

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
Кафедра органической химии**



Кемерово 2006

Составители:	д.х.н., профессор	В. Я. Денисов
	д.х.н., профессор	А. А. Мороз
	к.х.н., доцент	Д. Л. Мурышкин
	к.х.н., доцент	Т. Б. Ткаченко

Практикум по органической химии: методические указания к лабораторному практикуму по дисциплине «Органическая химия» для студентов III курса химического факультета и I - II курсов биологического факультета / сост. В. Я. Денисов, А. А. Мороз, Д. Л. Мурышкин, Т. Б. Ткаченко. – Кемерово, 2006. – 95 с.

Утверждено методической комиссией химического факультета

Утверждено на заседании кафедры органической химии

Председатель комиссии
Н. В. Серебрянникова
_____ 2006 г.

Заведующий кафедрой
В. Я. Денисов
_____ 2006 г.

Практикум по органической химии является частью учебно-методического комплекса по дисциплине «Органическая химия» и состоит из нескольких разделов, включающих в себя: план прохождения практикума, график контрольно-зачетных мероприятий, общие рекомендации по правилам работы в лаборатории органической химии, сведения об основном лабораторном оборудовании, методические указания по синтезу, выделению и очистке органических веществ, описание выполняемых лабораторных работ и контрольные вопросы к ним, а также справочное приложение и список полезной литературы.

© В. Я. Денисов, А. А. Мороз, Д. Л. Мурышкин,
Т. Б. Ткаченко, 2006

© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», кафедра органической химии, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН ПРАКТИКУМА	6
ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ	8
1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ И РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	9
2. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОБОРУДОВАНИИ И МЕТОДАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ, РАЗДЕЛЕНИИ И ОЧИСТКЕ ВЕЩЕСТВ	
2.1. Химическая посуда	15
2.2. Основные правила сборки приборов из стеклянной посуды и работы с ними.	18
2.3. Некоторые общие требования к приборам	20
3. ОСНОВНЫЕ ОПЕРАЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ И ОЧИСТКЕ ВЕЩЕСТВ	
3.1. Взвешивание	22
3.2. Перемешивание	22
3.3. Нагревание и охлаждение	24
3.4. Фильтрование	28
4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОСТИ И ОЦЕНКА ЧИСТОТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	
4.1. Температура плавления (<i>Лабораторная работа 1</i>)	31
4.2. Температура кипения (<i>Лабораторная работа 2</i>)	35
4.3. Показатель преломления (<i>Лабораторная работа 3</i>)	38
4.4. Тонкослойная хроматография (<i>Лабораторная работа 4</i>)	39
5. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ	
5.1. Перекристаллизация (<i>Лабораторная работа 5</i>)	45

5.2.	Перегонка	49
5.2.1.	Перегонка при атмосферном давлении (Лабораторная работа 6)	53
5.2.2.	Перегонка при пониженном давлении (Лабораторная работа 7)	56
5.2.3.	Перегонка с водяным паром (Лабораторная работа 8)	58
5.3.	Возгонка (сублимация) (Лабораторная работа 9)	61
5.4.	Экстракция (Лабораторная работа 10)	62
5.5.	Колоночная хроматография (Лабораторная работа 11)	65
5.6.	Разделение смеси веществ (Лабораторная работа 12)	68
	Вопросы к коллоквиуму "Общие методы работы в лаборатории органической химии"	70
6.	ТИПОВЫЕ СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	
6.1.	Синтез бромистого этила	72
6.2.	Синтез этилацетата	73
6.3.	Синтез йодоформа	75
6.4.	Синтез коричной кислоты	76
6.5.	Синтез <i>o</i> - и <i>n</i> -нитрофенолов	78
6.6.	Синтез 4-нитродифенилоксида	81
6.7.	Синтез 1-бензиламиноантрахинона	83
6.8.	Синтез <i>n</i> -нитробензола	85
6.9.	Синтез 1- <i>n</i> -нитробензолазолафта-2 (паракрасный)	87
6.10.	Синтез 2-гидрокси-1-нафталальдегида	88
6.11.	Синтез 9,10-дигидроатрацена	90
6.12.	Синтез 1-амино-2-йодантрахинона	91

ПРИЛОЖЕНИЯ

Основные характеристики некоторых органических соединений	94
Список полезной литературы	95

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум по органической химии является одним из базовых практикумов на химическом факультете университета и дает необходимые навыки и умение грамотного проведения химического эксперимента с использованием органических веществ.

Методические указания к лабораторному практикуму по органической химии содержат основные правила работы в лаборатории органического синтеза, сведения об основной химической посуде, правила ведения записей в лабораторном журнале.

В ходе проведения настоящего лабораторного практикума студенты изучают и практически закрепляют наиболее часто используемые методы разделения и очистки органических соединений, такие как перегонка, перекристаллизация, хроматографические методы. Кроме того, студенты овладевают важнейшими методами идентификации, определения чистоты и индивидуальности органических веществ (определение температуры плавления и кипения, измерение показателя преломления, тонкослойная хроматография).

В последней части практикума студентам предлагается закрепить полученные экспериментальные навыки на примерах проведения нескольких простых синтезов твердых и жидких органических соединений.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН ПРАКТИКУМА

Лабораторный практикум (Часть I): 5 семестр, 18 недель, 72 часа

Недели семестра	Выполняемые лабораторные работы и синтеза	Количество часов
1	Правила техники безопасности при работе в лаборатории органической химии. Химическая посуда и типовое лабораторное оборудование. Сборка приборов из стекла. Справочная химическая литература и пользование ею.	4
2-3	Определение температуры плавления, температуры кипения, показателя преломления. Определение индивидуальности, оценка чистоты и идентификация органических веществ по физико-химическим характеристикам. Хроматография. Метод тонкослойной хроматографии и его использование для аналитических целей. Методы ГЖХ и ЖХ. Спектральные характеристики органических веществ.	8
4-8	Методы разделения и очистки органических веществ: перекристаллизация, возгонка, экстракция, перегонка при атмосферном давлении, перегонка при пониженном давлении, перегонка с водяным паром.	12
7	Разделение и очистка веществ методами колоночной хроматографии.	4
8-10	Разделение смеси веществ кислого, основного и нейтрального характера.	8
11-15	Синтез жидкого органического вещества: а) синтез бромэтана; б) синтез этилацетата; г) синтез вещества по заданию преподавателя.	20

16-18	Синтез твердого органического вещества: а) синтез коричной кислоты; б) синтез йодоформа; в) синтез вещества по заданию преподавателя.	12
-------	--	----

ГРАФИК КОНТРОЛЬНО-ЗАЧЁТНЫХ МЕРОПРИЯТИЙ

Неделя семестра	Контрольно-зачётное мероприятие
6	Коллоквиум "Общие методы работы в лаборатории органической химии".
18	Зачет по органической химии

Лабораторный практикум (Часть II): 6 семестр, 17 недель, 102 часа

Недели семестра	Выполняемые лабораторные работы и синтезы	Количество часов
1-4	Синтез <i>o</i> - и <i>n</i> -нитрофенолов	24
5-6	Синтез 4-нитродифенилоксида	12
7-9	Синтез 1-бензиламиноантрахинона Синтез азокрасителя (паракрасный)	18
10-11	Синтез 2-гидрокси-1-нафтальдегида Синтез 1-гидрокси-5-метилацетофенона	12
12-13	Синтез 9,10-дигидроатрацена Синтез 1-амино-2-йодантрахинона	12
14-17	Курсовая работа: многостадийный синтез органического соединения заданной структуры или реферат	24

ГРАФИК КОНТРОЛЬНО-ЗАЧЁТНЫХ МЕРОПРИЯТИЙ

Неделя семестра	Контрольно-зачётное мероприятие
17	Защита курсовой работы
17	Зачет по органической химии

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Данный лабораторный практикум состоит из двух частей: освоение основных методов работы в лаборатории органической химии и синтетическая часть, направленная на закрепление и совершенствование навыков экспериментальной работы, усвоение основных методов органического синтеза, выработку умения самостоятельно проводить химический эксперимент, обобщать и анализировать его результаты, приобретение навыков исследовательской работы.

2. К работе в лабораторном практикуме допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и усвоившие правила работы в лаборатории органической химии, о чём делается запись в специальном журнале. Необходимо твёрдо усвоить, что успешное выполнение лабораторного практикума возможно лишь при строгом соблюдении правил работы, требований техники безопасности и гигиены труда.

3. В ходе практикума каждый студент должен выполнить серию лабораторных работ, охватывающих такие важные синтетические методы, как реакция электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматическом кольце, превращения заместителей, связанных с ароматическим кольцом, перегруппировки и др.

4. Перед началом каждой лабораторной работы студент проходит собеседование с преподавателем и получает допуск к работе. По выполненной работе студент представляет преподавателю письменный отчёт, оформленный в соответствии с установленными требованиями (см. образец оформления отчёта), и защищает работу. К следующей работе студент допускается тогда, когда у него защищены все выполненные работы, или, в крайнем случае, не защищена только одна предыдущая работа. При защите работы студент должен обнаружить не только чёткое понимание выполненного синтеза, но и знание теоретического материала в объёме, задаваемом перечнем вопросов к лабораторной работе.

5. С целью более глубокого усвоения теоретического материала, связанного с изучаемыми методиками, проводятся практические занятия. Темы занятий указаны ниже.

1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ И РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

К работе в лаборатории органической химии допускаются лишь студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности. Инструктаж проводится преподавателем на первой вводном занятии.

Во время работы в лаборатории студенты обязаны неукоснительно выполнять правила техники безопасности. Студент, нарушивший правила, немедленно отстраняется от лабораторных занятий и допускается к работе лишь после повторного инструктажа.

Работая в лаборатории, обязательно надевать халат, а в некоторых случаях (при работе с особо токсичными и агрессивными веществами) пользоваться защитными перчатками и очками.

