкафа и полностью вытесняют водой оставшиеся в колбе пары брома. После

окончания синтеза все детали прибора, соприкасавшиеся с бромом, моются аналогичным образом.

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

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

В случае попадания жидкого брома на кожу, его необходимо немедленно снять с пораженного места сухим ватным тампоном, несколько раз обработать ватным тампоном, смоченным спиртом, и приложить спиртовой компресс. Если болевые ощущения не проходят, а кожа на пораженном месте приобретает розовый цвет, то следует обратиться к врачу. При попадании паров брома в дыхательные пути следует, смочив вату спиртом, в течение некоторого времени вдыхать через нос его пары, а затем выйти на свежий воздух. При этом противопоказаны резкие движения, приводящие к учащенному дыханию. Если вышеописанные действия не снимают болевых ощущений в носоглотке, следует обратиться к врачу.

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

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

Правила работы с едкими веществами (кислоты, щелочи)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

10. Использованные реактивы следует выливать в специально отведенные склянки.

Правила безопасности работы со стеклянной химической посудой и ампулами

1. При закрывании толстостенного сосуда пробкой следует держать его за верхнюю часть горла ближе к пробке; руки должны быть защищены полотенцем.

2. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится.

3. При переливании жидкостей следует пользоваться воронкой.

4. При нагревании жидкости в пробирке отверстие последней должно быть направлено в сторону от себя и соседей.

5. При переносе сосуда с горячей жидкостью нужно пользоваться полотенцем, держа сосуд за дно и горловину.

6. Работы, при которых возможно образование давления в сосуде, перегрев его, поломка и разбрызгивание горячих жидкостей, необходимо вести в вытяжном шкафу и по фронту работ устанавливать предохранительные щитки из оргстекла.

7. Смещение и разбавление веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой стеклянной или фарфоровой посуде.

Правила безопасной работы с электрооборудованием и электроприборами

1. При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны поражения электрическим током, причинами которых могут быть: а) работа при неисправном электрооборудовании (рубильники, двигатели и т.п.); б) прикосновение к случайно оказавшимся под током металлическим конструкциям, корпусам электрооборудования и к другим незаземленным металлическим предметам; в) контакт с находящимися под током неизолированными проводами или проводами с поврежденной изоляцией; г) нарушение правил применения индивидуальных средств защиты. Электрический ток может вызвать пожары и взрывы, источником которых могут быть искры, нагретые (накаленные) токопроводящие части электроустановки, короткое замыкание.

2. Работы в лаборатории должны проводиться при наличии исправного электрооборудования. При обнаружении дефектов в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепселей, розеток, вилок, а также заземления, следует сообщить об этом ответственному за технику безопасности данной лаборатории для принятия им соответствующих мер. Все неисправности электроприборов, электросети и электрооборудования должны устраняться только электромонтером.

3. Запрещается переносить включенные приборы и ремонтировать оборудование, находящееся под током.

4. Шкафы, в которых установлены щитки электрорубильников, должны быть закрыты.

В случае загорания проводов или электроприборов, находящихся под током, необходимо немедленно выключить ток и тушить огонь сухим

углекислотным огнетушителем, сухим песком, покрывалом из асбеста и другого негорючего материала.

Техника безопасности при работе с термометром и способы демеркуризации

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

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

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

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

Не рекомендуется также применять газообразный сероводород. В безвредных для здоровья концентрациях сероводород неэффективен. Применение высоких концентраций (1 г/м³ и выше) в лабораторном помещении связано с серьезными техническими трудностями, к тому же образующаяся защитная пленка сульфида ртути не отличается прочностью, и через некоторое время после демеркуризации концентрация паров ртути в воздухе может восстановиться до опасного уровня.

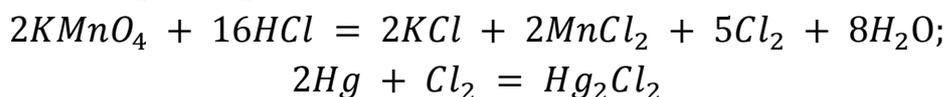
Демеркуризация раствором хлорида железа (III). Метод демеркуризации, основанный на взаимодействии ртути с раствором $FeCl_3$,

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

Для демеркуризации рекомендуется использовать 20% водный раствор $FeCl_3$. Более разбавленные растворы менее устойчивы вследствие гидролиза. Раствор готовят из расчета 10 л на 25-30 кв.м. площади помещения. Небольшие порции хлорида железа растворяют в холодной воде при перемешивании. Обрабатываемую поверхность обильно смачивают раствором, затем несколько раз протирают щеткой для лучшего эмульгирования ртути и оставляют до полного высыхания. Через 1-2 суток поверхность тщательно промывают сначала мыльным раствором, затем чистой водой для удаления продуктов реакции и непрореагировавшей ртути.

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

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



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

Рекомендуется использовать раствор, содержащий в 1 л 1-2 г $KMnO_4$ и 5 мл конц. HCl . Обработку удобно проводить с помощью пульверизатора. Через 1-2 ч можно приступить к уборке. Раствор вызывает коррозию металлического оборудования, хотя и в меньшей степени по сравнению с раствором хлорида железа. В случае образования бурых пятен на полу и мебели их можно удалить 3% раствором пероксида водорода.

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

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

Подлежащие демеркуризации поверхности вначале обрабатывают хлорной известью, через 2-3 ч известь смывают, после чего наносят раствор полисульфида натрия. Помещение закрывают и через сутки промывают обработанные места теплой мыльной водой.

1.2. Правила оформления, ведения рабочего (лабораторного) журнала и составление отчета

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

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

Отчеты ко всем проделанным лабораторным работам оформляются вместе (в одной тетради) последовательно. Каждая лабораторная работа начинается с ее номера и названия и оформляется с нового листа.

В отчете по каждой лабораторной работе обязательно пишется:

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

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

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

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

2.1. Перечень и краткое описание лабораторной посуды

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

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

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

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

Колбы бывают плоскодонные, конические, круглодонные и грушевидные. Плоскодонные и конические колбы обычно используют в качестве приемников при перегонке жидкости, для приготовления растворов и кристаллизации. Их нельзя применять при нагревании веществ до высоких температур и использовать в условиях пониженного давления (из-за

опасности разрушения колб). Круглодонные колбы используют для перегонки веществ, в том числе и под вакуумом. Длина и диаметр горла круглодонных колб могут варьироваться. Эти колбы бывают двух-, трехгорлыми и т.д. Круглодонные колбы с отводной трубкой называют *колбами Вюрца*. Они предназначены для перегонки веществ при атмосферном давлении. Колбы Кляйзена применяют для перегонки жидкостей при пониженном давлении. *Колба Бунзена* вместе с *воронкой Бюхнера* (рис.1) используется для фильтрования под вакуумом.

Холодильники служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении органических жидкостей. Чтобы избежать потерь низкокипящих компонентов, колбы снабжают *обратными холодильниками*, где пары охлаждаются и конденсат возвращается в реакционную смесь. При перегонке вещество конденсируется в холодильнике и отводится в приемную колбу. Такие холодильники называются *нисходящими* (они крепятся под углом к столу в сторону приемника).

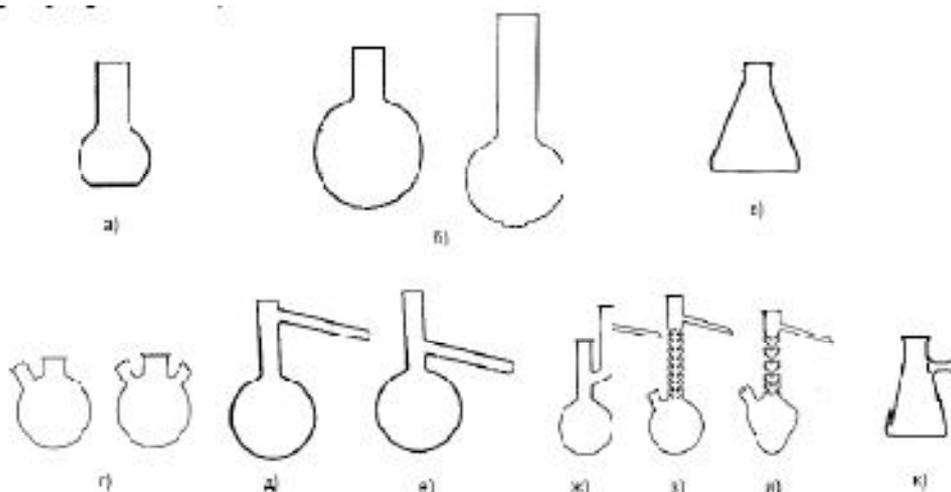


Рис. 1. Колбы: а – плоскодонная; б – круглодонные; в – коническая; г – двух- и трехгорлые; д – Вюрца для жидкостей с низкой температурой кипения; е - Вюрца для жидкостей с высокой температурой кипения; ж – Кляйзена; з – Фаворского (с дефлегматором); и – грушевидная с дефлегматором; к – Бунзена

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

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

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

Змеевиковый холодильник (рис. 2 г) никогда не следует использовать как обратный, потому что конденсат, который недостаточно хорошо стекает по изгибам змеевика, может быть выброшен из холодильника и послужить причиной несчастного случая. Змеевиковый холодильник, установленный вертикально, является наиболее эффективным нисходящим холодильником, особенно для низкокипящих веществ. Его нельзя устанавливать наклонно, так как конденсат может скапливаться внутри холодильника и не доходить до приемника.

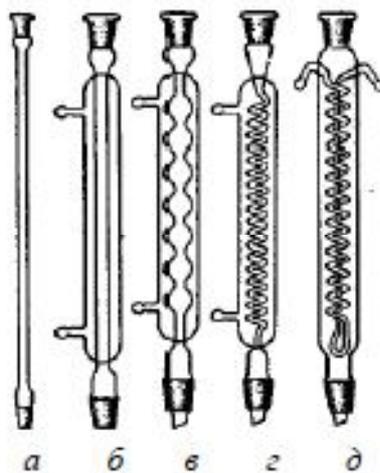


Рис. 2. Холодильники: а – воздушный; б – Либиха; в – шариковый; г – змеевиковый; д – Димрота

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

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

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

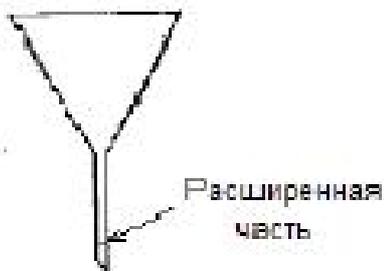


Рис. 3. Воронка

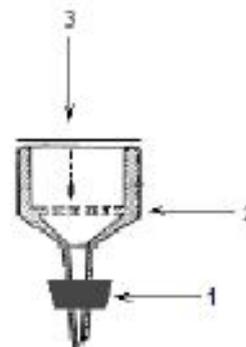


Рис. 4. Воронка Бюхнера: 1 – резиновая пробка под колбу Бунзена; 2 – перегородка с отверстиями; 3 – бумажный фильтр

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

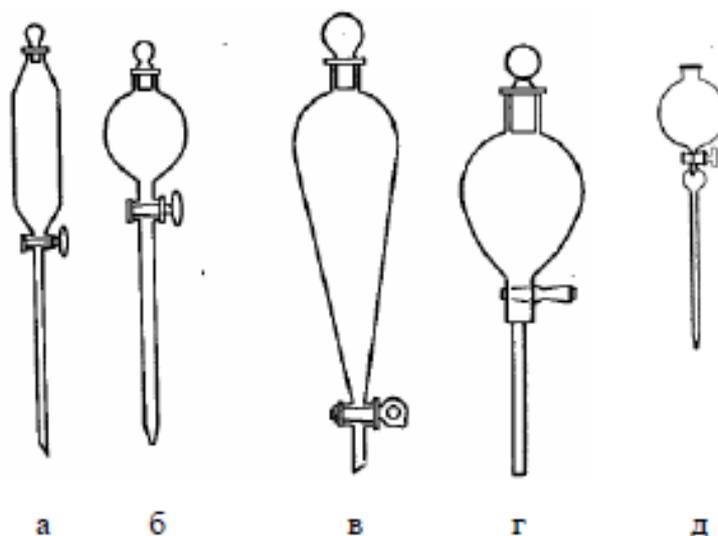


Рис. 5. Делительные воронки: а – цилиндрическая; б – шарообразная; в, г – грушевидные; д – капельная воронка

Делительные воронки применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и экстракции. Они бывают цилиндрической, шаровидной или

грушевидной формы, с пробкой в верхней части и с притертым стеклянным краном в верхней части отводной трубки (рис. 5).

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

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

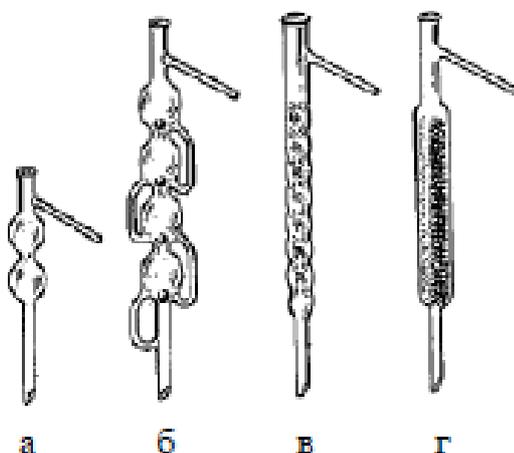


Рис. 6. Дефлегматоры: а, б – шариковые; в – елочный; г – с насадкой

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

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

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

Эксикаторы - это емкости из толстостенного стекла, состоящие из массивного корпуса и притертой к нему стеклянной крышки. Они предназначены для высушивания твердых и жестких веществ. Различают простые и вакуум-эксикаторы.

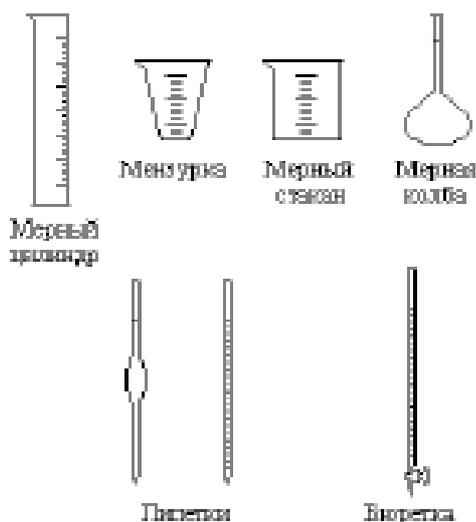


Рис. 7. Мерная посуда

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

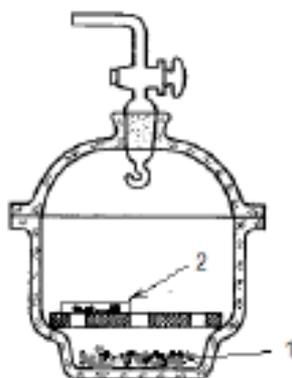


Рис. 8. Вакуум-эксикатор: 1 – осушающее вещество; 2 – высушиваемое вещество

Фарфоровая посуда позволяет вести прямой обогрев веществ до температуры 1200 °С. Недостатком этой посуды является ее большая масса и непрозрачность.