Получив задание на работу, необходимо ознакомиться с характеристиками веществ, используемых в синтезе, правилами техники безопасности при работе с ними и составить обстоятельный план работы. Студент может приступать к выполнению работы только с разрешения преподавателя после утверждения им плана работы и (если возникает необходимость) проведенных расчетов.

Производить в лаборатории, какие бы то ни было действия, не связанные с выполнением практикума, запрещается.

Перед началом каждой операции необходимо тщательно осмотреть аппаратуру, посуду, убедиться в их исправности, правильности сборки установки и соответствии взятых реактивов с веществами, указанными в описании синтеза.

При проведении работ при повышенной температуре необходимо собирать прибор так, чтобы можно было быстро и безопасно убрать нагревательный прибор и охладить нагретую поверхность.

Оставлять без присмотра работающую установку категорически запрещается. Закончив работу, нужно обязательно убрать свое рабочее место, тщательно вымыть посуду и сдать рабочее место дежурному студенту или лаборанту. Оставлять полупродукты и реакционные смеси до следующего занятия можно только в посуде с четкой этикеткой с указанием фамилии исполнителя, группы, даты и названия содержимого.

В целях обеспечения безопасности работы необходимо также быть внимательным к соседу, работающему рядом, знать – с какими веществами он работает и какие операции выполняет.

Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту и порядок, не загромождать рабочее место посудой, бумагой и реактивами. **Категорически запрещается** бросать бумагу, битое стекло и другие твердые вещества в раковины, а также сливать в раковины органические вещества, концентрированные растворы кислот и щелочей: для этого в лаборатории имеются специальные емкости.

Обо всех замеченных неисправностях электропроводки, приборов необходимо немедленно сообщать преподавателю. Находясь в лаборатории, необходимо бережно и аккуратно относиться к имуществу лаборатории, приборам, посуде. Не допускать попадания химических веществ на рабочий стол и пол. Если все-таки вещество пролито или рассыпано, необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю и под его контролем собрать вещество и провести соответствующую обработку испорченной поверхности.

Дежурные студенты принимают по окончании занятия индивидуальные рабочие места, приводят в порядок места общего пользования, протирают пол и сдают лабораторию лаборанту.

Уходящий из лаборатории последним обязан проверить: выключены ли вода, электроприборы и вытяжная вентиляция **во всей лаборатории**.

ПОМНИТЕ: несчастного случая, аварии можно избежать, если быть максимально внимательным при выполнении работы и неукоснительно соблюдать правила техники безопасности!

ОСНОВНЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Перед тем, как приступить к выполнению лабораторной работы:

- внимательно ознакомьтесь с методикой выполнения работы;
- убедитесь в наличии всех необходимых приборов и посуды (помните - отсутствующее оборудование во многих случаях можно с успехом заменить другим, а усложненная посуда может быть заменена комбинацией нескольких более простых видов);
- оцените время, необходимое как для выполнения всей работы, так и ее отдельных стадий, определите, какие стадии вы можете провести за отдельное занятие и на какой стадии можно прервать синтез до следующего занятия;
- продумайте весь ход работы с точки зрения ее безопасного проведения.

При выполнении работы постоянно контролируйте и фиксируйте в рабочем журнале:

- последовательность и, в некоторых случаях, длительность всех операций;
- количество используемых реактивов и растворителей на каждой отдельной стадии;
- температуру реакционной массы и ее изменение в ходе синтеза, а также другие видимые изменения (цвет, вязкость и т. п.);
- количество и характеристики очищаемых или разделяемых веществ до и после проведения каждой операции.

При выполнении работы постоянно помните о технике безопасности, анализируйте свою деятельность, обнаруживайте ошибки, устраняйте их и ищите пути лучшего проведения работы!

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ ПО ВЕДЕНИЮ ЗАПИСЕЙ В ЛАБОРАТОРНОМ РАБОЧЕМ ЖУРНАЛЕ

Описание каждого опыта рекомендуется начинать с новой страницы. Каждому опыту необходимо присваивать свой шифр, который записывают в верхнем углу страницы. В другом верхнем углу записывают дату начала опыта. Далее следует наименование опыта или синтеза. Под наименованием опыта приводят структурную формулу очищаемого или разделяемых веществ, схему синтеза. Затем приводят данные обо всех используемых реактивах с указанием их количеств в г (мл) и молях, молекулярных масс и основных физических констант. Отдельно приводят литературные данные о характеристиках целевого продукта с указанием их источника. После вышеуказанных предварительных сведений приводят общий план проведения опыта – указывают все основные стадии и операции по возможности с указанием ориентировочной продолжительности каждой из них. Данная часть отчета заполняется до начала лабораторной работы и утверждается преподавателем!

В следующем разделе дают уже непосредственное описание опыта. Записывать необходимо **все** проводимые операции с указанием всех фиксируемых количественных и качественных характеристик на всех стадиях опыта - длительность выполнения операций, количество взятых на каждой стадии реактивов, температуру, физические константы продукта, данные ТСХ, изменения внешнего вида реакционной массы или продукта с привязкой ко времени или проведенной операции и т.п. **Все записи необходимо делать сразу же после проведения каждой операции.** Если работа выполняется в течение нескольких занятий, надо указывать даты каждого из них. Описание каждой стадии выполняемой работы должно быть таким, чтобы по Вашей записи можно было воспроизвести опыт и получить те же результаты, не обращаясь к другим источникам, однако описание при этом не должно содержать лишних слов и ненужной информации. Наиболее важные детали описания надо тем или иным способом выделять, и описание должно легко восприниматься зрителем.

Старайтесь вести запись компактно, однако имейте в виду, что

незначительная экономия бумаги часто оборачивается потерей наглядности и информативности. Тонкослойные хроматограммы в журнале зарисовывают с указанием условий (адсорбент, элюент). При описании опытов необходимо выделять в тексте особо опасные стадии и операции и указывать необходимые меры предосторожности при их выполнении. Желательно также записывать и собственные рекомендации по улучшению и совершенствованию опытов.

Помните: описание опыта в рабочем журнале – это не переписанная методика, а точная запись всех Ваших действий, наблюдений и полученных результатов!

Описание каждого законченного опыта должно сопровождаться кратким отчетом, в котором должна быть сформулирована цель опыта, используемые средства и методики, полученные результаты, анализ и оценка результатов и всего опыта в целом.

До начала синтетической работы составляется первая часть отчета, включающая п. 1-7 по предлагаемому образцу для представления преподавателю при получении допуска к работе.

ОБРАЗЕЦ ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЁТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

1. Название работы.
2. Работа начата _____ (указать дату).
3. Уравнения основной и побочной реакций.
4. Расчёт количества исходных соединений (даётся в виде таблицы, которая приведена ниже).

Исходные соединения					Требуемые количества						
Название, формула	Мол. масса	плотность	tпл	tкип	По теории			Взято для опыта			
					моль	г	мл	моль	г	мл	

5. Расчёт теоретического выхода продукта реакции.

6. Основные этапы синтеза (перечисляются основные операции, например, загрузка реагентов, кипячение реакционной смеси и т.д.)

7. Рисунки или схемы приборов и установок.

8. Описание хода синтеза. (Описание хода синтеза не должно быть пересказом методички. Оно представляет собой хорошо продуманное и подробно изложенное описание проведённого опыта, отражающие живые наблюдения экспериментатора).

9. Выход и свойства продуктов реакции даются в виде таблицы.

Полученное соединение	Выход		Свойства	
	г	%	установленные в работе	по литературным данным
			$t_{пл}$ $t_{кип}$ показатель преломления	

10. Работа окончена _____ (указать дату).

11. Вывод по проделанной работе и полученным результатам.

12. Подпись преподавателя.

По окончании работы студент представляет оформленный отчет и защищает работу. Контрольные вопросы к лабораторным работам могут включать в себя разделы, не освещенные в настоящем методическом руководстве и требуют самостоятельной проработки рекомендованной литературы.

2. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОБОРУДОВАНИИ И МЕТОДАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ, РАЗДЕЛЕНИИ И ОЧИСТКЕ ВЕЩЕСТВ

2.1. Химическая посуда

В лаборатории органической химии большинство химических реакций и операций по разделению и очистке веществ проводится в стеклянных приборах и посуде. Наиболее часто используют следующую стеклянную посуду (см. рис. 1):

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

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

Колбы для отсасывания (4) (колбы Бунзена) – изготавливают толстостенными и применяют только для фильтрования растворов под вакуумом водоструйного насоса.

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

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

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

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

Колбы круглодонные (8) применяют для нагревания веществ

при повышенной температуре и работ под вакуумом.

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

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

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

Воздушный холодильник (14) – используют при перегонки высококипящих жидкостей (т. кип. выше 150°C).

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

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

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

Пауки (18) применяют при фракционной вакуумной перегонке жидкостей.

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

Насадки Вюрца (20), Кляйзена (21), дефлегматоры (22), присоединенные к круглодонным колбам (8), позволяют использовать последние в качестве колб Вюрца (10), Кляйзена (11) или колб для фракционной перегонки (12).