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

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

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

В момент зажигания горелки нельзя полностью открывать газовый кран.

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

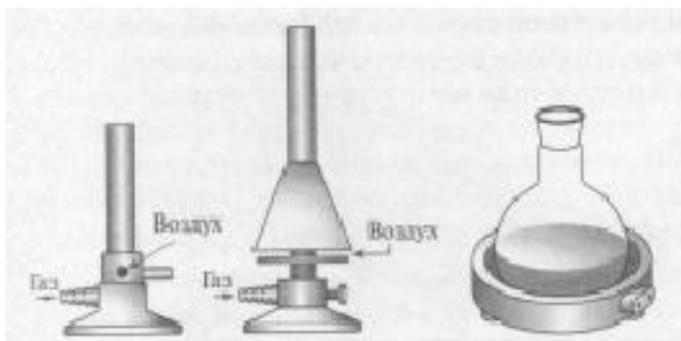


Рис. 9. Нагревательные приборы: а) - горелка Бунзена; б) – горелка Теклю; в) – колбонагреватель

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

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

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

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

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

В зависимости от способа калибрования различают термометры полного и неполного (частичного) погружения. На термометрах частичного погружения нанесена черта, показывающая, насколько они были погружены в зону нагрева при калибровке. При работе такие термометры должны

погружаться на ту же глубину. В этом случае введение поправки не требуется. Термометры полного погружения обычно более точные и поэтому применяются шире.

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

2.2. Правила сборки установок для выполнения органических синтезов

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

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

Общие правила сборки приборов. Отдельные части установки необходимо соединять друг с другом осторожно, подбирая пробки, трубки и другие детали еще до закрепления прибора на штативе. Если прибор собирают на шлифах, то их следует предварительно смазать. Посуду подбирают такого размера, чтобы реагирующие вещества занимали не более половины объема (или не более 2/3 объема). Если реакционная смесь будет нагреваться, то обязательно применяют круглодонную колбу соответствующего размера. После того как собраны отдельные части установки, их закрепляют в лапках штатива. Установку всегда собирают, начиная с ее предполагаемого «верха» или с основного блока. Например, при сборке установки для простой перегонки следует вначале укрепить на штативе колбу Вюрца, затем к ней присоединить нисходящий холодильник, потом аллонж и, наконец, подвести под него приемник. Вся установка должна быть собрана в одной плоскости или по одной линии (за исключением некоторых случаев), без перекосов или напряжения стеклянных частей прибора. Это особенно важно при работе со стандартными шлифами, когда они должны присоединяться друг к другу без особых усилий со

стороны экспериментатора. В то же время нужно следить, чтобы при соединении отдельных частей прибора выполнялись условия герметичности. Если стеклянные части установки достаточно тяжелые (например, колба с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, термометром и т. д.), то крепить их к штативу следует несколькими лапками. При этом дефлегматоры, мешалки, обратные холодильники крепят строго вертикально, а нисходящие холодильники - наклонно, чтобы жидкость стекала в приемник, не попадая на пробки. Если установка предназначена для работы при атмосферном давлении, то необходимо, чтобы она свободно сообщалась с атмосферой во избежание повышения давления в системе. Для защиты реагирующих веществ от действия влаги воздуха (если это нужно) используют хлоркальциевые трубки.

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Цель работы:

- изучение методов очистки твердых и жидких систем;
- приобретение навыков практической работы по разделению различных смесей.

Теоретическая часть

ФИЛЬТРОВАНИЕ

В простейшем случае для отделения твердых частиц от жидкости можно слить (декантировать) жидкость с осадка. Однако при этом невозможно полностью отделить жидкость, и для получения чистого осадка следует использовать фильтрование или центрифугирование.

При отделении нерастворимых примесей от маточного раствора суспензию пропускают через коническую воронку с вложенным в нее смоченным бумажным фильтром, который не должен выступать за края воронки. Уровень жидкости при фильтровании должен быть ниже краев фильтра. Бумажные фильтры бывают двух видов: простые и складчатые. Складчатые фильтры применяют чаще, так как они имеют большую фильтрующую поверхность, что намного ускоряет процесс фильтрования. *Простой фильтр* представляет собой круглый бумажный фильтр, сложенный вчетверо. *Складчатый фильтр* имеет более сложную форму. Для его

изготовления круглый фильтр складывают вчетверо, как и в случае простого, а затем делают сгибы «гармошкой» (рис. 10).

Часто для отделения осадка от фильтрата используют фильтрацию с отсасыванием – *фильтрация при уменьшенном давлении*. Основными приборами в данном случае служат фарфоровая воронка Бюхнера и толстостенная колба Бунзена, которую соединяют с водоструйным насосом через предохранительную склянку Вульфа (рис. 11). На дно воронки Бюхнера кладут круглый бумажный фильтр, диаметр которого должен быть немного меньше диаметра дна воронки. Для плотного прилегания фильтра к воронке его смачивают водой или растворителем, присасывают ко дну, создав в колбе Бунзена пониженное давление, а затем пропускают разделяемую смесь. Водоструйный насос создает в системе необходимое разрежение порядка 8–15 мм рт. ст. (1–2 кПа). Предохранительная склянка Вульфа необходима для того, чтобы вода из водоструйного насоса случайно не попала в колбу Бунзена. После окончания фильтрации осадок промывают растворителем или водой и отжимают на фильтре при помощи плоской широкой стеклянной пробки.

При фильтрации в присутствии сильных щелочей, кислот, ангидридов и окислителей, которые разрушают обычную фильтровальную бумагу, применяют пористые стеклянные фильтры с различным диаметром пор.

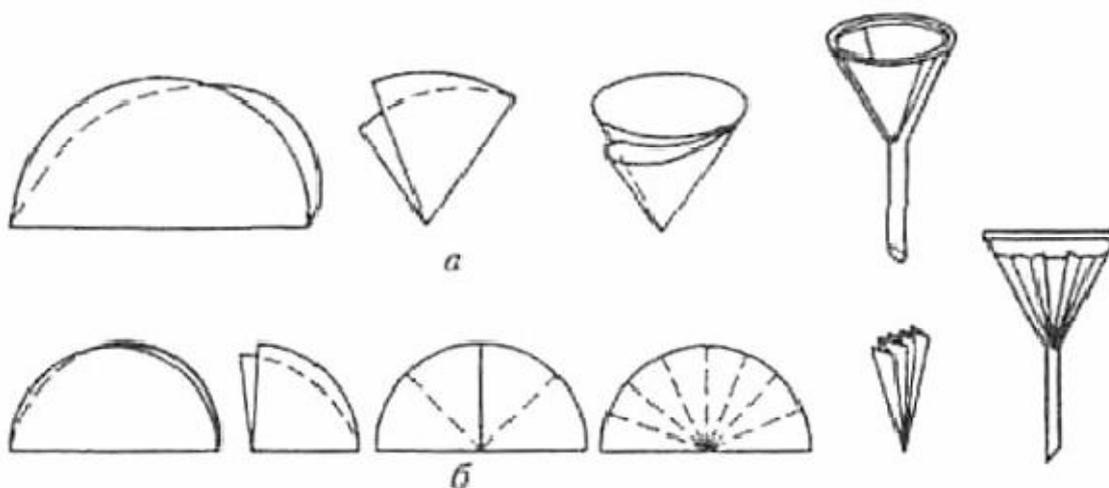


Рис. 10. Последовательные действия при изготовлении простого (а) и складчатого (б) фильтров

Когда необходимо без потерь отделить малые количества осадка или если последний забивает поры фильтра, вместо фильтрации применяют центрифугирование. Суспензию помещают в центрифужные стаканы, уравнивают их по массе и помещают в седиментационные центрифуги

со скоростью вращения 2000–3000 об/мин. После центрифугирования надосадочную жидкость сливают, осадок взмучивают с небольшим объемом растворителя и повторно центрифугируют. После окончания процесса растворитель отбрасывают, его остатки удаляют кусочками фильтровальной бумаги, а осадок подсушивают на воздухе.

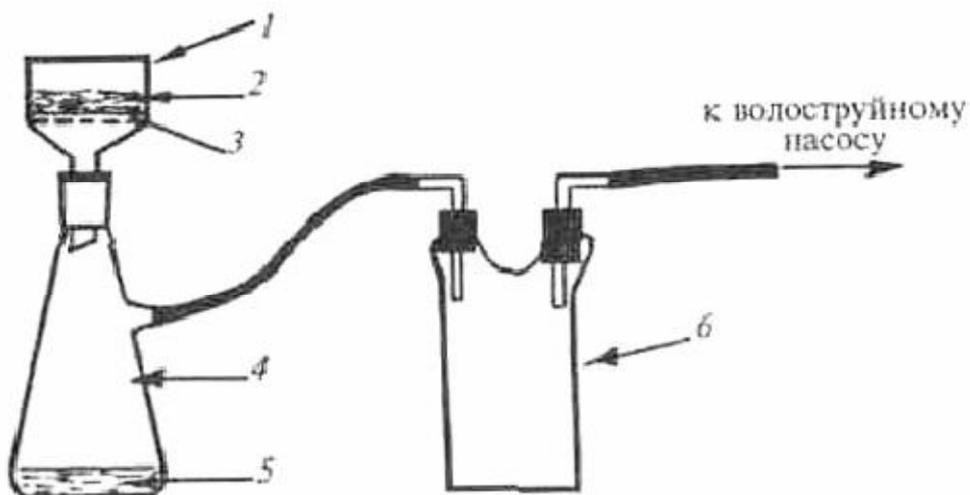


Рис. 11. Схема прибора для фильтрации при уменьшенном давлении: 1 – воронка Бюхнера; 2 – осадок; 3 – бумажный фильтр; 4 – колба Бунзена; 5 – фильтрат; 6 – склянка Вульфа

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизация – процесс образования и роста кристаллов из раствора, расплава или газовой среды. Это один из важнейших методов очистки веществ от различных загрязнений, его также часто применяют для разделения смеси твердых веществ. Для кристаллизации готовят при нагревании насыщенный раствор вещества. Горячий раствор отфильтровывают от нерастворимых примесей на воронке для горячего фильтрования, а затем медленно охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от растворителя, промывают и высушивают.

При кристаллизации необходимо выполнение следующих условий:

- 1) растворимость вещества должна сильно зависеть от температуры (вещество должно хорошо растворяться при нагревании и значительно хуже – при охлаждении);
- 2) растворимость очищаемого вещества в данном растворителе должна резко отличаться от растворимости примесей;
- 3) растворитель не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом;

4) кристаллизацию желательно проводить в небольшом объеме растворителя, иначе очищаемое вещество не будет полностью выделяться при охлаждении.

Смешивая в пробирках небольшое количество пробы с различными растворителями, опытным путем подбирают такой растворитель, который отвечает необходимым требованиям. При этом обычно пользуются старым правилом – «подобное растворяется в подобном», т. е. соединение хорошо растворимо в растворителях, которые химически и структурно подобны ему. Температура кипения растворителя должна быть ниже температуры плавления вещества на 10–15 °С, иначе вещество после охлаждения будет выделяться в виде масла.

Если очищаемое вещество при нагревании хорошо растворимо в каком-либо растворителе, но не кристаллизуется из него при охлаждении, а в другом не растворяется, то его кристаллизуют из смеси этих растворителей. При этом часто используют следующие смеси: этанол – вода, ледяная уксусная кислота – вода, этанол – эфир, ацетон – вода, хлороформ – петролейный эфир, ацетон – петролейный эфир, этанол – бензол, бензол – петролейный эфир и др. В таких случаях вещество растворяют в небольшом объеме первого растворителя при нагревании, а затем к горячему раствору небольшими порциями добавляют второй растворитель до слабого помутнения. Смесь опять нагревают до исчезновения помутнения и оставляют охлаждаться на воздухе, а потом в охладительной смеси. Выпавшее чистое вещество отфильтровывают и сушат.

Методика кристаллизации. Твердое вещество переносят в коническую или круглодонную колбу и добавляют столько растворителя, чтобы его хватило для полного смачивания вещества, но не достаточное для его растворения при кипении. В колбу вносят несколько кипятильников и подсоединяют обратный водяной холодильник. Колба и холодильник должны иметь хорошо подогнанные шлифы (рис. 12). Прибор устанавливают на водяную баню, если растворители имеют температуру кипения до 80 °С, или на электрическую плитку с закрытой спиралью в случае высококипящих растворителей. Смесь нагревают до равномерного кипения. Через обратный водяной холодильник небольшими порциями добавляют растворитель до полного растворения вещества. Не следует забывать, что при кристаллизации используют минимальный объем растворителя. Если смесь загрязнена смолистыми и окрашенными примесями, то для их удаления применяют активированный уголь в количестве 3–5% от массы вещества.

Необходимо помнить, что нельзя добавлять адсорбент к нагретому раствору, т. к. это вызывает бурное вскипание жидкости и может привести к ее выбросу. Смесь с адсорбентом кипятят 10–60 мин. до полного обесцвечивания и сразу же фильтруют на воронке для горячего фильтрования. Если раствор не обесцветился, процедуру повторяют еще раз. Сосуд с фильтратом закрывают и ставят в холодильник или охлаждающую смесь.

При образовании пересыщенных растворов для формирования центров кристаллизации добавляют несколько кристалликов очищенного вещества в качестве затравки. Кристаллизацию также легко вызвать трением стеклянной палочкой о стенку сосуда при сильном охлаждении смеси.

ПЕРЕГОНКА

Перегонка – это процесс разделения смеси жидкостей на компоненты, основанный на разнице температур их кипения. Этот метод заключается в нагревании жидкости до кипения с последующей конденсацией паров в холодильнике. При разгонке смеси жидкостей парообразная фаза, образующаяся над жидкостью, содержит большее количество низкокипящих компонентов, чем жидкая фаза, поэтому при конденсации пара в приемнике получают жидкость, обогащенную низкокипящей фракцией. Смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости (эти вещества кипят при одной температуре), называются нераздельнокипящими или *азеотропными*.

По условиям проведения работы различают *три способа перегонки жидкостей*: 1) при атмосферном давлении (простая фракционная перегонка); 2) при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме); 3) с водяным паром.

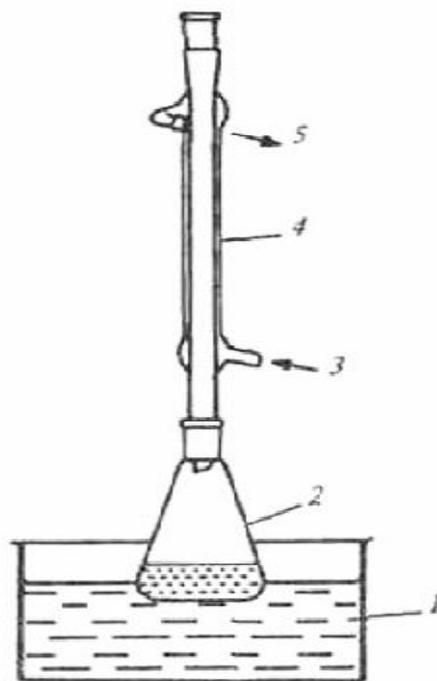


Рис. 12. Прибор для кристаллизации: 1 – водяная баня; 2 – коническая колба; 3 – ввод воды; 4 – обратный водяной холодильник; 5 – вывод воды

Простая перегонка при атмосферном давлении применяется при разделении жидкостей, сильно отличающихся друг от друга по температуре кипения (разница температур кипения должна достигать 80–100 °С). При этом виде перегонки дистиллят собирают в один приемник. Простейший прибор для перегонки показан на рис. 13.

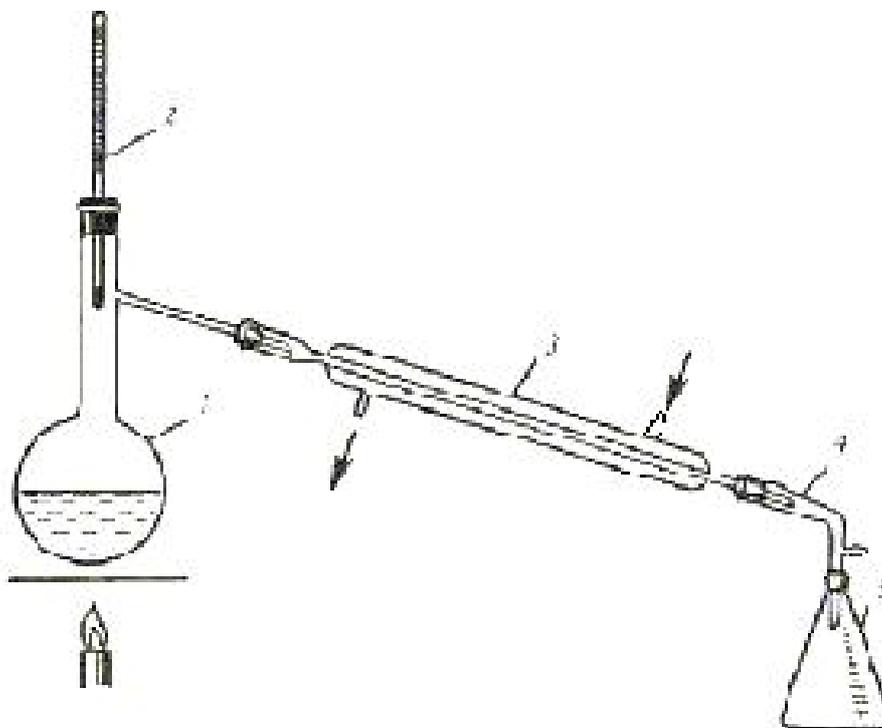


Рис. 13. Прибор для простой перегонки: 1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – нисходящий холодильник Либиха; 4 – аллонж; 5 – приемная колба

Размеры колбы Вюрца должны быть такими, чтобы перегоняемая жидкость заполняла не более $\frac{2}{3}$ ее объема. При соединении перегонной колбы с холодильником необходимо, чтобы конец ее газоотводной трубки выходил из пробки в холодильник на 2–3 см. Шарик термометра должен быть опущен на 0,5 см ниже отверстия газоотводной трубки. Для равномерного кипения смеси в колбу Вюрца помещают кипятивники (кусочки битого фарфора или стеклянные капилляры, запаянные с одного конца). Если температура кипения перегоняемой жидкости менее 120–150 °С, применяют проточное водяное охлаждение. Если перегоняемая жидкость имеет более высокую температуру кипения, можно использовать непроточную воду (холодильник заполняется водой, а затем перекрывается ее подача) или воздушный холодильник. Перегонную колбу в зависимости от температуры кипения перегоняемого вещества можно нагревать на водяной, масляной, песчаной или воздушной бане. Скорость перегонки регулируют

изменением температуры нагревания бани, причем скорость поступления дистиллята в приемную колбу не должна превышать 1–2 капель в секунду. Для обеспечения необходимой скорости перегонки температура в бане должна быть на ~ 30 °С выше температуры перегонки. Пока отгоняется первый компонент смеси, температура перегонки остается постоянной. Резкое повышение температуры свидетельствует о том, что началась перегонка следующего, более высокотемпературного компонента.

Фракционной (дробной) перегонкой разделяют смеси жидкостей, которые отличаются температурой кипения на 50–80 °С и не образуют азеотропные смеси. Перегонку осуществляют в приборе (рис. 14), в состав которого входит дефлегматор.

В дефлегматоре часть паров конденсируется вследствие охлаждения воздухом. Конденсирующиеся пары, обогащенные высококипящими компонентами смеси, стекают в перегонную колбу. Пары, проходящие через дефлегматор, обогащены летучими фракциями смеси, которые конденсируются в холодильнике и стекают в приемную колбу.

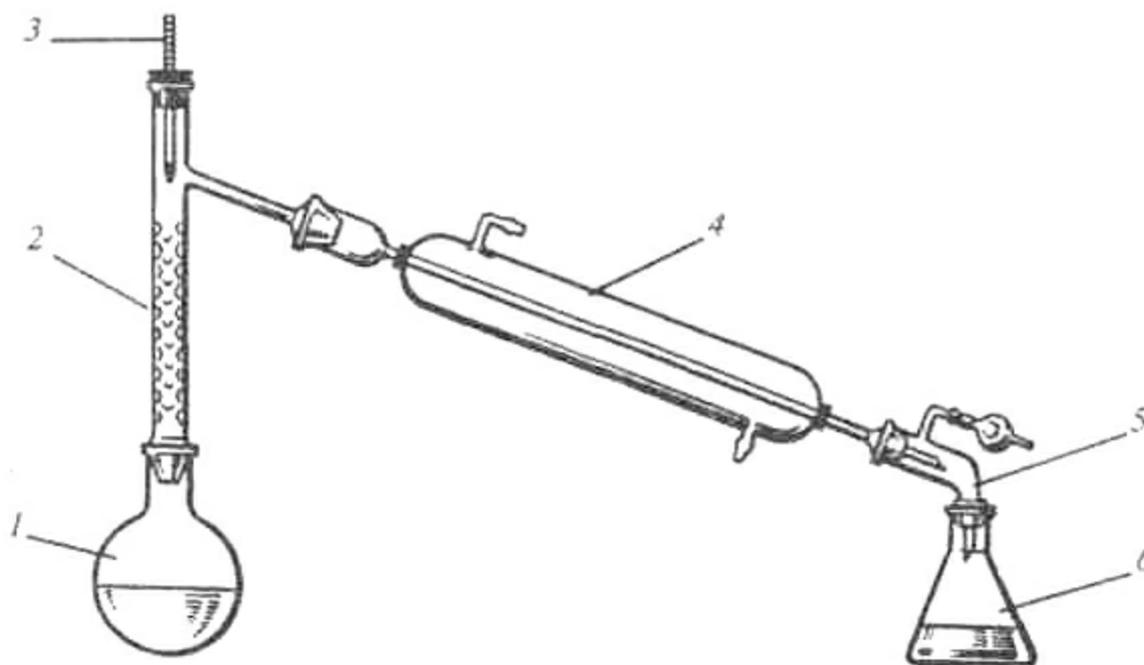


Рис. 14. Прибор для фракционной перегонки: 1 – перегонная колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – аллонж; 6 – приемная колба

Некоторые органические вещества нельзя перегонять при атмосферном давлении, т. к. они частично или полностью разлагаются при температуре кипения. Для очистки таких соединений используют **перегонку при**

пониженном давлении (вакуумную перегонку), поскольку уменьшение атмосферного давления понижает температуру кипения жидкости. Приблизительные расчеты показывают, что снижение давления на 1,3 кПа вызывает понижение температуры кипения на 0,5 °С по сравнению с температурой кипения при нормальном давлении. Установка для перегонки при пониженном давлении изображена на рис. 6.

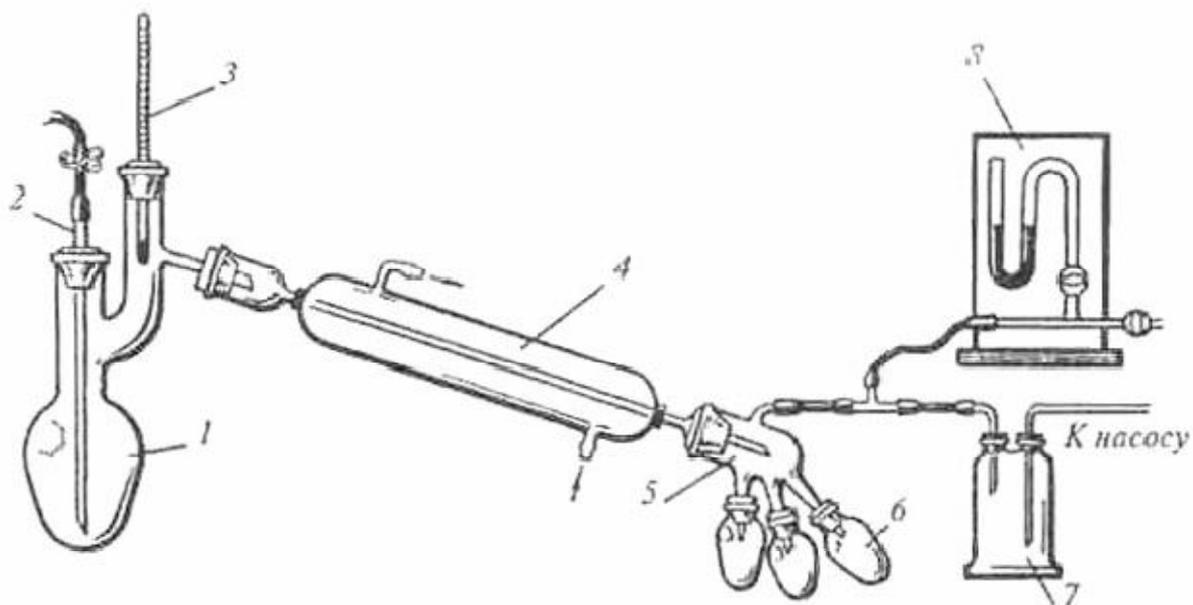


Рис. 15. Прибор для перегонки при пониженном давлении: 1 – колба Кляйзена или круглодонная колба с насадкой Кляйзена; 2 – капилляр, соединенный с резиновым шлангом с зажимом; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – аллонж; 6 – приемная колба; 7 – предохранительная склянка; 8 – манометр

В верхнюю часть колбы Кляйзена вставляют капилляр с резиновым шлангом и зажимом. Когда система находится под вакуумом, через капилляр пропускают воздух. При этом образуется поток очень мелких пузырьков, который соответствует спокойному кипению жидкости («кипятильники» под вакуумом не работают). Скорость пропускания пузырьков воздуха регулируют зажимом. Колбу Кляйзена соединяют с холодильником Либиха. Аллонж имеет отвод для соединения системы с манометром и через предохранительную склянку с водоструйным или масляным вакуумным насосом. Если необходимо собрать несколько фракций, то применяют специальные более сложные аллонжи-«пауки», которые позволяют присоединить одновременно несколько приемных колб. Не сбрасывая вакуум, поворотом «паука» можно сменить приемную колбу. Перегонную

колбу Кляйзена нагревают на бане. Категорически запрещается нагревать такую колбу на асбестовой сетке или открытом пламени, т. к. это может привести к местному перегреву и разрушению колбы. При работе под вакуумом следует соблюдать ряд правил техники безопасности. Колбу Кляйзена заполняют после того, как прибор проверен на герметичность. Нагревание жидкости начинают после достижения необходимого вакуума. Перегонку проводят в защитных очках. Во избежание взрыва нельзя перегонять вещество досуха. После окончания перегонки систему следует охладить, а затем медленно впустить воздух.

Перегонку с водяным паром используют при очистке веществ, загрязненных большим количеством смолистых примесей, а также для соединений, которые кипят при высокой температуре и поэтому не исключена возможность их разложения. Эти вещества должны быть мало растворимы в воде, и обладать значительной упругостью пара при температуре кипения воды. Таким методом можно перегнать высококипящий компонент, как жидкий, так и твердый, при атмосферном давлении и температуре около 100 °С. Перегонкой с водяным паром разделяют смеси веществ, из которых только одно способно отгоняться с паром. Прибор для перегонки с водяным паром изображен на рис. 16. Парообразователь заполняют водой и соединяют его через тройник с перегонной колбой, содержащей перегоняемую смесь, в которую погружают пароотводящую трубку. Через стеклянную трубку перегонная колба соединяется с холодильником. При помощи газовой горелки или электрической плитки нагревают парообразователь и одновременно с ним через асбестовую сетку подогревают и перегонную колбу. Как только начнется выделение пара в систему, закрывают зажим, надетый на резиновую трубку тройника.

Благодаря этому пар быстро поступает в перегонную колбу через пароотводящую трубку, а затем вместе с отгоняемым веществом – в холодильник. Спустя некоторое время в приемной колбе скапливается эмульсия. Перегонку ведут до тех пор, пока проба дистиллята при охлаждении будет разделяться на две фазы. Когда начнет отгоняться чистая вода, перегонку заканчивают, открыв зажим на тройнике и прекратив нагревание парообразователя. Дистиллят разделяют в делительной воронке. Жидкое органическое вещество высушивают при помощи прокаленного осушителя в соответствии с его химической природой, а твердое вещество – между листами фильтровальной бумаги или в вакуум-эксикаторе.