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

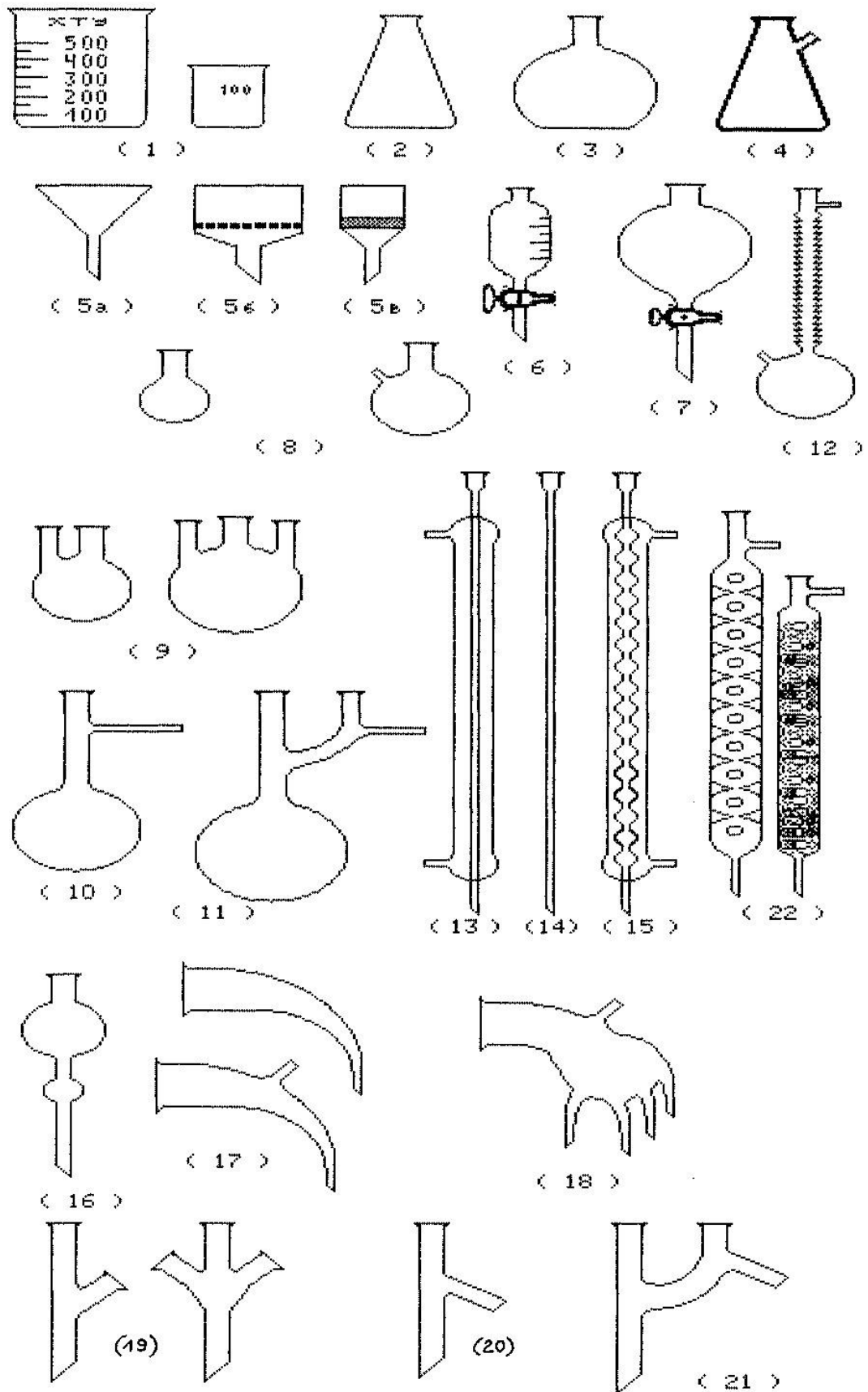


Рис.1. Стекло́нная химическая посуда

2.2. Основные правила сборки приборов из стеклянной посуды и работы с ними

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

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

Резиновые пробки и шланги разрушаются под действием сильных кислот и галогенов, набухают при контакте с органическими растворителями. Кроме того, органические вещества извлекают из пробок растворимые соединения и загрязняются ими. По возможности необходимо производить соединение таким образом, чтобы исключить непосредственный контакт жидкостей с местом соединения. При соединении на пробках конец входящей в пробку детали должен выступать из пробки на 20-25 мм (рис. 2), тогда стекающая жидкость не будет касаться пробки. (В отдельных случаях пробку может заменить короткий отрезок гладкой резиновой трубки соответствующего диаметра).

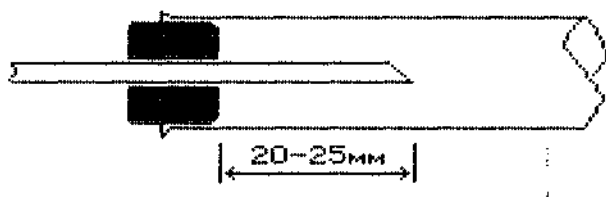


Рис. 2. Соединение деталей при помощи резиновой пробки

Наиболее удобна в работе стеклянная посуда с нормальными (конусными) шлифами (конусные шлифы подразделяются по максимальному диаметру, чаще всего используются шлифы с максимальным диаметром 14.5, 19 и 29 мм) (рис. 3). Детали с различающимися по диаметру шлифами соединяют с помощью переходов (рис. 4). Кроме того, бывают плоские, цилиндрические и шаровые шлифы.

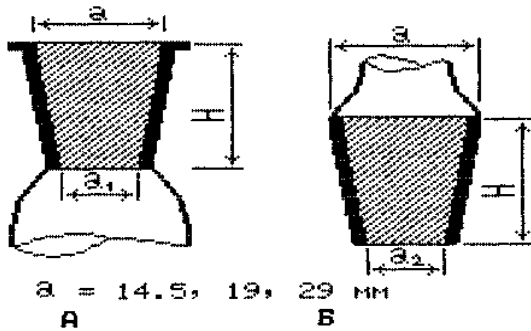


Рис. 3. Нормальный (конусный) шлиф (А – муфта, Б – керн)

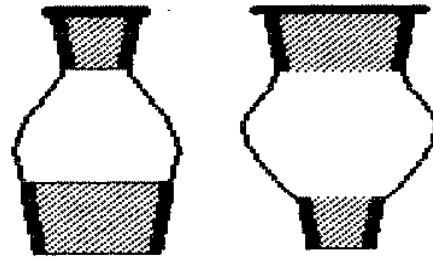


Рис. 4. Переходы

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

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

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

При работе при атмосферном давлении с соединениями на пробках **нельзя** употреблять смазку, т. к. пробка будет выскальзывать из отверстия. Перед сборкой приборов на шлифах, как при работе в вакууме, так и при атмосферном давлении, шлифы необходимо смазывать. Небольшое количество смазки наносят узким кольцом на центральную часть керна, и, соединив керн с муфтой,

легким вращением равномерно распределяют смазку до образования прозрачного кольца.

Сборка прибора и крепление его деталей всегда необходимо начинать с "головы", то есть с колбы, в которую первоначально загружают вещество. Во всех случаях высота крепления колбы должна быть такой, чтобы в ходе операции (синтез, перегонка и т. п.) под колбу можно было свободно поставить и убрать плитку (баню), а также изменить расстояние между колбой и плиткой.

Все приборы, за исключением приборов для перегонки, необходимо крепить на одном штативе.

Между металлической поверхностью лапок, зажимов, колец и стеклянными деталями всегда должны быть резиновые или кожаные прокладки.

Колбу крепят лапкой или зажимом за верхнюю часть горла. При горизонтальном или наклонном креплении деталей (холодильников и т. п.) неподвижная часть зажима лапки помещается обязательно снизу, закрепляемая деталь должна на ней лежать без напряжений. Чтобы избежать поломки стеклянной детали при креплении, необходимо вначале рукой зажать лапку (зажим) и закрутить барашек на зажиме до упора (без усилия!). Каждая деталь прибора должна быть закреплена, нельзя крепить детали просто надеванием на пробку (шлиф).

2.3. Некоторые общие требования к приборам и правила работы с ними

Перед сборкой прибора проверьте целостность используемой стеклянной посуды. Запрещается пользоваться посудой с отбитыми краями, трещинами и т. п.

Перед сборкой прибора, а также после его сборки, подумайте, позволяет ли конструкция прибора, расположение деталей осуществлять все необходимые в ходе работы операции (прибавление реактивов, измерение и регулирование температуры реакционной массы, смену приемников и т.п.).

Загружать вещество в прибор разрешается только после его полной сборки.

Во всех случаях нельзя заполнять колбы более чем на 2/3 их объема. При работе при атмосферном давлении любой прибор **обязательно** должен иметь сообщение с атмосферой.

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

Разборку прибора производят в порядке, противоположном сборке.

Шланги, которые не удастся легко снять при разборке прибора, лучше срезать, так как при снятии прилипшего к стеклу шланга можно сломать стекло и поранить руки.

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

Мелкую посуду сушат в сушильном шкафу при 100 – 110° С, а крупную – просто на воздухе.

3. ОСНОВНЫЕ ОПЕРАЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ И ОЧИСТКЕ ВЕЩЕСТВ

3.1. Взвешивание

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

Перед началом взвешивания необходимо убедиться в исправности весов. Легколетучие или неприятно пахнущие жидкости необходимо взвешивать в закрытой посуде, добавление или удаление избытка жидкости производить под тягой. Твердые вещества взвешивают в химическом стаканчике, либо в специально изготовленной коробочке из плотной бумаги, лучше кальки. Нельзя помещать вещество непосредственно на чашку весов или производить взвешивание просто на листочке бумаги, тем более на фильтровальной. Взвешивание тары производят до помещения в нее взвешиваемого вещества. При взвешивании на равноплечих весах ставить и убирать груз и гири на чашки весов можно только при арретированных весах. Гири следует брать только специальным пинцетом.