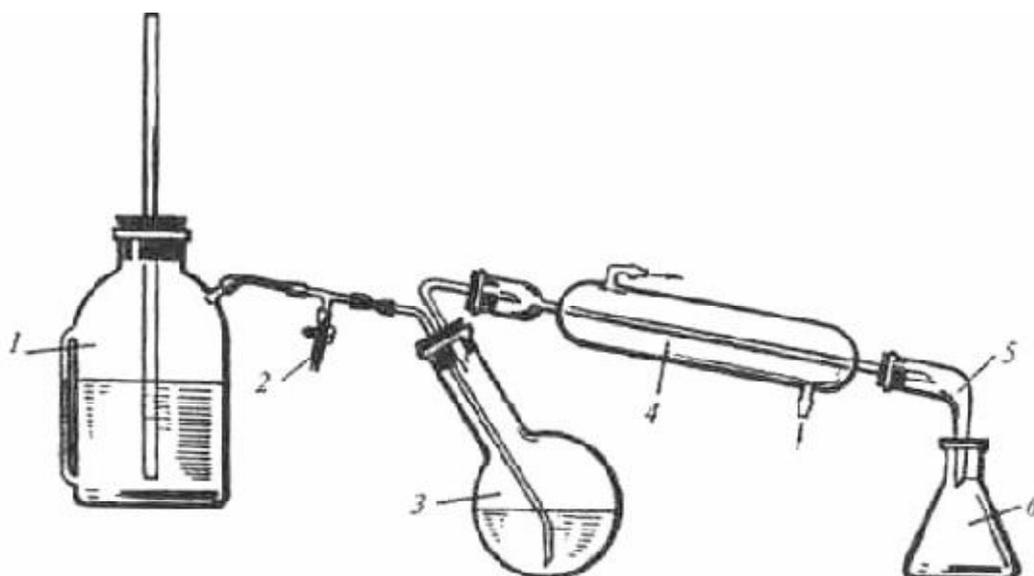


Рис. 16. Прибор для перегонки с водяным паром: 1 – парообразователь; 2 – тройник с зажимом; 3 – перегонная колба; 4 – холодильник; 5 – аллонж; 6 – приемная колба

Экспериментальная часть

ОПЫТ 1. Кристаллизация бензойной кислоты

Небольшое количество (около 1 г) загрязненной бензойной кислоты растворяют в 30–50 мл кипящей воды в открытой колбе или химическом стакане. Полученный горячий раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр, помещенный в стеклянную воронку. Собранный в стакан или коническую колбу фильтрат охлаждают ледяной водой при перемешивании. Выделяются белые кристаллы бензойной кислоты. Через 30 мин. осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с использованием водоструйного насоса и сушат при 60 °С ($T_{пл} = 122^{\circ}\text{C}$).

ОПЫТ 2. Разделение смеси двух жидкостей методом простой перегонки

Заполнить коническую колбу не более чем на 2/3 раствором бинарной смеси: этиловый спирт – вода (бутиловый спирт – вода). Проверить правильность показаний термометра по температурам кипения воды и таяния льда. Собрать установку по перегонке (рис. 4). В качестве приемника используется мерные колбы на 50 мл. Верхний обрез ртутного шарика термометра должен быть на 0,5 см ниже отводной трубки колбы Вюрца. Кипятильники должны быть достаточно длинными стеклянными капиллярами, запаянными сверху.

Когда начнется отгонка жидкости (Внимание! При перегонке легкокипящих и легковоспламеняющихся жидкостей следует соблюдать правила предосторожности), а температура установится постоянной, нужно записать температуру кипения. Нормальная скорость перегонки – одна капля за две секунды.

В ходе разгонки выделяют три фракции: от начала перегонки до момента, когда температура кипения начнет быстро повышаться (быстрое повышение означает подъем температуры на 5–7 °С в течение 10–20 с). Вторая фракция (промежуточная) собирается во время быстрого повышения температуры отходящих паров; третья фракция – с момента быстрого роста температуры до конца перегонки. Насухо перегонять вещество из колбы не рекомендуется. После завершения разгонки измеряют объемы всех трех фракций.

Контрольные вопросы и упражнения.

1. Перечислите основные методы выделения, очистки и контроля степени чистоты органических соединений?
2. Какие виды бань необходимо использовать для: а) получения температуры не выше 100 °С; б) получения температуры от 100 до 200 °С.
3. Перечислить виды охлаждающих смесей. Какие соли используются для их приготовления?
4. Какие этапы включает в себя процесс перекристаллизации?
5. Дать определение процессам декантации, фильтрования, центрифугирования.
6. Предложить способ разделения твердой смеси, состоящей из песка, хлорида натрия, бензойной кислоты?
7. Расположить в порядке возрастания температур кипения следующие соединения:

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: определить качественный состав органического вещества.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы: неизвестное органическое вещество; оксид меди (II); безводный сульфат меди (II); известковая (или баритовая) вода; металлический натрий; 10%-ный раствор нитрата свинца; 2 н раствор

гидроксида натрия; 0,5 н раствор нитропруссид натрия ($Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$); сульфат железа (II); 1%-ный раствор хлорида (или сульфата) железа (III); концентрированная азотная кислота; 0,2 н раствор нитрата серебра; хлороформ; 1%-ный раствор перманганата калия; соляная кислота (1:3).

Оборудование: часовое стекло, пробирки, пробиркодержатель, газоотводная трубка с пробкой, кусочек ваты, спиртовка, стеклянная лопатка, скальпель, фильтровальная бумага, стеклянная воронка, фарфоровая ступка, пестик, медная проволока.

ОПЫТ 1. Определение углерода и водорода

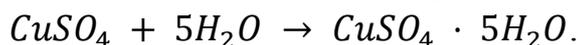
Две стеклянные лопатки испытуемого твердого вещества хорошо перемешали с четырьмя лопатками порошка оксида меди (II) на часовом стекле и поместили в сухую пробирку. В пробирку поместили кусочек ваты и насыпали на нее немного безводного сульфата меди (II). Закрыли пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опустили в пробирку с известковой водой. Смесь нагревали, держа пробирку горизонтально в пробиркодержателе.

Наблюдения.

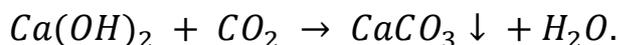
На стенках пробирки образуются капельки воды и слой восстановленной меди (красный налет):



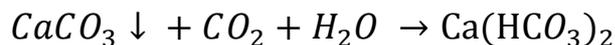
Наличие воды также подтверждается образованием через 3 мин кристаллогидрата голубого цвета – пентагидрата сульфата меди:



При пропускании продуктов окисления через известковую воду происходит помутнение (через 15 с):



При дальнейшем пропускании оксида углерода (IV) осадок растворяется:



Вывод. Таким образом, данные наблюдения указывают на присутствие углерода и водорода в выданном веществе.

ОПЫТ 2. Определение азота, серы и галогенов

Опыт проводят в вытяжном шкафу! Несколько кристаллов или капель исследуемого вещества помещают в сухую пробирку, держа ее наклонно, почти горизонтально, и кладут на середину пробирки кусочек

очищенного от корки и высушенного фильтровальной бумагой металлического натрия величиной с четверть горошины.

Держа пробирку в пробиркодержателе, сначала нагревают натрий до его расплавления, затем поворачивают пробирку вертикально, чтобы капля горячего натрия скатилась на вещество (*Осторожно, вспышка!*).

После чего нагревают смесь до красного каления. Конец горячей пробирки резко опускают в фарфоровую ступку с 3 мл дистиллированной воды, так чтобы она растрескалась и разбилась и ее содержимое перешло в воду (*Осторожно, может быть вспышка или легкий взрыв от не до конца прореагировавшего металлического натрия, поэтому эту операцию следует проводить в вытяжном шкафу с опущенной створкой или же работать в защитных очках или маске!*).

Черные кусочки плава хорошо измельчают пестиком, переливают содержимое ступки в пробирку, нагревают до кипения, отфильтровывают щелочную жидкость от кусочков угля и стекла через маленький складчатый фильтр. Фильтрат делят на три части для дальнейшего определения серы, азота и галогенов. Жидкость при этом должна быть бесцветной, желтая или коричневая ее окраска указывает на неполноту разрушения исходного вещества. В этом случае опыт надо повторять с новой порцией вещества.

Вопросы и задания

Какие продукты могут получиться при сплавлении органического вещества с металлическим натрием? Составьте схему реакции.

ОПЫТ 3. Пробы на серу

а) К 1 мл раствора нитрата свинца приливают раствор гидроксида натрия по каплям до растворения первоначально образующегося гидроксида свинца и затем добавляют несколько капель из первой части фильтрата (щелочной жидкости, полученной в первом опыте). Появление темно-коричневой окраски или образование черного осадка, ускоряющееся при нагревании, указывает на то, что исследуемое вещество содержало серу.

б) Для подтверждения вывода, сделанного после первой части опыта, проводят реакцию с нитропруссидом натрия. Для этого к 1 мл фильтрата добавляют 1–2 капли раствора нитропрусида натрия. При наличии иона S^{2-} смесь сразу или постепенно приобретает ярко-фиолетовую окраску.

Вопросы и задания

1. О чем свидетельствует выпадение осадка (какого?) при взаимодействии с нитратом свинца? Напишите ионное уравнение реакции.

2. Что показывает реакция с нитропруссидом натрия?

ОПЫТ 4. Проба на азот

Ко второй части фильтрата добавляют маленький кристаллик сульфата железа (II), кипятят смесь в течение 1–2 мин. Вносят каплю раствора $FeCl_3$, охлаждают, дают постоять 3–5 минут и подкисляют разбавленной соляной кислотой (5–6 капель). Образование синего осадка “берлинской лазури” указывает, что исходное вещество содержит азот. Если азота мало, то раствор после подкисления окрашивается в зеленый цвет, а синий осадок выделяется лишь спустя некоторое время.

Вопросы и задания

При положительной пробе на азот напишите ионное уравнение реакции образования “берлинской лазури”.

ОПЫТ 5. Проба на галогены

Третью часть фильтрата подкисляют концентрированной азотной кислотой. В случае наличия серы или азота этот кислый раствор кипятят в течение нескольких минут в вытяжном шкафу для окисления и удаления сероводорода и синильной кислоты, которые мешают последующей реакции. Остывший раствор делят на две части.

К одной части добавляют несколько капель раствора нитрата серебра. Образование тяжелого хлопьевидного осадка указывает на присутствие галогена. Хлорид серебра – белый (затем темнеющий на свету), бромид – желтоватый, а иодид – желтый осадок.

Для уточнения, присутствуют ли ионы брома или йода, к оставшейся части кислого раствора добавляют 1 мл хлороформа (или бензола) и затем при встряхивании 2–3 капли раствора перманганата калия. Когда смесь отстоится, отмечают окраску органического слоя. Фиолетовая окраска указывает на присутствие йода, оранжевая или желтая – брома. Однако избыток перманганата калия может обусловить фиолетовую окраску водного слоя, что не следует принимать за положительную реакцию на присутствие йода.

Вопросы и задания

Напишите ионное уравнение реакции образования галогенида серебра.

ОПЫТ 6. Проба Бейльштейна на галогены

Медную проволоку диаметром 1–2 мм с петлей на конце прокаливают в бесцветной части пламени спиртовки до прекращения окрашивания пламени. По охлаждении проволоки петлю опускают в раствор или набирают несколько крупинок исследуемого вещества и вносят в пламя спиртовки. В

присутствии галогенов появляется окраска пламени вследствие образования летучих галогенидов меди.

Для очистки проволоку смачивают соляной кислотой и снова прокаливают. Следует сделать контрольный опыт, опуская проволоку в заведомо не содержащую галоген жидкость (дистиллированная вода, спирт).

Вопросы и задания

1. Почему при прокаливании медная проволока темнеет?
2. О присутствии какого элемента свидетельствует окраска пламени (какая?)
3. Опишите наблюдения.
4. Как проверить прибор на герметичность?
5. Во что превращается оксид меди (II) и какие наблюдения это подтверждают? Напишите уравнение реакции. Почему для окисления веществ, содержащих углерод и водород, в качестве окислителя используется CuO , а не оксид другого металла?
6. Почему изменяется цвет сульфата меди? О содержании какого элемента в исследуемом веществе это свидетельствует? Напишите уравнение реакции.
7. Что происходит с известковой (или баритовой) водой? Наличие какого элемента в исследуемом веществе это доказывает? Почему при продолжительном пропускании оксида углерода (IV) через известковую воду образовавшийся осадок растворяется? Напишите уравнения реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ТСХ)

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

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

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

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

- восходящую тонкослойную хроматографию
- нисходящую тонкослойную хроматографию
- горизонтальную тонкослойную хроматографию
- радиальную тонкослойную хроматографию.

Восходящая тонкослойная хроматография

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

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

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

Нисходящая тонкослойная хроматография

Этот метод хроматографии основан на том, что фронт хроматографической системы опускается по пластинке в основном под

действием сил тяжести, т.е. фронт подвижной фазы движется сверху вниз. Для этого метода в верхней части хроматографической камеры крепится кювета с хроматографической системой из которой с помощью фитиля на хроматографическую пластинку поступает растворитель, который стекает и происходит хроматографирование исследуемого образца.

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

Горизонтальная тонкослойная хроматография

Этот метод наиболее сложен в аппаратном оформлении но наиболее удобен. Так, в хроматографической камере пластинка размещается горизонтально и подача системы происходит на один край пластинки с помощью фитиля. Фронт растворителя движется в противоположную сторону.

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

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

Радиальная тонкослойная хроматография

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

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

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

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

Горизонтальная тонкослойная хроматография

Этот метод наиболее сложен в аппаратном оформлении но наиболее удобен. Так, в хроматографической камере пластинка размещается горизонтально и подача системы происходит на один край пластинки с помощью фитиля. Фронт растворителя движется в противоположную сторону.

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

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

Радиальная тонкослойная хроматография

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

Распределение компонентов смеси происходит между водой, поглощенной носителем (**Носитель** – адсорбент, например окись алюминия, крахмал, целлюлоза, и вода образуют *неподвижную фазу*.) и перемещающимся через эту неподвижную фазу растворителем (*подвижная фаза*). При этом действует закон Нернста. Компонент смеси, который легче растворяется в воде, перемещается медленнее, чем тот, который легче растворим в подвижной фазе.

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

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

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

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

Иногда используют фактор R_S :

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

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

Значение R_f определяется тремя основными факторами.

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

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

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

ВТОРОЙ ФАКТОР - свойства самого сорбента, которые определяются не только химической природой вещества, но и микроструктурой его

активной поверхности. В качестве сорбентов чаще всего используются оксид алюминия, силикагель, гипс с размером гранул 5-50 мкм.

Оксид алюминия обладает удельной поверхностью 100- 200 м²/г, имеет несколько адсорбционных центров. Одни из них избирательно сорбируют кислоты, другие - основания. При этом для кислот с $pK_a < 5$ и оснований с $pK_a < 9$ характерна хемосорбция. Оксид алюминия эффективен также для разделения ациклических углеводородов с различным числом двойных и тройных связей.

Силикагель ($SiO_2 \times H_2O$), обладает значительно большей сорбционной емкостью, чем оксид алюминия. В ТСХ применяются крупнопористые марки силикагеля с размером пор 10-20 нм и удельной поверхностью 50-500 м²/г. Силикагель химически инертен к большинству активных органических соединений, однако благодаря кислым свойствам (рН 3-5) достаточно прочно сорбирует основания с $pK_a > 9$.

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

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

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

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

Элюотропный ряд для неполярных адсорбентов:

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

Элюент выбирают таким образом, чтобы значение R_f исследуемых веществ находилось в пределах 0,2-0,85. При этом приходится учитывать не

только свойства элюента, но и свойства сорбента, а также природу подвергаемых исследованию соединений. Например, если вещество обладает слабым сродством к сорбенту (алканы, галогенопроизводные, простые эфиры), то используют слой с возможно большей активностью и применяют растворители с минимальной элюирующей способностью. При хроматографировании аминов, спиртов, фенолов, карбоновых кислот применяют слабоактивные сорбенты и высокоактивные элюенты.

Преимуществами тонкослойной хроматографии по сравнению с другими методами хроматографии являются:

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

ТЕХНИКА РАБОТЫ

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

Пластинки с закрепленным слоем сорбента более удобны в обращении. В качестве фиксатора сорбента к стеклу (или иной основе) применяют обычно гипс. Приготовленную кашицу сорбента в воде с добавкой около 10% гипса наносят на пластинку и оставляют на горизонтальной поверхности до высыхания. С помощью специальных приборов можно наносить слой заданной толщины. Пластинку активируют путем нагревания при 110-1500С в сушильном шкафу.

Существуют готовые пластинки с закрепленным слоем, например пластинки «Sorbfil», «Silufol» и др.

На рис. 17 показано, как обозначают *стартовую линию* на краях пластинки (подумайте, почему ее не следует проводить через всю пластинку?), *четыре стартовых точки* и линию, на которой заканчивают пробег растворителя (*линия финиша*). Стартовые точки должны находиться на расстоянии 6-8 мм от края пластинки и от друг друга.

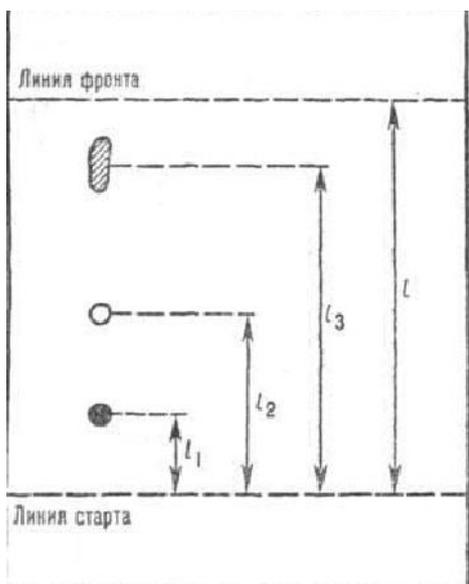


Рис. 17. Хроматограмма, полученная при разделении смеси трех компонентов методом тонкослойной хроматографии

Нанесение пробы – важный этап, обеспечивающий качество хроматограммы. С помощью микропипетки или капилляра на стартовые точки наносят по одной капле 1-3%-ного раствора исследуемых веществ. Диаметр пятен при нанесении не должен быть больше 0,5-0,7 см, так как важными факторами являются количество наносимого вещества и компактность пятна наносимого раствора. В случае слишком большого количества образца адсорбционной емкости сорбента может оказаться недостаточно. И вещество, которое не может полностью сорбироваться, будет просто растворяться в элюенте, а не десорбироваться в процессе хроматографирования. В этом случае, как и при нанесении раствора в виде большого пятна, получаются слишком вытянутые пятна, а вещества с близкой хроматографической подвижностью могут слиться в одно вытянутое пятно. Минимальное количество нанесенного образца лимитируется порогом чувствительности метода обнаружения пятна на пластинке. Обычно для анализа достаточно 0,1-20 мкг вещества.

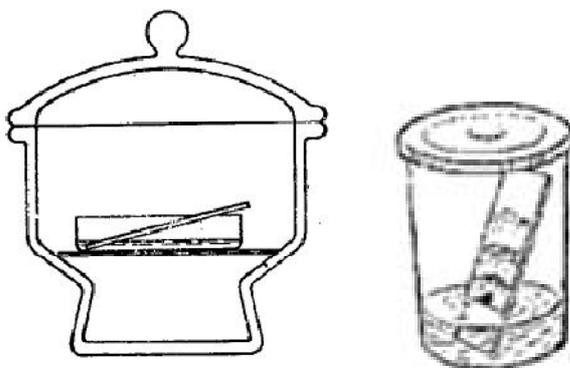


Рис. 18. а) Эксикатор, оборудованный для тонкослойной хроматографии; б) использование стакана и чашки Петри для тонкослойной хроматографии

Разделение веществ осуществляют в хроматографических камерах. Пластинку с нанесенными образцами высушивают и помещают в камеру (рис. 18), на дно которой слоем в 1 см налит растворитель. Пластинку с закрепленным слоем можно располагать под любым углом наклона, а с незакрепленным слоем - под небольшим углом ($15 - 20^\circ$). При помещении пластинки в камеру нанесенные пробы не должны оказаться ниже уровня жидкости.

Под действием капиллярных сил растворитель поднимается по слою и увлекает с собой компоненты нанесенной смеси - каждый с характерной для него скоростью. Для наилучшего проведения хроматографирования в стаканчике, используемом в качестве камеры, несколько раз взбалтывают растворитель, чтобы создать насыщенную парами растворителя атмосферу. После того, как фронт растворителя доходит до конечной линии, пластинку вынимают и сушат на воздухе или в сушильном шкафу.

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

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

Некоторые вещества, например углеводы, обугливаются при нагревании до $250 - 300^\circ\text{C}$, что так же может быть использовано при их обнаружении.

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

вещества и свидетеля получены при хроматографировании в нескольких различных растворителях.

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

Изучение влияния растворителей на величину R_f .

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

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

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

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

Вопросы для контроля:

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

Практическая часть

Опыт 1. Обнаружение аскорбиновой кислоты (витамин С) во фруктовых соках.

Реактивы и оборудование: сок апельсина (лимона, мандарина, рябины, граната и др.), элюент (этанол – гексан 3:1), 1%-ный раствор аскорбиновой кислоты, чашки Петри, стаканы, адсорбент Sorbfil, капилляры.

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

Опыт 2. Обнаружение лимонной кислоты в лимоне.

Реактивы и оборудование: сок лимона, раствор лимонной кислоты, элюент (этанол – гексан 3:1), чашки Петри, стаканы, адсорбент Sorbfil, капилляры.

Аналогично предыдущему опыту на пластинку наносят пробы сока лимона и раствора лимонной кислоты («свидетель»). Выполняют хроматографирование и обнаружение аналогично опыту 1. Определяют значение R_f лимонной кислоты.

Опыт 3. Обнаружение кофеина в чае и кофе.

Реактивы и оборудование: растворы чая, кофе и кофеина, элюент этанол, чашки Петри, стаканы, адсорбент Sorbfil, капилляры.

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

Опыт 4. Выделение кофеина и качественная реакция на него.

Реактивы и оборудование: сухой чай, 30%-ный водный раствор пероксида водорода, концентрированный раствор аммиака, 10%-ный раствор соляной

кислоты, фарфоровая чашка, воронка, вата, асбестовая сетка, сухое горючее, предметное стекло.

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

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

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

Вопросы коллоквиума:

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

Опыт 5. Колоночная хроматография

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

Простейшая колонка представляет собой стеклянную трубку с оттянутым концом (верхний конец трубки может быть снабжен шлифом): можно использовать также аналитическую бюретку (рис. 19). Оптимальное отношение высоты колонки к ее диаметру составляет 10-15:1. Для

колоночной хроматографии используют сорбенты с размером частиц 40-400 мкм. Соотношение количества разделяемой смеси и сорбента должно составлять примерно 1:50-100. Подбор растворителя для элюирования осуществляют предварительно методом ТСХ на том же сорбенте.

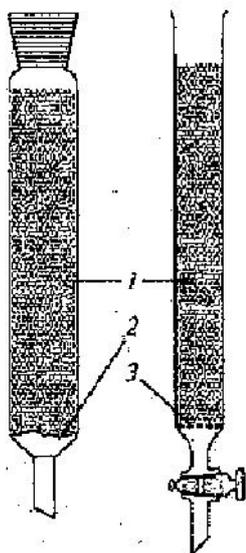


Рис. 19. Хроматографические колонки:

1-сорбент;

2- тампон;

3-фильтр

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

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

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

обработке определенными реагентами или облучая ультрафиолетовым светом. При невозможности проявления весь слой адсорбента делят на несколько равных частей, из каждой экстрагируют вещество и опять хроматографируют. Иногда промывание проводят последовательно рядом растворителей или их смесей с постепенно повышающейся растворяющей способностью или полярностью, тогда разделение происходит более полно.

При применении полярного адсорбента, например, оксида алюминия, растворитель необходимо выбирать в соответствии с так называемым «элюотропным рядом», где они располагаются в порядке возрастания их полярности:

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

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

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

ТЕХНИКА РАБОТЫ

Заполнение колонки сорбентом необходимо проводить тщательно и аккуратно; это - важное условие успешного разделения. Если колонка не снабжена пористым стеклянным фильтром, в сужающуюся часть колонки помещают неплотный тампон из обычной или стеклянной ваты. Заполнение колонки сорбентом осуществляют двумя способами. Тяжелые сорбенты, например оксид алюминия, постепенно всыпают в колонку, заполненную

неполярным растворителем, постукивая по колонке резиновой пробкой.

Легкие сорбенты (силикагель) вносят в виде суспензии в неполярном растворителе. Растворителю дают вытекать из колонки, при этом сорбент уплотняется. Суспензию добавляют до достижения необходимой высоты столбика сорбента. В обоих способах заполнения необходимо следить, чтобы уровень растворителя не оказался ниже слоя сорбента. В противном случае в сорбенте возникнут трещины или воздушные пузыри.

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

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

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

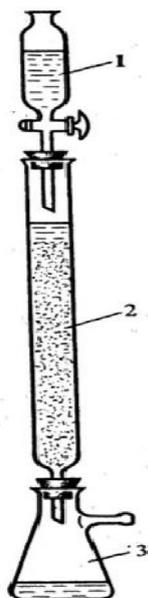


Рис. 20. Лабораторная хроматографическая установка:

- 1-капельная воронка;
- 2-колонка;
- 3-приемник.

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

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

Вопросы для контроля:

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

Практическая часть

Опыт 6. Разделение смеси моно- и полинитрофенолов.

Реактивы и оборудование: смесь моно- и полинитрофенолов, хлористый метилен, безводный сульфат натрия, оксид алюминия, бензол, бюретка вместимостью 50 мл, воронка с оттянутым концом, колба.

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

В качестве хроматографической колонки используют бюретку вместимостью 50 мл, которую заполняют оксидом алюминия и хлористым метиленом. После того как хроматографическая колонка будет заполнена и над верхней частью слоя адсорбента остается около 0,5 мл хлористого метилена, в колонку через воронку с оттянутым концом наливают сконцентрированный раствор смеси нитросоединений и одновременно открывают кран бюретки. Колбу, в которой находился сконцентрированный раствор нитросоединений, ополаскивают 1-2 мл хлористого метилена и полученный раствор вливают в хроматографическую колонку. После того как раствор впитается в слой сорбента, в колонку подают элюент – хлористый метилен. Вначале наблюдают размывание окрашенной зоны, а затем ее разделение на отдельные зоны чистых компонентов. После появления первых желтых капель элюата начинают отбирать фракции. Основные фракции элюата, соответствующие зонам чистых компонентов,

отбирают отдельно от фракций, соответствующих промежуточным зонам.

Всего получают четыре основные фракции: первая содержит *o*-нитрофенол; вторая – *n*-нитрофенол; третья – 2,4-динитрофенол; четвертая – 2,4,6-тринитрофенол.

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

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

По аналогичной схеме можно разделять изомерные нитроанилины, полученные при нитровании ацетанилида азотной кислотой в среде уксусной кислоты. Гидролиз ацетильной защиты целесообразно проводить путем кипячения в 25%-ной серной кислоте до полного растворения исходных соединений с последующей нейтрализацией избытка кислоты 15%-ным раствором NaOH.

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

Вопросы коллоквиума:

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКАНОВ И ИХ СВОЙСТВА

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алканов, их физические и химические свойства.

Задание: получить метан и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность алканов в реакциях присоединения и окисления; выявить особенности протекания реакций замещения у алканов; установить взаимосвязь химического поведения алканов и их электронного строения.

Теоретическая часть.

Алканами (или насыщенными, предельными углеводородами) называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним атомом

не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеродными атомами) его валентности насыщены водородом. В алканах все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии (существуют только σ -связи).

Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} . Природными источниками предельных углеводородов являются нефть, природный и попутный газы. Алканы в промышленности получают крекингом фракций нефти.

- а) синтез без изменения углеродного скелета;
- б) синтез с уменьшением углеродного скелета;
- в) синтез с увеличением углеродного скелета.

По сравнению с другими классами органических соединений алканы проявляют относительно небольшую химическую активность. Для алканов характерны реакции замещения (S) с разрывом связи C–H и реакции расщепления молекулы с разрывом как C–H, так и C–C-связей с образованием свободных радикалов. Эти процессы требуют большой энергии активации и поэтому при обычной температуре идут только в присутствии катализаторов. При увеличении температуры и создании других условий, способствующих увеличению реакционной способности реагентов, радикальные реакции становятся наиболее характерными для предельных углеводородов.

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование: уксуснокислый натрий (обезвоженный), пробирки, натронная известь, стеклянные Г-образные трубки, бромная вода, штативы, раствор $KMnO_4$, 2 % стеклянные палочки, жидкие алканы (гексан, октан), кварцевая лампа, дистиллированная вода, спиртовки, конц. H_2SO_4 , водяная баня, конц. HNO_3 , фильтровальная бумага, железные опилки спички, ацетат натрия (безводн.), натронная известь (смесь $NaOH$ и CaO в соотношении 1 : 2), разбавленные водные растворы брома и $KMnO_4$; 3 пробирки, пробка с газоотводной трубкой, лабораторный штатив, спиртовка.

ОПЫТ 1. Получение и свойства метана

Задание: 1) получить метан; 2) установить, реагирует ли метан с бромом и перманганатом калия в условиях опыта; 3) написать уравнения реакций образования и горения метана; 4) сделать вывод о реакционной способности метана.

1. В пробирку поместить смесь ацетата натрия и натронной извести (в объемном соотношении 1 : 2, высота слоя 4-6 мм), закрыть пробирку пробкой

с газоотводной трубкой, закрепить ее горизонтально в лапке штатива и нагреть в пламени спиртовки до вспенивания реакционной массы.