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

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

3.2. Перемешивание

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

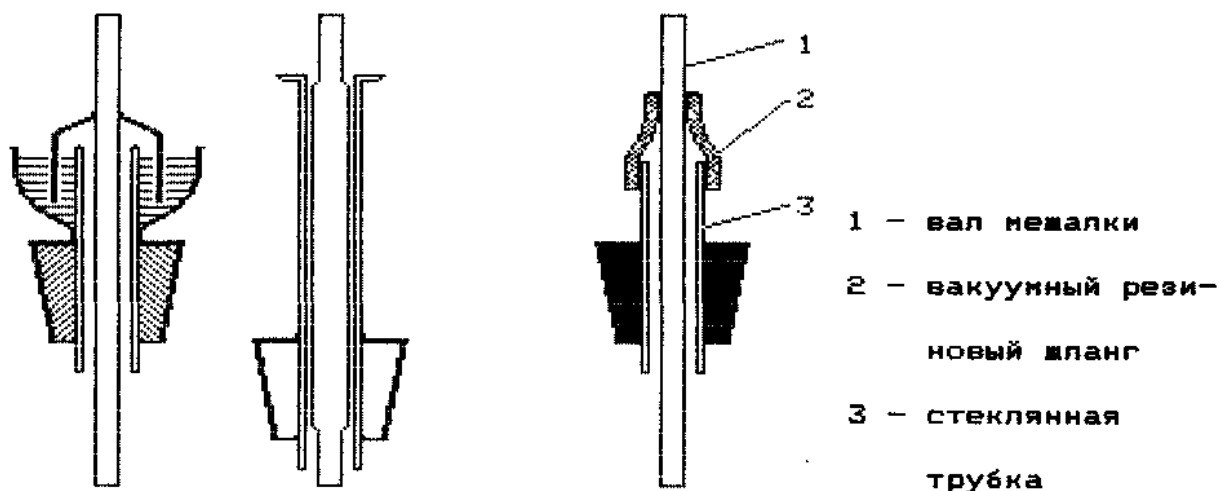
творение веществ, протекание реакции, уменьшает возможность локальных перегревов и повышений концентраций веществ и т.п. и всегда благоприятно сказывается на химическом процессе.

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

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

При перемешивании жидкостей при температуре, далекой от их температуры кипения, а также тогда, когда непосредственный контакт реакционной массы с атмосферой не влияет на ход реакции, стержень мешалки помещают в резиновую пробку с отверстием, немного большим диаметра стержня. Пробку либо вставляют в горло колбы (если горл несколько - то в центральное), либо закрепляют зажимом на штативе. Чтобы обеспечить плавное вращение мешалки, на стержень перед его входом в отверстие пробки вносят 1-2 капли глицерина или немного вазелина для смазывания трущихся поверхностей пробки и стержня.

При перемешивании жидкостей в приборах, снабженных обратным холодильником, а также, если содержимое реакционного сосуда не должно сообщаться с атмосферой, ввод стержня мешалки в сосуд необходимо уплотнить. С этой целью применяют мешалки с затворами, лучше всего использовать затворы с цилиндрическими шлифами (рис. 5) или уплотнителями (рис. 6).



(а) (б)

Рис. 5. Затворы: жидкостный (а), Рис. 6. Резиновое с цилиндрическим шлифом (б) уплотнение

Часто используют резиновое уплотнение (рис. 6). В пробку вставляют направляющую трубку, имеющую диаметр на 2-3 мм больше, чем диаметр стержня мешалки, на эту трубку надевают кусочек резинового вакуумного шланга, который, с одной стороны, плотно облегает стержень, а с другой стороны, при наличии смазки (глицерин, вазелин), не препятствует свободному вращению стержня.

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

3.3. Нагревание и охлаждение

Все органические реакции и процессы, протекающие при выделении и очистке веществ, существенно зависят от температуры и

поэтому, во многих случаях, оказывается необходимо применять нагревание или охлаждение реакционного сосуда.

При выборе способа *нагревания* и нагревателя учитывают цель нагревания (проведение реакции при повышенной температуре, доведение раствора до кипения, длительное кипячение и т.д.), а также степень, скорость, длительность, вид нагреваемой жидкости. Помните – **применение нагревателей и работа с органическими веществами при повышенных температурах требуют тщательного соблюдения правил техники безопасности и осторожности в работе!**

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

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

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

Наиболее хороший и безопасный способ нагревания – использование нагревательных жидкостных бань. Жидкостные бани позволяют избегать перегрева (тем более локального) и обеспечивают равномерное нагревание, а также дают возможность поддерживать необходимый температурный режим в течение достаточно длительного времени. Температура жидкости в бане должна быть на 20-30° С выше необходимой температуры в нагреваемом сосуде. В большинстве случаев нагрев бани до заданной температуры осуществляется заранее. Температуру нагрева в некоторых пределах

можно регулировать глубиной погружения колбы в жидкость бани. Температуру бани контролируют техническим термометром, закрепленным зажимом на штативе так, чтобы он не касался стенок и дна бани.

В качестве жидкости в жидкостных банях используют вещества, неспособные легко воспламеняться, обладающие достаточно высокой температурой кипения. Так, при нагревании колбы до температур порядка $80-90^{\circ}\text{C}$, используют водяные бани (однако их нельзя использовать при работе с металлическим натрием!). При нагревании от 100 до 200°C удобны глицериновые и гликолевые (этиленгликоль, диэтиленгликоль и т.д.) бани. Попадание в такую баню воды не опасно, а остающаяся на поверхности колбы жидкость легко смывается водой. Для нагревания до 250°C применяют масляные (лучше всего силиконовое масло) и парафиновые бани. При высоких температурах жидкостные бани начинают "дымить" и с ними необходимо работать только под тягой.

В ряде случаев можно применять воздушную баню из термостойкого стекла (рис.7). Такая баня обладает малой тепловой инерцией, однако не позволяет передавать большие количества тепла.

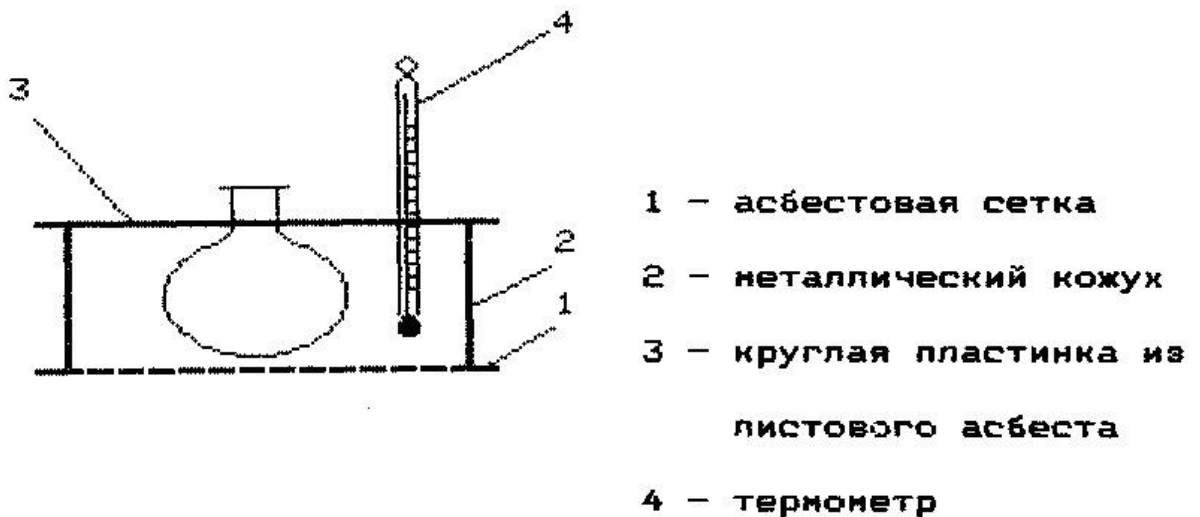


Рис. 7. Воздушная баня

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

1. При нагревании жидкостей любым способом с целью равномерного нагрева и избежание перегрева необходимо их переме-

шивание (ручное или механическое).

2. При кипячении жидкостей во избежание их перегрева и выброса в нагреваемую жидкость обязательно помещают кипяtilьные камешки. Если кипячение было остановлено, то перед его возобновлением необходимо в нагреваемую жидкость добавить несколько новых камешков. Обычно в качестве таких камешков используют кусочки фарфоровой посуды, размером в поперечнике 2-3 мм. **Кипяtilьные камешки нельзя помещать в горячие жидкости во избежание их резкого вскипания!**

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

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

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

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

Чтобы достичь температур ниже 0° С, обычно используют смеси тонкоизмельченного льда или снега с солями. Наиболее ча-

сто применяют смесь льда и поваренной соли в соотношении 3:1, дающей возможность охлаждать до -20°C . Такую смесь готовят отдельно, затем покрывают ею дно бани, помещают в баню охлаждаемый сосуд и обкладывают затем его со всех сторон охлаждающей смесью. Чтобы охлаждающая смесь действовала дольше, баню рекомендуется обернуть асбестовой тканью или хотя бы укутать полотенцем.

3.4. Фильтрация

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

Обычный прибор для фильтрации под вакуумом состоит из фарфоровой или стеклянной воронки с дырчатой перегородкой (воронка Бюхнера) и толстостенной конической колбы с боковым отводом (колба Бунзена), подключенной к водоструйному насосу через предохранительную склянку (рис. 8).