2. В одну пробирку налить 1 мл бромной воды, в другую – 1 мл раствора KMnO_4 . Опустить газоотводную трубку с выделяющимся метаном сначала в одну пробирку, затем в другую. Отметить, изменяется ли окраска растворов, т.е. происходят ли соответствующие реакции.

3. Поджечь выделяющийся метан у конца газоотводной трубки.

ОПЫТ 2. Отношение алканов к бромной воде и окислителям.

В две пробирки поместите по 1 мл смеси жидких алканов. В первую пробирку прилейте 0,5 мл бромной воды, а во вторую – 0,5 мл раствора перманганата калия. Встряхните содержимое пробирок. Обратите внимание, изменится ли окраска этих реагентов. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

ОПЫТ 3. Бромирование предельных углеводородов.

В сухую пробирку поместите 1 мл смеси жидких алканов и добавьте 2-4 капли раствора брома. Перемешайте содержимое пробирки. Окраска брома не исчезает. Для увеличения скорости реакции пробирку выставьте на свет, облучите кварцевой лампой или, присыпав несколько крупинок железных опилок (катализатор), нагрейте в стакане с очень горячей водой. Составьте уравнение реакции бромирования гексана.

ОПЫТ 4. Отношение алканов к концентрированным серной и азотной кислотам.

В две пробирки прилейте по 0,5 мл жидких алканов. К одной прилейте столько же концентрированной серной кислоты, к другой – азотной. Что наблюдаете? Сделайте вывод о реакционной способности алканов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7.

АЛКЕНЫ (ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алкенов, их физические и химические свойства; изучить качественные реакции на двойную связь.

Задание: получить этилен и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность алкенов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения алкенов и их электронного строения; сравнить химическую активность алкенов и алканов.

Теоретическая часть.

Алкенами называют углеводороды, которые в открытой цепи содержат одну двойную связь. В алкенах атомы углерода находятся во втором валентном состоянии (sp^2 -гибридизация) с образованием двойной $>C = C<$ связи, состоящей из одной σ -связи и одной π -связи. Алкены образуют гомологический ряд C_nH_{2n} . Родоначальником этого ряда является этилен: $H_2C = CH_2$.

В промышленности этиленовые углеводороды получают крекингом фракций нефти или каталитическим дегидрированием предельных углеводородов; в лабораторных условиях – отщеплением галогенов или галогеноводородов от галогенопроизводных углеводородов, а также отщеплением воды от спиртов.

Химическая активность алкенов обусловлена наличием в их молекуле двойной связи и способностью присоединять другие атомы и группы. Для алкенов наиболее характерны реакции присоединения, окисления, полимеризации.

Присоединение к двойной углерод-углеродной связи в большинстве случаев носит электрофильный характер (АЕ). Алкены легко присоединяют галогены, водород, галогеноводород, воду. Также алкены вступают в реакции полимеризации, которая протекает за счет разрыва кратных связей и не сопровождающаяся выделением побочных низкомолекулярных продуктов, называется полимеризацией. Продукты полимеризации алкенов находят широкое применение в производстве синтетических волокон, упаковочных материалов, каучуков, строительных материалов и др.

Алкены легко окисляются. Состав продуктов окисления и их строение зависит в основном от природы исходных алкенов и условий проведения реакции. Горение (процесс энергичного и полного окисления на воздухе) любого алкена дает оксид углерода (IV) и воду. Если на алкены действовать разбавленным водным раствором $KMnO_4$ при обычной температуре, то они превращаются в двухатомные спирты – гликоли (реакция Е.Е. Вагнера). Так же, как и реакцию с бромом, реакцию Вагнера можно использовать для качественного определения непредельных соединений. В ходе реакции происходит обесцвечивание водного раствора перманганата калия и выпадение характерного бурого осадка оксида марганца(IV).

Реактивы и оборудование: этиловый спирт пробирки смесь жидких алкенов стеклянные Г-образные трубки бромная вода штативы раствор $KMnO_4$, 2 % стеклянные палочки дистиллированная вода спиртовки конц. H_2SO_4 стакан со льдом конц. HNO_3 фильтровальная бумага кварцевый песок спички

Экспериментальная часть

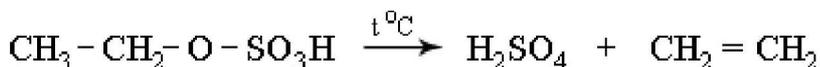
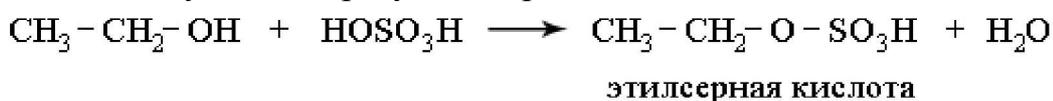
ОПЫТ 1. Получение и свойства этилена.

В пробирку налейте 2 мл смеси этилового спирта и концентрированной серной кислоты. Насыпьте немного толченого стекла или песка, чтобы при нагревании жидкость не выбрасывало из пробирки. Закройте пробкой с Г-образной трубкой, закрепите в штативе и нагрейте. Выделяющийся этилен пропустите через бромную воду, а затем через раствор перманганата калия.

После изменения их окраски подожгите газ у конца газоотводной трубки.

Отметьте цвет пламени.

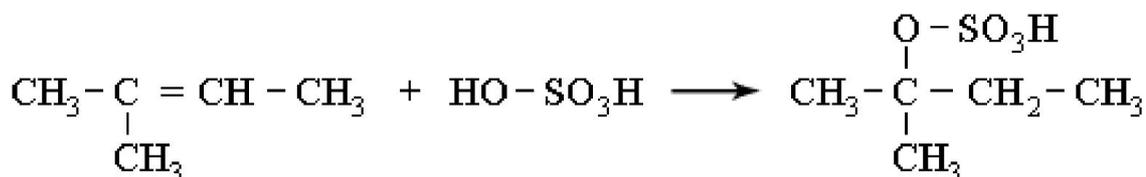
Этилен получается в результате реакции:



Составьте уравнения реакций бромирования этилена, окисления его раствором KMnO_4 до этиленгликоля и горения этилена. Реакции с бромной водой и раствором перманганата калия являются качественными реакциями на кратные связи.

ОПЫТ 2. Действие концентрированной серной кислоты на алкены.

В пробирку налейте 0,5 мл жидкого алкена и столько же концентрированной серной кислоты. Содержимое хорошо перемешайте (Осторожно!) и в течение 1-2 минут охладите в стакане со снегом. Смесь разогревается, слой алкена исчезает. Серная кислота взаимодействует с алкенами с образованием алкилсерных кислот:



ОПЫТ 3. Действие концентрированной азотной кислоты на алкены.

В пробирку к 0,5 мл исследуемого алкена прилейте столько же концентрированной азотной кислоты. Содержимое пробирки осторожно перемешайте в течение минуты и охладите в стакане со снегом. Смесь

разогревается и становится бурой. В результате реакции образуется сложная смесь, содержащая смолообразные продукты.

Сделайте вывод о реакционной способности алкенов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. АЛКИНЫ (АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алкинов, их физические и химические свойства; изучить качественные реакции на тройную связь.

Задание: получить ацетилен и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность алкинов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения алкинов и их электронного строения; сравнить химическую активность алкинов, алкенов и алканов.

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование: карбид кальция, пробирки, раствор $[Cu(NH_3)_2]Cl$, стеклянные Г-образные трубки, бромная вода, штативы, раствор $KMnO_4$ 2 %, фильтровальная бумага, дистиллированная вода

ОПЫТ 1. Получение ацетилена.

В пробирку налейте 2-3 мл дистиллированной воды, опустите небольшой кусочек карбида кальция и сразу закройте пробкой с Г-образной трубкой. С выделяющимся газом проведите качественные реакции. Приведите уравнение реакции взаимодействия карбида кальция с водой.

ОПЫТ 2. Взаимодействие ацетилена с бромом (бромная вода).

Выделяющийся ацетилен пропустите в пробирку с бромной водой. Отметьте происходящие изменения. Приведите уравнение реакции.

ОПЫТ 3. Взаимодействие ацетилена с раствором $KMnO_4$

Выделяющийся ацетилен пропустите в пробирку с раствором $KMnO_4$. Отметьте происходящие изменения. Приведите уравнения реакции.

ОПЫТ 4. Получение ацетиленида меди.

В пробирку с аммиачным раствором хлорида меди(I) $[Cu(NH_3)_2]Cl$ пропустите ацетилен. Отметьте происходящие изменения, приведите

уравнение реакции. Какие свойства ацетилена проявляются в реакции? (Для определения каких ацетиленовых углеводородов можно использовать эту реакцию?). Эту очень чувствительную реакцию применяют для обнаружения следов ацетилена, в том числе при санитарной экспертизе воздуха на предприятиях.

Сравните химическую активность алкинов, алкенов и алканов.

Вопросы и задания

Отметьте наблюдаемые изменения. Напишите соответствующие уравнения реакций.

В **выводе** отразите ответы на следующие вопросы:

1. Как изменяется агрегатное состояние алканов и алкенов в гомологическом ряду?
2. Какие из изученных классов соединений химически более активны?
3. Какие реакции характерны для предельных и непредельных углеводородов?
4. Расположите в ряд С-Н-кислотности алканы, алкены и алкины.
5. Почему в ряду соединений метан, этен, этин при их горении пламя становится более коптящим?
6. Сделайте выводы об отношении углеводородов к концентрированным кислотам.
7. Охарактеризуйте отношение алканов и алкенов к бром и окислителям.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Цель работы: изучить физические и химические свойства ароматических углеводородов; исследовать условия и направление протекания реакций замещения.

Задание: охарактеризовать физические свойства бензола и толуола; исследовать химическую активность аренов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения аренов и их электронного строения; установить особенности протекания реакций замещения в незамещенных и замещенных аренах; сравнить химическую активность аренов, алкинов, алкенов и алканов.

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование: бензол пробирки, толуол штативы, ксилол водяная баня, этиловый спирт стеклянные палочки, диэтиловый эфир,

спиртовки, нитробензол стаканы на 50 мл, бромная вода стакан со льдом, раствор KMnO_4 , 2 %, спички, раствор серной кислоты, 2 Н, резиновые пробки, железные опилки, фильтровальная бумага, конц. H_2SO_4 , термометр, конц. HNO_3 , растительное масло, дистиллированная вода

ОПЫТ 1. Свойства бензола.

Растворимость бензола в различных растворителях

В три пробирки поместите по 1 мл бензола. В одну пробирку добавьте 2 мл воды, в другую – 2 мл спирта, в третью – 2 мл диэтилового эфира. Содержимое пробирок тщательно взболтайте. Отметьте характер растворения бензола в различных растворителях.

Бензол как растворитель.

В одну пробирку налейте 1 мл бензола, в другую – 1 мл воды. В пробирки поместите по несколько капель растительного масла. Перемешайте содержимое пробирок. Что наблюдаете? На лист фильтровальной бумаги нанесите каплю чистого бензола и рядом каплю раствора жира в бензоле. Что остается на бумаге после высыхания капель?

Действие бромной воды на бензол.

В пробирку поместите 0,5 мл бромной воды и 1 мл бензола. Содержимое энергично взболтайте. Объясните причину наблюдаемого явления.

Действие марганцевокислого калия.

В пробирку поместите 3 мл воды, 1 мл раствора перманганата калия и 2 мл раствора серной кислоты. К полученному раствору добавьте 1 мл бензола и встряхните содержимое пробирки. Отметьте отношение бензола к окислителям.

Температура замерзания бензола.

В стакан с холодной водой и льдом опустите одновременно две пробирки. В одной пробирке содержится 5 мл безводного бензола и термометр, в другой – 5 мл воды. Охлаждающая смесь должна иметь температуру 0°C . Какая жидкость кристаллизуется при охлаждении? Что с ней происходит при комнатной температуре?

Горение бензола.

Каплю бензола на стеклянной палочке внесите в пламя спиртовки. Бензол воспламеняется и горит сильно коптящим пламенем. Сравните с горением метана.

ОПЫТ 2. Окисление гомологов бензола.

В две пробирки поместите по 3 мл воды, 1 мл раствора перманганата калия и 2 мл раствора серной кислоты. Затем в одну из них добавьте 1 мл толуола, а в другую – 1 мл ксилола. Пробирки закройте пробками и энергично встряхивайте в течение 1-2 минут. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций окисления толуола и ксилола.

ОПЫТ 3. Влияние катализаторов на ход бромирования ароматических углеводородов.

Опыт проводят параллельно с бензолом и толуолом.

В две сухие пробирки налейте по 2 мл исследуемого углеводорода и 0,5 мл бромной воды. В одну пробирку добавьте немного железных опилок, во вторую катализатор не добавляйте. Смеси, содержащие толуол, оставьте при комнатной температуре, часто взбалтывая их. Смеси, содержащие бензол, встряхните и нагрейте на водяной бане, а затем пробирки также поставьте в штатив. Наблюдайте различия в скорости и интенсивности изменения окраски бромной воды. Отметьте, какой из двух углеводородов бромруется быстрее и как влияет катализатор на скорость бромирования.

Напишите уравнения реакций бромирования бензола и толуола.

Сравните химическую активность ароматических, предельных и непредельных углеводородов.

ОПЫТ 4. Взаимодействие ароматических углеводородов с концентрированной азотной кислотой.

Получение нитробензола. В сухую пробирку поместите 2 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной серной кислоты. Полученную нитрующую смесь охладите, затем прилейте 1 мл бензола. Пробирку поместите в водяную баню, нагрейте до 50–55 °С и выдержите 2–3 минуты при постоянном встряхивании.

После этого вылейте реакционную смесь в заранее приготовленную пробирку с холодной водой. На дно опускается капля тяжелого, чуть желтоватого нитробензола, имеющего характерный запах горького миндаля.

Напишите уравнение реакции получения нитробензола.

Получение нитротолуола.

В пробирке приготовьте нитрующую смесь из 2 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной серной кислоты. Затем добавьте в нее 1 мл толуола. Содержимое пробирки энергично встряхните

(Осторожно!) и через 1–2 минуты реакционную смесь вылейте в пробирку с водой. Отметьте образование продукта реакции нитрования.

Напишите уравнение реакции нитрования толуола.

Получение динитробензола.

В пробирку поместите 2 мл азотной кислоты и 3 мл серной кислоты. К горячей нитрующей смеси прилейте 1 мл нитробензола и нагрейте в кипящей бане при постоянном взбалтывании 4–5 минут. Затем реакционную смесь охладите и вылейте в стаканчик с холодной водой. Динитробензол вначале выпадает в виде тяжелого масла, а затем быстро переходит в кристаллическое состояние.

Напишите уравнение реакции нитрования нитробензола.

Объясните, в каком случае реакция нитрования идет быстрее и почему.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ

Цель работы: изучить физические и химические свойства ароматических углеводородов с конденсированными ядрами; исследовать условия и направление протекания реакций замещения.

Задание: охарактеризовать физические свойства нафталина и его производных; исследовать их химическую активность в реакциях замещения; установить взаимосвязь химического поведения нафталина и его электронного строения; сравнить особенности химического поведения нафталина и бензола.

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование: нафталин, пробирки, конц. H_2SO_4 , штативы, α -нафтол, водяная баня, β -нафтол, спиртовки, этиловый спирт, спички, хлороформ, держатели, хлорид железа (III) 0,1 Н раствор, гидроксид натрия 10% раствор, дистиллированная вода

ОПЫТ 1. Сульфирование нафталина.

В пробирку поместите 1 г нафталина и нагрейте его до плавления. После охлаждения к нафталину добавьте 1 мл концентрированной серной кислоты и смесь осторожно нагрейте при встряхивании до образования однородной жидкости. Затем смесь охладите. Добавьте 2-3 мл воды и снова

нагрейте. При охлаждении выделяется β -нафталинсульфокислота. В избытке воды кислота полностью растворяется.

В пробирку поместите 1 г нафталина и 1 мл концентрированной серной кислоты и нагрейте на кипящей водяной бане в течение 10-15 минут. Смесь встряхивайте, возгоняющийся нафталин стряхивайте со стенок обратно в жидкость. После растворения нафталина смесь охладите и к ней осторожно добавьте 2-3 мл воды. Образующаяся α -нафталинсульфокислота полностью растворяется.

Напишите уравнения сульфирования нафталина. Объясните влияние температуры реакции на место вступления сульфогруппы в ароматическое кольцо нафталина. Обратите внимание на различие свойств α - и β -сульфокислот нафталина.

ОПЫТ 2. Нитрование нафталина

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

ОПЫТ 3. Отличительные реакции α - и β -нафтолов.

Нафтолы плохо растворимы в воде. Поэтому используют их спиртовые растворы.

Поместите в пробирку несколько кристаллов α -нафтола. Обратите внимание на его специфический запах. Прибавьте для растворения несколько капель этилового спирта, а затем 1 каплю 0,1 н раствора хлорида железа(III). Появляется грязно-фиолетовое окрашивание. От добавления следующей капли раствора хлорида железа(III) окрашивание усиливается, затем выпадают темнофиолетовые хлопья.

Проделайте аналогичную реакцию с β -нафтолом. Убедитесь, что при добавлении хлорида железа(III), в отличие от α -нафтола, получается слабое желтовато-зеленое окрашивание, а затем беловатый осадок.

ОПЫТ 4. Качественная реакция на β -нафтол.

В пробирке растворите 0,1 г β -нафтола в 2,5 мл 10% раствора гидроксида натрия, прибавьте 0,5 мл хлороформа. Смесь сильно встряхните. При этом раствор сначала окрашивается в синий цвет, затем в зеленый и, наконец, в коричневый.

Сравните химическую активность нафталина и бензола.

Вопросы и задания

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства галогенопроизводных предельных углеводородов; изучить качественные реакции на галогенопроизводные.

Задание: охарактеризовать физические свойства галогенопроизводных предельных углеводородов; исследовать их химическую активность в реакциях замещения; установить взаимосвязь химического поведения галогенопроизводных углеводородов и их электронного строения; сравнить химическую активность галогена, связанного с бензольным кольцом и находящегося в боковой цепи.

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование: спирт этиловый, пробирки, серная кислота концентрированная, штативы, бромид калия, держатели, хлороформ, Г-образные стеклянные трубки, хлорбензол, спиртовки, хлористый бензил, медная проволока, нитрат серебра 0,1 Н раствор, спички, натрий металлический, пинцет, дистиллированная вода, фильтровальная бумага

ОПЫТ 1. Получение бромистого этила

В пробирку осторожно налейте 3 мл спирта и 2 мл концентрированной серной кислоты. Добавьте 0,5 г порошка бромида калия (1 см). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, укрепите ее наклонно в лапке штатива.

Конец газоотводной трубки погрузите в пробирку-приемник, содержащую 1–2 мл воды и помещенную в стакан с холодной водой. Осторожно нагревайте пробирку до исчезновения кристаллов бромида калия. Не допускайте сильного кипения и следите, чтобы не происходило засасывания жидкости из приемника.

По окончании нагревания сначала выньте газоотводную трубку, а затем уберите нагрев. В пробирке под слоем холодной воды образуется слой тяжелой маслянистой жидкости – бромистого этила.

Оставьте образовавшийся бромистый этил для опыта № 2а.
Напишите уравнение реакции образования бромистого этила.

ОПЫТ 2. Качественное определение галогена

а) Проба Бейльштейна

Присутствие галогена в органическом веществе можно установить пробой Бейльштейна: при нагревании галогенсодержащего вещества на прокаленной медной проволоке (при прокаливании медь покрывается черным оксидом меди CuO , играющим роль окислителя) образуется летучая соль меди, окрашивающая пламя в зеленый цвет.

Прокалите конец медной проволоки в пламени спиртовки до прекращения окрашивания пламени и образования на поверхности черного оксида меди(II). Запишите уравнение образования оксида меди(II). Поместите на поверхность спирали 1–2 капли дихлорэтана, хлороформа или другого галогенопроизводного и внесите в пламя. Запишите наблюдения, сделайте вывод.

б) Метод Степанова

Определение галогена в органическом веществе основано на его восстановлении водородом в момент выделения. Галоген отщепляется в виде аниона и открыть его можно с помощью качественной реакции с нитратом серебра.

В пробирку налейте 2–3 мл этилового спирта и добавьте несколько капель хлороформа или другого галогенсодержащего органического вещества. В полученную смесь поместите кусочек металлического натрия величиной с небольшую горошину. В результате взаимодействия этилового спирта с металлическим натрием выделяется водород, который участвует в восстановлении хлороформа.

После окончания реакции и полного растворения натрия в пробирку добавьте несколько капель 0,1н раствора нитрата серебра. Что наблюдаете. Напишите уравнения происходящих реакций.

ОПЫТ 2. Гидролиз хлороформа

а) В пробирку поместите 2-3 капли хлороформа (CHCl_3), 10 капель воды и 1-2 капли раствора нитрата серебра.

Подогрейте пробирку и убедитесь, что никакого осадка не образуется.

б) В пробирку поместите 3-4 капли хлороформа и 5 капель 2н раствора NaOH и нагрейте до кипения. Затем охладите пробирку и разбавьте смесь 6-8 каплями воды. Подкислите раствор, добавив 2 капли концентрированной азотной кислоты, и добавьте 1 каплю раствора нитрата серебра.

Напишите реакцию гидролиза хлороформа в щелочной среде и реакцию взаимодействия нитрата серебра с одним из продуктов гидролиза.

ОПЫТ 3. Сравнение химической активности галогена, находящегося в бензольном кольце и боковой цепи

В одну пробирку налейте 1 мл хлорбензола, а в другую – 1 мл хлористого бензила. В обе пробирки добавьте по 5 мл дистиллированной воды и осторожно нагрейте на спиртовке до кипения при встряхивании. К горячим растворам прибавьте по 1 мл 0,1н раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? Объясните происходящие явления. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о прочности связывания галогена с бензольным ядром.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12.

СПИРТЫ

Цель работы: изучить физические и химические свойства предельных одноатомных и многоатомных спиртов; изучить качественную реакцию на многоатомные спирты.

Задание: охарактеризовать физические свойства одноатомных спиртов; исследовать их химическую активность в реакциях замещения, окисления; установить взаимосвязь химического поведения спиртов и электронного строения; сравнить особенности химического поведения одноатомных и многоатомных спиртов.

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, пропиловый спирт, бутиловый спирт, пробирки, пинцеты, спиртовки, изоамиловый спирт, глицерин, сульфат меди безводный, металлический натрий, фенолфталеин 1% раствор в спирте, медная проволока, дихромат калия кристаллический, гидроксид натрия (NaOH) 10% раствор, сульфат меди (CuSO₄) 2% раствор, серная кислота концентрированная, перманганат калия 1% раствор, дистиллированная вода, спички, держатели, стаканы, газоотводные трубки.

ОПЫТ 1. Сравнение растворимости спиртов в воде

В четыре пробирки налейте по 3 мл воды и добавьте в них по 1 мл этилового, пропилового, бутилового и изоамилового спиртов. Пробирки встряхните и дайте отстояться.

Сделайте вывод о растворимости спиртов в воде. Объясните влияние строения радикала на растворимость спиртов в воде.

ОПЫТ 2. Обнаружение воды в спирте и обезвоживание спирта

В сухую пробирку поместите немного порошка безводного сульфата меди и добавьте 2 мл этилового спирта. Пробирку встряхните и слегка нагрейте над пламенем спиртовки. Почему изменяется цвет сульфата меди? Полученный абсолютный этиловый спирт перелейте в сухую пробирку и используйте для получения алкоголята натрия (опыт 3).

ОПЫТ 3. Образование и гидролиз алкоголята натрия

В обезвоженный этиловый спирт, полученный в предыдущем опыте, погрузите кусочек металлического натрия размером с горошину (очищенный от оксидного слоя и отжатый от керосина). *Осторожно! Берите натрий только пинцетом!* Для предотвращения разогревания смеси и закипания спирта пробирку охладите в стакане с холодной водой. Когда начнет выделяться газ, к отверстию пробирки поднесите горящую спичку. Выделяющийся газ образует с воздухом смесь, вспыхивающую с характерным резким звуком. После полного растворения натрия концентрированный раствор алкоголята при охлаждении кристаллизуется.

В ту же пробирку добавьте 2 мл воды и 1-2 капли фенолфталеина. Объясните, почему изменяется окраска фенолфталеина. Какие свойства спиртов (кислотные, основные) проявляются в реакции с металлическим натрием? Напишите уравнения реакций.

ОПЫТ 4. Получение диэтилового эфира

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

ОПЫТ 4. Окисление спиртов

а) Окисление этилового спирта оксидом меди

В сухую пробирку поместите 1-2 мл этилового спирта. Спираль из медной проволоки нагрейте в пламени горелки до появления черного налета оксида меди. Горячую спираль опустите в пробирку с этиловым спиртом. Спирт бурно вскипает, появляется характерный запах уксусного альдегида (запах зеленых яблок), а медная спираль становится розовой вследствие восстановления оксида меди.

б) Окисление изоамилового спирта хромовой смесью

В смесь, состоящую из 6 капель концентрированной серной кислоты и 3 капель изоамилового спирта, внесите 0,5 г измельченного дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Встряхните смесь, поставьте пробирку в штатив и добавьте 0,5 мл воды (*Осторожно! Смесь сильно разогревается*). Цвет раствора меняется с оранжевого на зеленый, одновременно ощущается сладковатый запах изовалерианового альдегида. Далее появляется неприятный запах изовалериановой кислоты (запах испорченного сыра).

Объясните результаты опытов. Приведите уравнения реакций окисления этилового и изоамилового спирта.

**ОПЫТ 5. Качественная реакция многоатомных спиртов.
Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди**

Налейте в пробирку 2 мл 10%-го раствора гидроксида натрия и 0,5 мл раствора сульфата меди. К образовавшемуся студенистому осадку голубого цвета добавьте 0,5 мл глицерина и встряхните пробирку.

Отметьте происходящие изменения и объясните их. Напишите уравнения реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства простых эфиров.

Задание: получить диэтиловый эфир и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность простых эфиров в реакциях замещения, окисления; установить взаимосвязь химического поведения простых эфиров и электронного строения; сравнить особенности химического поведения простых эфиров и спиртов.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, диэтиловый эфир, *n*-бензохинон насыщенный водный раствор, бромная вода, серная кислота концентрированная, соляная кислота концентрированная, металлический натрий, перманганат калия 1% раствор, гидроксид натрия 10% раствор, дистиллированная вода, лед, пробирки, пинцеты, спиртовки, спички, держатели, водяная баня, корковые пробки, часовые стекла, широкие пробирки, газоотводные трубки, бумажные фильтры, стеклянные палочки

ОПЫТ 1. Образование диэтилового эфира

В пробирке смешайте 1 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. Сильно разогревшуюся смесь *осторожно* нагрейте в пламени спиртовки до начала кипения. При этом не обнаруживается ни образования горючих паров, ни появления запаха эфира. Удалив нагретую пробирку от горелки, осторожно прилейте к смеси еще 5-10 капель спирта. Образующийся диэтиловый эфир обнаруживается по запаху.

Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и снова нагрейте пробирку, подожгите выделяющийся эфир. Напишите уравнение реакции получения диэтилового эфира.

ОПЫТ 2. Экстракция эфиром

В пробирку налейте 3 мл водного раствора *n*-бензохинона и 1,5 мл диэтилового эфира. Пробирку закройте корковой пробкой и встряхните. Поставьте пробирку в штатив. Жидкость расслаивается, желтая окраска *n*-бензохинона переходит в верхний (эфирный) слой. Перенесите несколько капель эфирного раствора *n*-бензохинона на часовое стекло. После испарения эфира на стекле остаются желтые игольчатые кристаллы *n*-бензохинона.

ОПЫТ 3. Химические свойства простых эфиров

В три сухие пробирки налейте по 1 мл диэтилового эфира. В первую пробирку добавьте несколько капель бромной воды, во вторую – несколько капель раствора перманганата калия, в третью – маленький кусочек металлического натрия. Встряхните содержимое всех пробирок. Остатки металлического натрия растворите в небольшом количестве этилового спирта. Сделайте вывод о реакционной способности простых эфиров.

ОПЫТ 4. Взаимодействие диэтилового эфира с минеральными кислотами

В сухую пробирку налейте 2 мл концентрированной серной кислоты, в другую – 2 мл концентрированной соляной кислоты. Охладите пробирки в стакане с ледяной водой. Осторожно добавьте в каждую пробирку по 1 мл охлажденного эфира (по каплям при встряхивании и охлаждении). Всплывает слой эфира, увеличивающийся при добавлении в пробирку нескольких капель 10% раствора гидроксида натрия.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14.

ФЕНОЛЫ

Цель работы: изучить физические и химические свойства одноатомных и многоатомных фенолов; сравнить химическое поведение спиртов и фенолов.

Задание: охарактеризовать физические свойства фенолов; исследовать химическую активность фенолов в реакциях замещения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения фенолов и электронного строения; сравнить особенности химического поведения фенолов и спиртов.