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

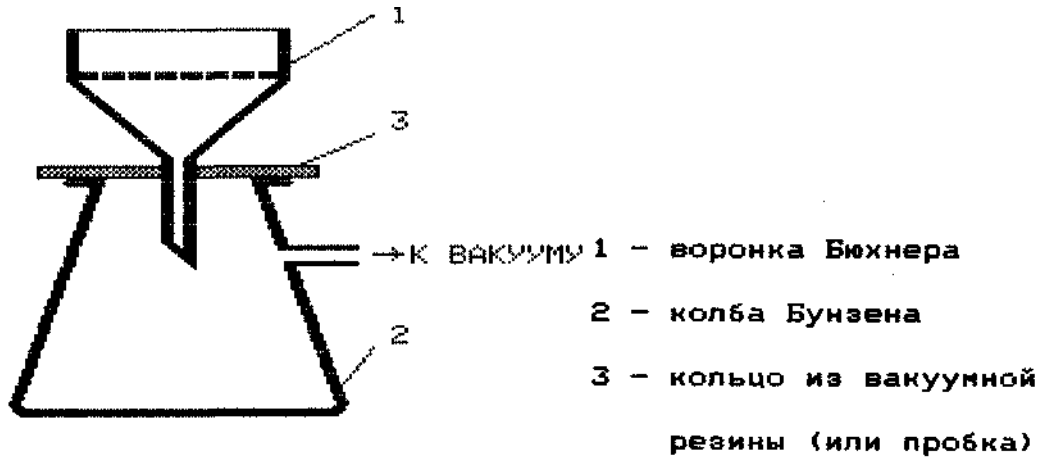


Рис. 8. Прибор для фильтрования под вакуумом (нутч-фильтр)

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

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

Первоначально на фильтр наливают небольшое количество раствора с осадком, затем доливают суспензию в воронку по мере фильтрования. В тех случаях, когда осадок является целевым продуктом, его необходимо тщательно промыть чистым растворите-

лем. Чтобы избежать потерь осадка за счет его растворимости, используют минимальное количество промывной жидкости. Для повышения эффективности промывания взятое количество растворителя используют не в один прием, а несколькими порциями.

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

Если осадок склонен к слипанию, то он не очень хорошо промывается подобным образом. В этих случаях осадок следует осторожно перемешать в воронке (а еще лучше перенести его для этого с фильтра в стакан) с небольшим количеством растворителя, после чего провести фильтрование.

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

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

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОСТИ И ОЦЕНКА ЧИСТОТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

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

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

4.1. Температура плавления

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

Термином "температура плавления" в органической химии обычно обозначают интервал температур, в котором твердое тело переходит в жидкость. С помощью простых методов, используемых в лабораториях органической химии, плавление чистого вещества наблюдается в интервале от нескольких десятых градуса до целого градуса. Если полученное вещество имеет постоянную температуру плавления в интервале не более одного градуса, не изменяющуюся при дальнейшей очистке (чаще всего путем перекри-

сталлизации), то оно может с высокой степенью достоверности считаться чистым.

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

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

Определение температуры плавления в капилляре

Подготовка образца. Для определения температуры плавления применяют тонкостенные капиллярные трубки длиной около 4 см и внутренним диаметром 0.6-1 мм, запаянные с одного конца. Края незапаянного конца капилляра должны быть ровно обрезаны. Если имеется незапаянная капиллярная трубка, то, для изготовления капилляра, гладко обрезают конец и, вращая капилляр между большим и указательным пальцами и стараясь сохранить ось вращения неподвижной, осторожно вводят конец капилляра в сопри-

косновение с краем пламени спиртовки. Образовавшееся дно капилляра должно быть как можно более тонким и ровным.

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

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

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

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

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

ким образом температура бывает на несколько градусов завышена по сравнению с истинной. После того, как установлено примерное значение температуры плавления, проводят второе определение в приборе, быстро поднимая температуру до значения примерно на $10-15^{\circ}$ ниже приблизительно найденной температуры плавления. Дальнейший подъем температуры уже осуществляют медленно. На рис. 9 изображен прибор для более точного определения температуры плавления в интервале температур от 40 до 210°C . В колбу 1, заполненную серной кислотой или глицерином, вставляется специальная пробирка 2, в которой закреплен термометр 4. Отверстия 3 на внешнем и внутреннем шлифе должны совпадать, чтобы в пробирке 2 не создавалось давление при нагревании. Существуют и другие типы приборов для определения температуры плавления, например, с регулируемой нагревательной спиралью на внутренней пробирке.

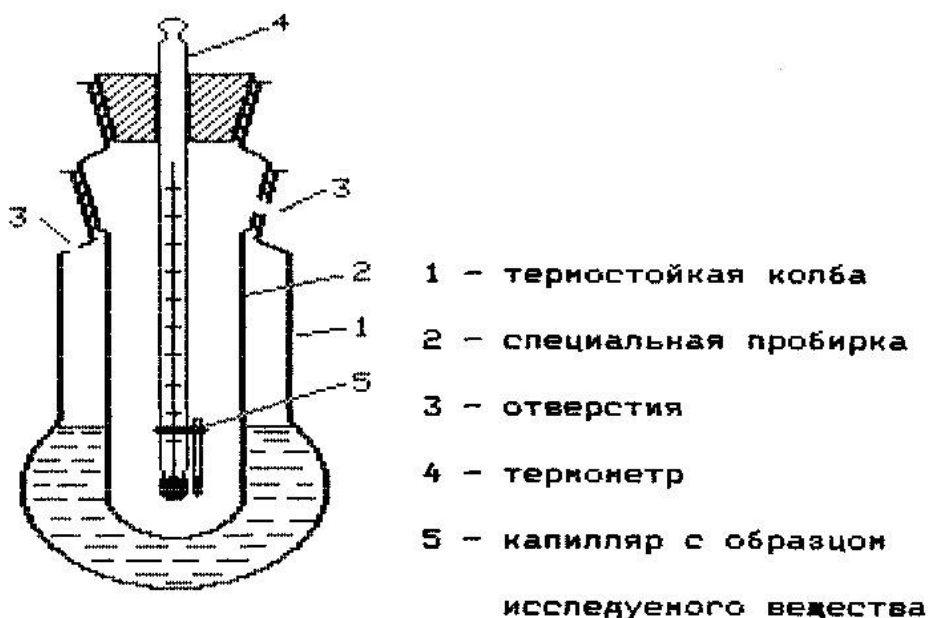


Рис. 9. Прибор для определения температуры плавления

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

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

РАБОТА 1. Определение температуры плавления

Реактивы

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

Приборы и посуда

- прибор (см. рис. 9)
- ртутный термометр (0-150°)
- фарфоровая ступка с пестиком
- шпатель (скальпель)
- стеклянные капилляры
- стеклянная трубка (d=10мм, h=50см)
- плитка с закрытой спиралью
- спиртовая горелка

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

4.2. Температура кипения

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

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

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

- для определения температуры кипения необходимо использовать уже предварительно очищенную перегонкой жидкость;
- термометр должен быть вставлен так, чтобы его ртутный резервуар находился на 5 мм ниже бокового отвода;
- скорость перегонки должна быть достаточно медленной (1-2 капли в секунду);
- снимать показания термометра можно только после установления стационарного режима перегонки после отгонки первой фракции;
- жидкость должна кипеть без перегрева.

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

Для высококипящих жидкостей иногда требуется вносить поправку в найденную величину температуры кипения. Это связано с тем, что в некоторых случаях при перегонке не весь ртутный столбик термометра находится в парах жидкости и часть столбика охлаждается внешним воздухом. При температурах до 100° С эта ошибка незначительна, но она может достигать до 3-5° С при температуре 200° С и до 6-10° С при 250° С. Ошибка может быть исправлена прибавлением "поправки на выступающий столбик ртути" (см., например [2, с.57] или [3, с.72]).

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

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

прекращают и дают прибору медленно охлаждаться до такой температуры, при которой пузырьки пара перестанут выходить из отверстия капилляра. Данная температура и считается **температурой кипения**.

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

- 2 мм рт. столба при температуре окружающей среды 13-20° С,
- 3 мм рт. столба при температуре окружающей среды 21-28° С,
- 4 мм рт. столба при температуре окружающей среды 29-35° С.

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

Температурные пределы кипения, °С	Поправка, °С на каждый мм. рт. столба
10.....30	0.035
30.....50	0.038
50.....70	0.040
70.....90	0.042
90.....110	0.045
110.....130	0.047
130.....150	0.050
150.....170	0.052
170.....190	0.054
190.....210	0.057
210.....230	0.059

230.....250

0.062

**РАБОТА 2. Определение температуры кипения
по методу Сиволобова**

Реактивы:

•набор растворителей
ацетон
этиловый спирт
толуол

Приборы и посуда

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

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

4.3. Показатель преломления света

Показатель преломления, также как и температуры плавления и кипения, применяют для идентификации и проверки чистоты веществ (в первую очередь жидких). Для жидких органических веществ показатель преломления обычно лежит в пределах от 1.3 до 1.8.

Показатель преломления сильно зависит от температуры. У большинства органических жидкостей он падает с ростом температуры на 1°С примерно на 0.0004. Также величина показателя преломления зависит от длины волны света. Обычно показатель преломления дается для спектральной D-линии паров натрия (589 нм). Температуру и длину волны отмечают при значении показателя преломления индексами: n_D^{20} .

Прибор для измерения показателя преломления называется рефрактометром. В лаборатории органической химии применяют рефрактометр Аббе. Во время измерения следует поддерживать с помощью термостата постоянную температуру (с точностью не

ниже $\pm 0.2^\circ \text{C}$).

Открывают верхнее полушарие рефрактометра и протирают ватой, смоченной эфиром, грани осветительной и измерительной призм. На плоскость измерительной призмы наносят пипеткой каплю исследуемого вещества. (Пипетка не должна касаться призмы!) Осторожно закрывают верхнее полушарие. Устанавливают с помощью зеркала освещение поля зрения в окуляре, фокусируют его на шкалу прибора. Вращая маховичок прибора, находят границу раздела света и тени и устанавливают ее в перекрестье сетки. Затем снимают отсчет с точностью до четвертого знака (четвертый знак оценивают приблизительно). Результат измерения записывают так: $n_d = 1.3456$. После измерения призмы прибора осторожно протирают ватным тампоном, смоченным толуолом или гексаном (нельзя применять ацетон). Растворяющиеся в воде жидкости можно удалять дистиллированной водой.

РАБОТА 3. Определение показателя преломления

Реактивы

- набор жидких органических веществ
- дистиллированная вода

Приборы и посуда

- рефрактометр Аббе (ИРФ 22)
- вата
- пипетки

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

4.4. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) на пластинах представляет собой разновидность адсорбционной хроматографии и является сейчас наиболее быстрым, легким и часто применяемым методом оценки чистоты органических веществ. Кроме того, этот метод нередко применяют для анализа смесей, а также как метод кон-

троля над протеканием реакций.

В качестве неподвижной фазы чаще всего используют окись алюминия или силикагель (гидратированный диоксид кремния), которые распределяют равномерно по поверхности стеклянной или металлической пластины. Очень удобны в работе пластинки со слоем адсорбента, закрепленным на пластинке с помощью связующего (гипса). Широкое применение в наших лабораториях находят готовые пластинки "Silufol UV 254" (фирмы Cavalier), состоящие из закрепленного с помощью крахмала на алюминиевой фольге слоя силикагеля с флюоресцирующей добавкой.

Если исследуемое вещество (или смесь веществ) – жидкость, то его можно использовать для хроматографического анализа либо в виде раствора в любом легколетучем растворителе, либо непосредственно, без применения разбавителей. Твердые вещества предварительно растворяют в подходящем растворителе (достаточно взять 1-2 крупинки размером с обычные сахарные в 2-3 каплях растворителя). Желательно, чтобы растворитель был как можно менее полярным и более летучим, для этой цели обычно применяют хлороформ, гексан и т. п. (Совсем необязательно, чтобы применяемый для этой цели растворитель был и элюентом)

Нанесение веществ. Анализируемую жидкость наносят на пластинку тонким капилляром диаметром около 0.5 мм, можно и меньше. Рабочий край капилляра должен быть ровным. Капилляр заполняют простым прикосновением его конца к поверхности раствора. На пластинку раствор наносят прикосновением капилляра в точке, отстоящей от одного из краев пластинки примерно на 1.0 - 1.5 см. При нанесении на одну пластину нескольких проб расстояние между ними должно быть не менее 1.5 см. Количество наносимого раствора должно быть таким, чтобы диаметр пятна на пластинке не был больше 0.5 см. Если анализируемый раствор сильно разбавлен, то нанесенное пятно высушивают и вновь наносят пятно в это же место, и так делают несколько раз. Следует отметить, что на качестве хроматограммы сильно сказывается абсолютное количество наносимой пробы и размер стартового пятна. При большом диаметре стартового пятна вещества плохо разделяются. При нанесении излишне больших количеств (даже при нормальном размере

стартового пятна) пятна разделяемых веществ имеют "хвосты", также затрудняющие хроматографический анализ. Поэтому рекомендуется сделать несколько пробных хроматограмм для подбора оптимального количества наносимой пробы.

Хроматографирование проводят в плотно закрытой камере, атмосфера которой насыщена парами элюента. В качестве камеры можно использовать стакан или бюкс, накрытый стеклянной крышкой. На дно камеры наливают элюент (индивидуальный растворитель или смесь растворителей с разной полярностью) слоем 3-4 мм, опускают на дно стакана (или бюкса) пластинку вниз краем с нанесенной пробой и закрывают камеру крышкой (рис. 10). Нельзя допускать, чтобы пятно пробы хотя бы частично было погружено в элюент.

Под действием капиллярных сил элюент смачивает пластинку и поднимается по ней вверх, увлекая за собой вещества, содержащиеся в нанесенной пробе, причем скорость перемещения каждого вещества зависит от его природы и условий проведения хроматографирования (в первую очередь от природы неподвижной фазы и элюента и других факторов).

Когда фронт поднимающегося элюента оказывается на расстоянии примерно 1 см от верхнего края пластинки, ее вынимают из камеры, высушивают (под тягой!) и анализируют полученную хроматограмму.

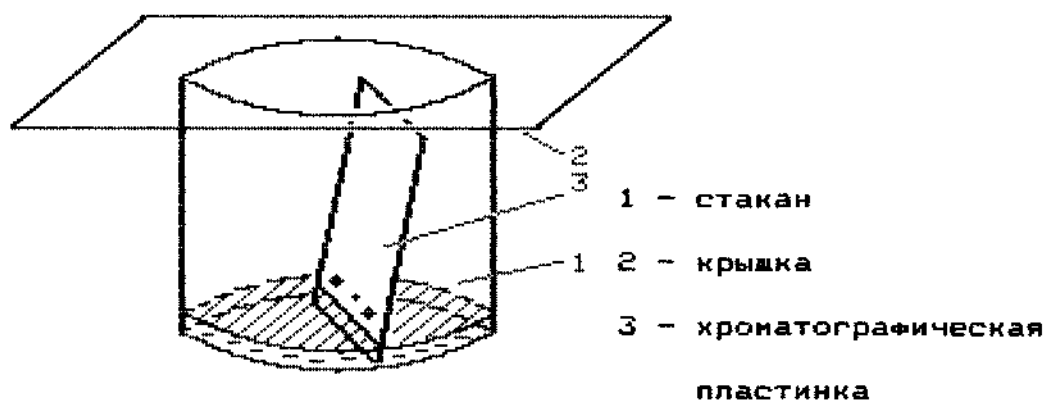


Рис. 10. Камера с пластинкой для тонкослойной хроматографии

Разные вещества проявляются на хроматограмме в виде пятен круглой или вытянутой формы. Общий вид проявленной хроматограммы трёх анализируемых образцов, нанесённых на одну пластинку, приведён на рис. 11.

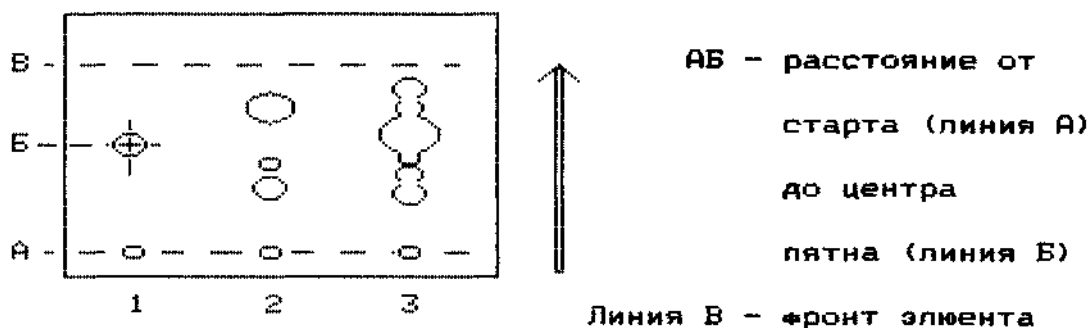


Рис. 11. Проявленная хроматографическая пластинка

Для каждого конкретного вещества отношение расстояния, пройденного пятном вещества (АБ), к расстоянию от линии старта до фронта растворителя (АВ) при постоянных условиях хроматографирования (размер пробы, природа пластинки и элюента, угол наклона пластинки и т.д.) есть величина постоянная и обозначается: $R_f = \text{АБ} / \text{АВ}$.

Однако строгое соблюдение всех условий хроматографирования весьма затруднительно, и, хотя и имеются табличные значения факторов замедления R_f для ряда веществ, полученные при определенных условиях, для хроматографической идентификации значительно удобнее и надежнее использование свидетеля – индивидуального соединения известного строения, которое присутствует или может присутствовать в анализируемой смеси веществ.

Свидетель наносят на ту же хроматографическую пластинку, что и исследуемую смесь веществ и по совпадению R_f свидетеля и одного из пятен смеси идентифицируют пятно вещества - свидетеля среди пятен смеси (рис. 12).

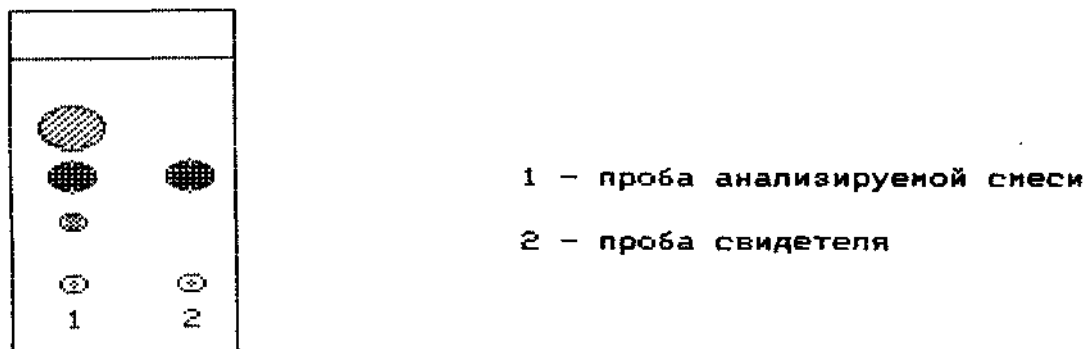


Рис. 12. Хроматограмма смеси веществ со свидетелем

Если на хроматограмме присутствует только пятно исследуемого вещества и отсутствуют пятна других веществ (примесей), то исследуемое вещество считают хроматографически чистым.