Реактивы и оборудование: фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, нафтол, карбонат натрия 2 Н раствор, гидрокарбонат натрия раствор, бромная вода, пробирки, спиртовки, спички, держатели, синяя лакмусовая бумага, хлорид железа (III) 10% раствор, гидроксид натрия 10% раствор, серная кислота 10 % раствор, перманганат калия 1% раствор, дистиллированная вода

ОПЫТ 1. Растворимость и кислотный характер фенолов

Опыт проводят одновременно с фенолом, пирокатехином, резорцином, гидрохиноном.

К 0,5 г исследуемого фенола добавьте 4 мл воды и встряхните. Если продукт не растворяется полностью, нагрейте смесь до кипения, затем охладите, отметьте наблюдаемые изменения. Испытайте реакцию полученных растворов на лакмус, помещая каплю каждого из них на синюю лакмусовую бумагу.

Водные растворы фенолов используйте для следующих опытов.

ОПЫТ 2. Образование и разложение фенолятов

а) К 0,1 г фенола добавьте 1 мл раствора гидроксида натрия. Постепенно происходит растворение фенола. К полученному раствору прилейте разбавленную серную кислоту. Наблюдается помутнение раствора.

Напишите уравнение реакции образования фенолята натрия. Объясните причину помутнения смеси при взаимодействии с серной кислотой.

б) В две пробирки поместите по 0,1 г фенола. В одну при встряхивании добавьте 2 мл раствора карбоната натрия, а в другую – 2 мл раствора

гидрокарбоната натрия. Наблюдается ли растворение фенола и образование однородной жидкости в обеих пробирках?

Напишите уравнение реакции карбоната натрия с фенолом. Какие свойства проявляет фенол при взаимодействии со щелочами и карбонатом натрия?

ОПЫТ 3. Бромирование фенолов

К 1 мл водного раствора каждого из исследуемых фенолов (фенола, нафтола, пирокатехина, резорцина, гидрохинона) добавьте по каплям бромную воду и отметьте наблюдаемые изменения. Растворы пирокатехина, резорцина изменяют окраску. Раствор гидрохинона сначала краснеет, а затем из него выделяется темно-зеленый кристаллический осадок. Из растворов фенола и нафтолов выделяются белые или желтоватые осадки.

ОПЫТ 4. Взаимодействие фенолов с хлоридом железа(III)

Приготовьте по 2 мл водных растворов фенола, пирокатехина, резорцина, гидрохинона. В каждую пробирку добавьте несколько капель раствора хлорида железа(III).

Раствор пирокатехина окрашивается в изумрудно-зеленый цвет, растворы фенола и резорцина – в фиолетовый. Раствор гидрохинона сначала зеленеет, затем буреет и при стоянии из него выпадают красивые темно-зеленые игольчатые кристаллы хингидрона.

ОПЫТ 5. Окисление фенола

К 1 мл водного раствора фенола добавьте 1 мл раствора карбоната натрия. Затем при встряхивании прилейте по каплям раствор перманганата калия. Раствор обесцвечивается и выпадает бурый осадок. Объясните изменение окраски.

ОПЫТ 6. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

В двух пробирках растворяют несколько кристаллов ацетилсалициловой кислоты в 1 мл воды. Одну из них осторожно доводят до кипения и кипятят в течение 1–2 минут.

К растворам в обеих пробирках добавляют 2–3 капли раствора хлорида железа (III).

ОПЫТ 7. Сульфирование фенола

В двух пробирках смешивают несколько кристаллов фенола с 2–3 каплями концентрированной серной кислоты и встряхивают их до растворения. Одну из пробирок нагревают на кипящей водяной бане 2–3

минуты. Содержимое пробирок выливают в пробирки с 2 мл холодной воды (*осторожно!*).

Вопросы и задания

1. Опишите наблюдаемые явления. Объясните происходящее. Составьте уравнение реакции.
2. В какое положение идет замещение на сульфогруппу? К какому типу относится данная реакция?

ОПЫТ 8. Нитрование фенола

Готовят нитрующий реагент, смешивая 0,5 мл концентрированной азотной кислоты с таким же объемом воды. В другой пробирке растворяют несколько кристаллов фенола в 0,5 мл воды. Разбавленную азотную кислоту по каплям при встряхивании и охлаждении приливают к раствору фенола.

Добавляют в пробирку еще 0,5 мл воды и закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. Осторожно нагревая содержимое пробирки до кипения, перегоняют часть жидкости с *o*-нитрофенолом в сухую чистую пробирку (*не допускайте перебрасывания жидкости!*). *o*-нитрофенол при охлаждении образует желтые кристаллы с характерным запахом горького миндаля. В реакционной пробирке остается *n*-изомер.

Вопросы и задания

1. Составьте уравнение реакции нитрования фенола.
2. Почему возможно разделение изомеров нитрофенолов? Чем это объясняется?
3. Сравните условия нитрования фенола и бензола.

ОПЫТ 9. Получение фенолоформальдегидных смол

В пробирку помещают несколько кристаллов фенола и 1 мл раствора формальдегида. Смесь нагревают до растворения фенола.

Через 3 минуты к раствору добавляют 5 капель концентрированной соляной кислоты и продолжают нагревание до расслоения смеси.

Пробирку помещают в стакан с холодной водой. После образования четкой границы между слоями сливают воду и быстро выливают смолу на предметное стекло.

Испытывают образовавшуюся смолу на растворимость в спирте.

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

ОПЫТ 10. Получение *n*-хинона

В пробирку наливают 2 мл раствора бромата калия, прибавляют 1–2 капли раствора серной кислоты и 2 стеклянные лопатки гидрохинона.

Содержимое пробирки нагревают до 50 °С, при этом гидрохинон переходит в раствор. Температура самопроизвольно повышается до 70–75 °С, реакционная смесь темнеет. Через 10–15 минут цвет массы изменяется, после чего ее охлаждают холодной водой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15.

АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ

Цель работы: изучить физические и химические свойства карбонильных соединений; сравнить химическое поведение альдегидов и кетонов; изучить качественные реакции на альдегидную группу.

Задание: получить уксусный альдегид и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность альдегидов и кетонов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения карбонильных соединений и их электронного строения.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, ацетон, серная кислота 10% раствор, нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5O]$ 2 % раствор, дихромат калия кристаллический, гидроксид натрия 10 % раствор, уксусная кислота 10% раствор, фелинговая жидкость, солянокислый фенилгидразин насыщ. раствор, ацетат натрия кристаллический, дистиллированная вода, лед, пробирки, спиртовки, спички, держатели, штативы, водяная баня, стаканы, стеклянные палочки, пипетки, газоотводные трубки

ОПЫТ 1. Образование ацетальдегида при окислении спирта

В пробирку насыпьте 0,5 г дихромата калия, добавьте 2 мл раствора серной кислоты, 2 мл этилового спирта и встряхните смесь. Наблюдается разогревание и изменение окраски смеси. Закройте пробирку газоотводной трубкой, закрепите пробирку наклонно в лапке штатива. Погрузите конец газоотводной трубки в пробирку-приемник, содержащий 3 мл холодной воды. Приемник поместите в стаканчик с ледяной водой. Осторожно нагрейте реакционную смесь в пламени горелки, регулируя равномерное кипение смеси, избегая выброса. В течение трех минут объем жидкости в приемнике увеличивается вдвое, после чего прекратите нагревание. Отгон в

приемнике имеет резкий запах уксусного альдегида. Полученный раствор используйте в последующих опытах.

ОПЫТ 2. Получение ацетальдегида из ацетилен

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

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

ОПЫТ 3. Цветная реакция на ацетон

В маленькую пробирку внесите 1 каплю раствора нитропруссид натрия, 5 капель воды, 1 каплю ацетона. При добавлении 1 капли раствора гидроксида натрия смесь окрашивается в красный цвет, который при добавлении 1 капли раствора уксусной кислоты CH_3COOH принимает вишнево-красный оттенок.

ОПЫТ 4. Взаимодействие альдегидов и кетонов с реактивом Фелинга

В две пробирки налейте по 2 мл раствора фелинговой жидкости. К одной части прилейте 1 мл раствора полученного уксусного альдегида, ко второй – 1 мл ацетона. Обе пробирки нагрейте на водяной бане. Отметьте происходящие изменения, приведите уравнения реакций, сделайте вывод.

ОПЫТ 5. Взаимодействие уксусного альдегида с фенилгидразином

В пробирку налейте 3 мл насыщенного раствора солянокислого фенилгидразина. К раствору добавьте несколько кристалликов ацетата натрия CH_3COONa и хорошо встряхните. Затем добавьте несколько капель уксусного альдегида. Отметьте происходящие изменения, приведите уравнение реакции, сделайте вывод.

ОПЫТ 6. Альдольно-кетоновая конденсация уксусного альдегида

В пробирку поместите 0,5 мл уксусного альдегида и 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Осторожно нагрейте содержимое пробирки до кипения.

Жидкость постепенно приобретает резкий запах, желтеет и бурет, на дне пробирки выделяется полужидкая «альдегидная смола». Приведите уравнение реакции.

ОПЫТ 7. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II)

В две пробирки помещают по 0,5 мл раствора гидроксида натрия, добавляют по 0,5 мл воды и 2–3 капли раствора сульфата меди (II). В первую пробирку приливают 2 капли раствора формальдегида, во вторую – 2 капли бензальдегида. Верхнюю часть пробирок прогревают в пламени спиртовки и наблюдают изменение окраски раствора в процессе нагрева.

ОПЫТ 8. Получение и гидролиз уротропина

В пробирку помещают каплю раствора фенолфталеина и по 0,5 мл раствора формальдегида и раствора аммиака. Добавляют еще несколько капель раствора аммиака до образования не исчезающего малинового окрашивания (избыток аммиака). Несколько капель раствора переносят на предметное стекло и осторожно упаривают в пламени спиртовки до появления кристаллов уротропина (гексаметиленetetрамина).

Раствор уротропина делят на две пробирки. В одну пробирку добавляют при встряхивании 1–2 капли раствора гидроксида натрия, в другую – каплю соляной кислоты (при кипячении). Продукты гидролиза можно обнаружить по запаху или реакцией с фуксинсернистой кислотой.

ОПЫТ 9. Получение ацетона из ацетата натрия

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

Водный раствор ацетона используют для следующего опыта.

Опыт 10. Йодоформная реакция кетонов

В две пробирки приливают по 3 капли раствора йода в йодистом калии и по 0,5 мл раствора гидроксида натрия. К обесцвеченным растворам добавляют в одну – 2 капли раствора ацетона (полученного в предыдущем опыте), в другую – 2 капли диэтилкетона.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАКТИВОВ

Бромная вода, насыщенный раствор. Бромную воду готовят так, чтобы на дне склянки оставалось немного жидкого брома. В колбу емкостью 1 л наливают 6 мл брома (*осторожно! Тяга!*) и при энергичном перемешивании добавляют воду до 500 мл. Полученную бромную воду осторожно переливают в склянку с притертой пробкой. Хранят в вытяжном шкафу.

Крахмал, 1%-ный раствор. 1 г сухого крахмала взбалтывают с 5 мл воды, после отстаивания воду сливают. Промывание крахмала повторяют 2-3 раза. Добавив новую порцию воды, взмучивают крахмал и выливают при помешивании в 100 мл кипящей воды.

Медно-аммиачный реактив (реактив Швейцера). 10 г кристаллического сульфата меди растворяют в 200 мл воды и приливают 100 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. Осадок гидроксида меди (II) промывают водой (декантацией), после чего отсасывают на воронке Бюхнера. Полученный осадок растворяют в 25%-ном растворе аммиака так, чтобы на дне остался небольшой осадок $Cu(OH)_2$. Раствору дают отстояться, затем сливают его декантацией. Хранят реактив Швейцера в плотно закрытой склянке.

Метиловый красный. 1 г красителя растворяют в 300 мл этилового спирта и разводят водой до 500 мл. Получают 0,2%-ный раствор индикатора. Переход от красного цвета к желтому при pH 4,2–6,2.

Сульфат меди (безводный). Кристаллический сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ нагревают в фарфоровой чашке на песочной бане (температура не выше 220°C) при непрерывном помешивании, пока порошок не станет белым. Полученный белый порошок растирают в ступке и хранят в плотно закрытой банке.

Реактив Фелинга (фелингова жидкость). Готовят два раствора: а) 34,6 г кристаллического сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 500 мл раствора; б) 173 г сегнетовой соли (смешанной натриево-калиевой соли винной кислоты), 70 г гидроксида натрия в 500 мл раствора. Перед использованием смешивают равные объемы этих двух растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дерябина Г.И., Потапова И.А., Нечаева О.Н.** Практикум по органической химии. Часть I. Методы очистки и идентификации органических соединений: Учебное пособие. – Самара: «Универс-Групп», 2005. – 84 с.
2. **Белобородов В.Л., Зурабян С.Е., Лузин П.А., Тюкавкина Н.А.** Органическая химия: учеб. для вузов: В 2 кн. / Под редакцией Тюкавкиной Н.А. М.: Дрофа, 2004. Кн. 1: Основной курс. 640 с.
3. **Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.А.** Биоорганическая химия: учебник для вузов., 3-е изд. – М.: Дрофа, 2004. – 544 с.
4. **Дерябина Г.И., Названова Г.Ф.** Введение в органическую химию. Часть 1. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях: Методические указания – Самара: «Самарский университет», 1997. – 83 с.
5. **Робертс Дж., Касерио М.** Основы органической химии: В 2 томах. Пер. с англ. / Под редакцией акад. Несмеянова А.Н. – М.: Мир, 1978. Том 1 – 815 с. Том 2 – 858 с.
6. **Шабаров Ю.С.** Органическая химия Учебник для вузов. М.: Химия, 2002. – 847 с.
7. **Руководство к лабораторным занятиям по органической химии:** Пособие для вузов / Н.Н. Артемьева, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян и др.; Под ред. Н.А. Тюкавкиной. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2002. 384 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. Основные правила и организация работы в лаборатории органической химии.....	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. Лабораторная химическая посуда.....	14
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. Методы очистки веществ.....	23
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. Элементный анализ органических соединений.....	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. Тонкослойная хроматография (ТСХ).....	37
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. Получение алканов и их свойства.....	53
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. Алкены (этиленовые углеводороды).....	55
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. Алкины (ацетиленовые углеводороды)....	58
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. Ароматические углеводороды.....	59
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10. Ароматические углеводороды с конденсированными бензольными ядрами.....	62
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11. Галогенопроизводные углеводородов....	64
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12. Спирты.....	66
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13. Простые эфиры.....	68
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14. Фенолы.....	70
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15. Альдегиды, кетоны.....	73
Приготовление некоторых реактивов.....	75
ЛИТЕРАТУРА.....	76