Выбор элюента. Выбор подходящего растворителя (элюента) во многих случаях сказывается решающее значение на эффективность хроматографического разделения веществ. Поскольку в большинстве случаев разделяемые вещества достаточно полярны, то качественно работает общее правило: чем более полярен элюент, тем сильнее он вытесняет вещество с адсорбента (т. е. пятно вещества перемещается по пластинке с большей скоростью). По способности вытеснять из адсорбента (перемещать вдоль слоя адсорбента) вещества растворители можно расположить в определенном порядке (элюотропный ряд), обычно зависящем от диэлектрической проницаемости растворителя – ϵ (чем больше ϵ , тем больше элюирующая способность элюента – элюотропный ряд Траппе):

	ϵ		ϵ
Вода	80.0	Хлороформ	5.2
Метилловый спирт	31.2	Хлористый метилен	2.2
Этиловый спирт	25.8	Бензол	2.3
<i>n</i> -Пропиловый спирт	22.8	Толуол	2.3
Ацетон	21.5	Трихлорэтилен	3.4

Дихлорэтан	10.4	Четыреххлористый углерод	2.2
Этилацетат	6.1	Циклогексан	2.0
Амилацетат	5.1	Петролейный эфир	1.9
Этиловый эфир	4.4		
Диоксан	8.9		

При *хроматографическом* анализе смеси веществ стараются подобрать такой растворитель, чтобы пятна всех компонентов смеси равномерно распределялись по пластинке. При хроматографической оценке чистоты индивидуального вещества лучше всего брать элюент, в котором R_f анализируемого соединения около 0.50-0.60 (т.е. пятно на середине пластины). Более достоверные результаты анализа смеси соединений или чистоты образца получают, делая несколько хроматограмм в различных растворителях. Нередко не удается подобрать индивидуальный растворитель, дающий удовлетворяющую химика хроматограмму. В этом случае рекомендуется применять смеси двух (а иногда и трех) растворителей различной (лучше близкой) полярности. Подбор состава смеси начинают с добавления к менее полярному элюенту более полярного в количестве 1-2 %, постепенно увеличивая его долю в пределе до 50%. Начинать подбор растворителя обычно лучше всего с хлороформа, переходя затем к более полярным растворителям, если необходимо поднять пятно, или к менее полярному при необходимости опустить их. Нередко путем правильного подбора элюента (или смеси элюентов) удается не просто поднять или опустить пятно, но и нужным образом "растянуть" хроматограмму.

Обнаружение пятен веществ на хроматограмме. Многие органические соединения не имеют окраски и поэтому их пятна на хроматограмме невидимы. В большинстве случаев хроматографические пятна можно сделать видимыми путем обработки их *парами йода*, помещая пластинку в закрытый сосуд, в котором находится немного кристаллического йода. Многие бесцветные пятна можно обнаружить при рассматривании пластинок в УФ-свете (для этого лучше всего использовать пластинки с добавленным к адсорбенту

флюоресцирующим индикатором, например, Silufol-UV 254). Существуют и другие приемы проявления пятен.

РАБОТА 4. Тонкослойная хроматография

Реактивы

- индивидуальные окрашенные органические вещества
- их смеси
- растворители:
ацетон
эфир
гексан

Приборы и посуда

- хроматографические пластинки “Silufol UV 254” или “Silufol UV 385”
- бюксы или стаканчики со стеклом
- капилляры
- камера с парами йода

Цель данной работы – получить качественные хроматограммы, то есть, чтобы R_f компонентов были в пределах 0.2-0.8 и идентифицировать отдельные компоненты в смесях неизвестного состава, используя метод свидетелей.

Рассчитать значения R_f для всех компонентов смесей и индивидуальных соединений.

5. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

5.1. Перекристаллизация

Перекристаллизация является важнейшим методом очистки твердых веществ. Этим методом можно отделять как более растворимые, так и менее растворимые примеси. Однако следует иметь в виду, что перекристаллизация как метод очистки эффективна только для отделения небольших количеств примесей, то есть является методом очистки, но не методом разделения. При содержании основного вещества менее 90-95% перекристаллизация проходит с большими потерями и не даёт высокой степени очистки. В этих случаях до перекристаллизации желательно избавиться от основной

части загрязнений с помощью других методов. Необходимо также учитывать, что перекристаллизация всегда сопровождается потерей вещества, при этом потери тем больше, чем больше загрязнено вещество.

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

Подходящим растворителем для перекристаллизации будет такой, который плохо растворяет вещество на холоду, хорошо растворяет при кипячении, и при охлаждении полученного раствора выпадают кристаллы очищенного вещества. При подборе растворителя обычно стремятся, в первую очередь, использовать наименее токсичные, представляющие наименьшую опасность в пожарном отношении и доступные жидкости. Если вещество перекристаллизуется из нескольких растворителей, то следует помнить, что кристаллизация из растворов меньшей концентрации обеспечивает большую степень чистоты. В том случае, если не удастся подобрать подходящий растворитель, используют смеси растворителей. Для этого берут две жидкости: одну, которая хорошо растворяет вещество, и другую, неограниченно смешивающуюся с первой и плохо растворяющую очищаемое вещество. Растворяют вещество в первом растворителе и приливают второй растворитель до выпадения осадка, затем нагревают смесь до кипения. Если осадок при нагревании растворяется, а затем при охлаждении опять выпадает, то из такой смеси можно перекристаллизовать.

Подбор растворителя для перекристаллизации проводят путем пробирочных опытов, для которых обычно достаточно 5-10 мг вещества и нескольких капель растворителя. Соотношение вещества и растворителя в пробирочных опытах оценивают приблизительно. Подбор смеси растворителей лучше проводить на укрупненных пробах, чтобы иметь возможность оценивать количественно оптимальный состав смеси. Удобен растворитель, 5-10 мл которого растворяют примерно 0.1-0.5 г вещества или, при необходимости, 1 л

должен растворять около 200 г вещества).

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

Для ускорения появления кристаллов применяют быстрое и сильное охлаждение раствора, внесение затравки – 1-2 кристаллика вещества. Очень эффективно растирание раствора стеклянной палочкой на стенках пробирки или колбы. Чтобы вещество не выделялось в виде масла, следует выбирать растворитель с температурой кипения на 10-15°С ниже температуры плавления перекристаллизуемого вещества. На основе приблизительной оценки количества растворителя, необходимого для перекристаллизации всего вещества, подбирают колбу такого размера, чтобы максимальное ее заполнение растворителем не превышало 2/3 ее объема (убедитесь в чистоте колбы и отсутствии на ней трещин!). До перекристаллизации вещество надо взвесить, а также определить степень его чистоты ($t_{пл.}$, ТСХ).

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

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

можных источников воспламенения, нагревание производить соответствующими приборами.

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

Для уменьшения кристаллизации вещества на фильтре (при этом возможно забивание его пор) часто используют несколько большее количество растворителя, чем необходимо для простой перекристаллизации. После отделения от нерастворимых примесей колбу охлаждают водопроводной водой. Для более полного выпадения вещества используют охлаждение ледяной водой. Нередко для полного отделения осадка даже при хорошем охлаждении требуется длительное время (до нескольких часов).

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

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

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

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

Обычно перекристаллизация из 2-3 различных растворителей позволяет очистить вещество от любых примесей.

РАБОТА 5. Перекристаллизация бензойной кислоты из воды

Реактивы:

- загрязненная бензойная кислота
- дистиллированная вода

Приборы и посуда

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

В колбе Эрленмейера нагревают 0,5 г загрязненной бензойной кислоты и 25 мл воды. После растворения проводят горячее фильтрование. Для этого в другую колбу Эрленмейера наливают 2-3 мл воды так, чтобы она полностью покрывала дно колбы; вставляют коническую воронку со складчатым фильтром и нагревают воду до кипения. После того, как пары воды нагреют воронку, на фильтр наливают горячий раствор кислоты. Фильтрат охлаждают, а выпавшую бензойную кислоту отсасывают на нутч-фильтре, помещают на часовое стекло и сушат на воздухе. Определяют количество и рассчитывают выход бензойной кислоты после перекристаллизации. Измеряют температуру плавления очищенной и исходной бензойной кислоты и сравнивают полученные значения между собой и с приведенным в справочнике (см. Приложение).

5.2. Перегонка

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

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

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

Ректификация позволяет разделять вещества уже с достаточно близкими температурами кипения. Эффективность ректификации зависит от ректификационной колонки, в первую очередь от ее конструкции и правильной эксплуатации. Практически при любых типах колонок возможность разделения жидкостей пропорциональна размерам колонок (до определенной степени), поэтому эффективная ректификация малоприменима для разделения небольших количеств веществ.

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

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

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

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

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

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

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

Например, вещество, кипящее с разложением при 350°C и 760 мм рт. ст., можно перегнать при $160\text{-}210^{\circ}\text{C}$ и 10 мм рт. ст. или при $40\text{-}50^{\circ}\text{C}$ и 0.0001 мм рт. столба. Существуют номограммы для пересчета температуры кипения при различных давлениях [3, с. 32]. Перегонкой в вакууме иногда удается предотвратить образование азеотропных смесей.

Ход любой перегонки можно охарактеризовать графиком зависимости между количеством дистиллята, собранного к определенному моменту времени, и температурой кипения в этот момент (рис. 13).

Такой график легко построить, собирая дистиллят в мерный цилиндр и регистрируя температуру кипения через равные объемы собранного дистиллята. Различные участки на этом графике соответствуют различным фракциям, которые собирают при перегонке. Так, на рис. 13 участок БВ соответствует фракции дистиллята с постоянным составом (чистое вещество или азеотроп), участки АБ и ВГ – фракциям с переменным составом.

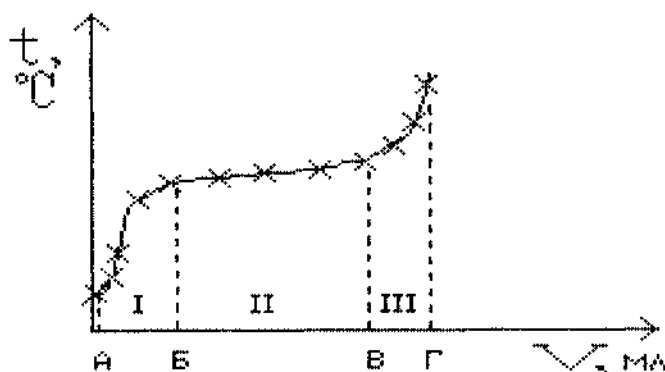


Рис. 13. График зависимости между количеством дистиллята и температурой перегонки

На практике при перегонке собирают в отдельные приемники обычно три-четыре фракции – основные и промежуточные. К основным фракциям относят такие фракции, в ходе сбора которых температура перегонки остается практически постоянной (участок БВ на рис. 13). Промежуточными считаются фракции, соответ-

ствующие участкам быстрого повышения температуры на графике перегонки (участки АБ и ВГ на рис. 13).

Следует иметь в виду, что в ходе перегонки даже чистого вещества (или фракции, содержащей только чистое вещество) температура к концу вследствие перегрева может подниматься на 1-3° С. Скорость перегонки регулируют таким образом, чтобы за 1 сек стекло не более 1-2 капель дистиллята. Однако при простой перегонке, особенно когда ведется очистка от сиропообразных примесей, скорость может быть увеличена.

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

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

5.2.1. Перегонка при атмосферном давлении

Стандартная установка для простой перегонки изображена на рис. 14. На рис. 15 приведена установка для перегонки с дефлегматором.

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

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

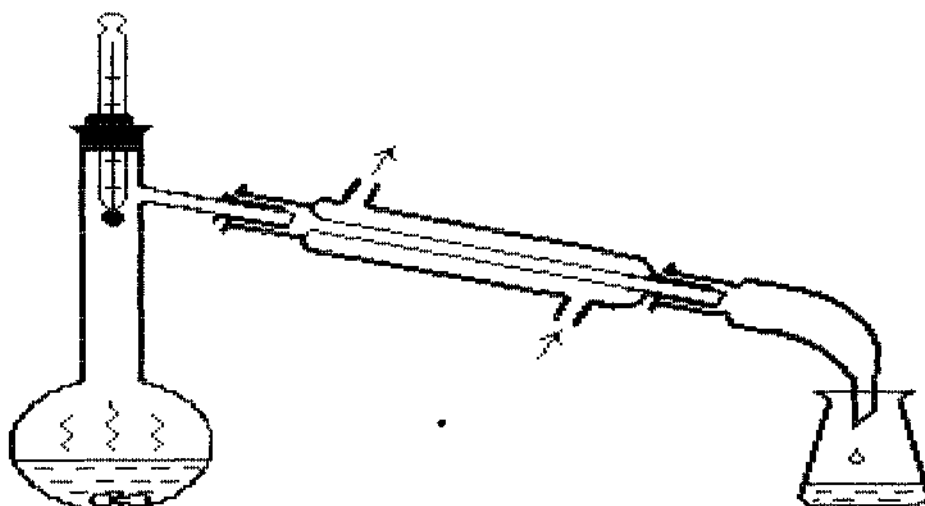


Рис. 14 Установка для простой перегонки

Существенное значение для правильного определения температуры кипения имеет расположение термометра. Шарик термометра должен полностью омываться парами, его верхний край должен быть на 0.5 см ниже нижнего края отводной трубки (при более низком расположении он будет показывать завышенное значение). Установку закрепляют на штативах таким образом, чтобы можно было убрать нагревающий элемент и заменить приемник, не разбирая установку.

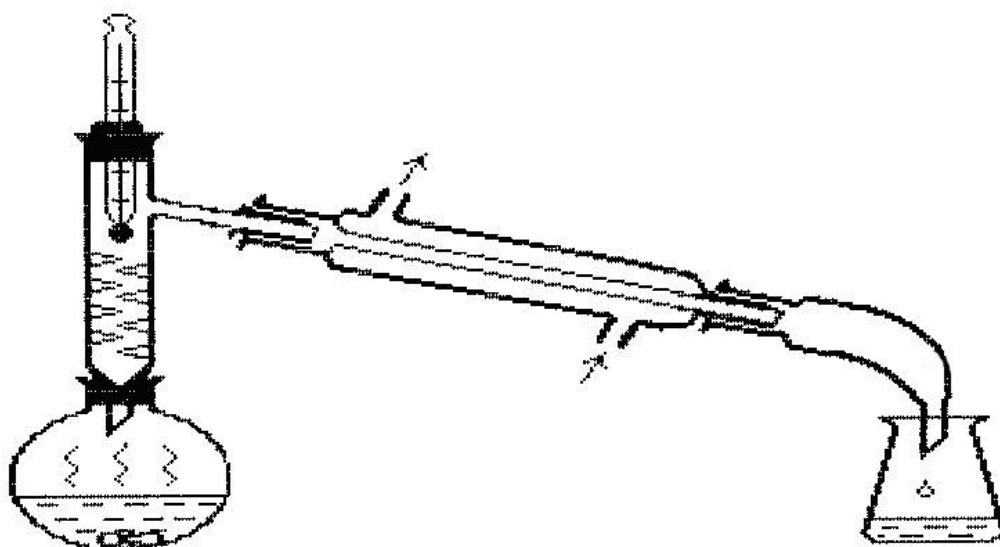


Рис. 15. Установка для перегонки с дефлегматором

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

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

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

РАБОТА 6 *Разделение смеси двух жидкостей перегонкой*

Реактивы

• рекомендуемые смеси:
хлороформ - ксилол
хлороформ - толуол
бензол-ксилол
четырёххлористый углерод-ксилол

Приборы и посуда

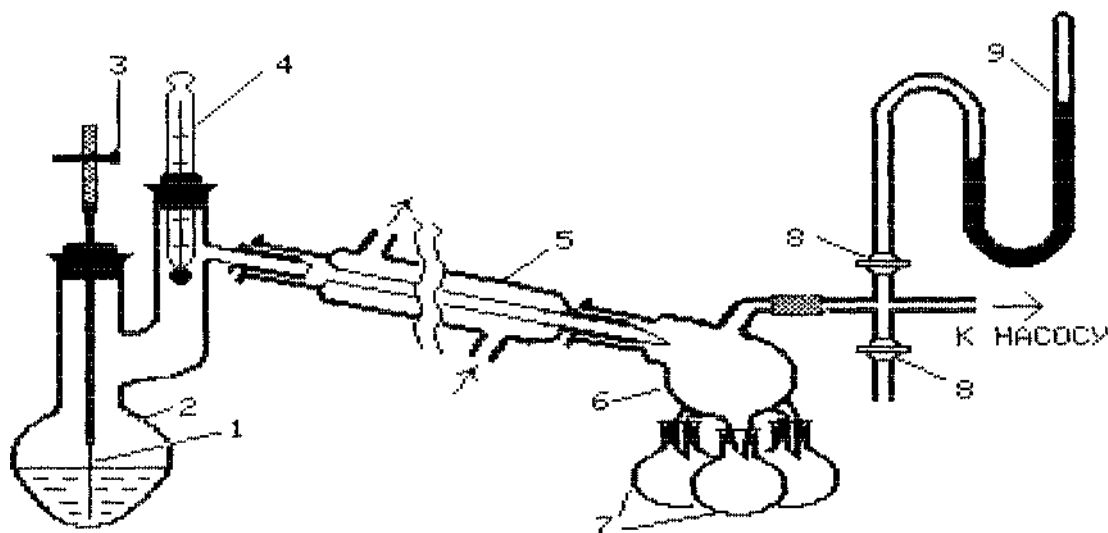
• круглодонная колба (100 мл)
• дефлегматор длиной 20 см
• ртутный термометр 0-150°С
• холодильник Либиха
• алонж
• мерный цилиндр (15-25 мл)

В работе требуется разделить полученную от преподавателя смесь двух жидкостей общим объемом 50 мл путем ее перегонки с дефлегматором при атмосферном давлении. По данным перегонки необходимо построить кривую разгонки в координатах "объем дистиллята – температура кипения" (см. рис. 13), фиксируя температуру кипения не реже, чем через каждые 2 мл собранного дистиллята. Весь дистиллят необходимо разделить не менее чем на три фракции, выделив основные и промежуточные. Определить выход каждой фракции, для основных фракций определить показатель преломления и, по построенной кривой разгонки, температуру ки-

пения. На основе полученных данных найти, какие вещества из возможного набора и в каком соотношении находились в исходной смеси.

5.2.2. Перегонка при пониженном давлении (вакуумная перегонка)

В принципе перегонка при пониженном давлении (вакуумная перегонка) проводится аналогично перегонке при атмосферном давлении. Тем не менее, имеются и некоторые существенные отличия. Прежде всего – это повышенные требования техники безопасности: при проведении вакуумной перегонки работать можно только в защитных очках или маске; нельзя использовать плоскодонные колбы; запрещается при наличии вакуума в системе делать какие-либо исправления в перегонной установке. Стандартный прибор для вакуумной перегонки изображен на рис.16.



- | | | |
|----------------------|-----------------|--------------------|
| 1 – капилляр | 4 – термометр | 7 – приемные колбы |
| 2 – перегонная колба | 5 – холодильник | 6 – краны |
| 3 – зажим | 6 – "паук" | 9 – манометр |

Рис. 16. Установка для вакуумной перегонки

Для обеспечения равномерного кипения вместо "кипелок" используют капилляр, конец которого должен быть как можно более тонким, гибким и почти доставать до дна колбы. Для проверки капилляра его тонкий конец помещают в стаканчик с эфиром и сильно дуют в трубку, при этом из тонкого конца через слой эфира должны проходить очень мелкие пузырьки. Для отбора при вакуумной перегонке нескольких фракций вместо аллонжа с отводом применяют "паук" (рис. 16), поворотом которого вокруг оси холодильника можно менять приемные колбы.

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

Во всех местах соединения деталей применяют специальную вакуумную смазку, которую наносят на шлифы или пробки тонким кольцом и вращением соединяемых деталей растирают до образования прозрачного кольца. Если известна температура кипения перегоняемой жидкости при атмосферном давлении, то необходимо по номограмме [3, с. 32] оценить температуру кипения жидкости при давлении, достижимом на данной установке.

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

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

бы не пропустить пары веществ в масляный насос или не пропустить пары воды от водоструйного насоса в прибор). Кроме того, сразу после прибора должен иметься отвод к манометру, а также отводная трубка с краном, соединяющую систему с атмосферой (рис. 16).

РАБОТА 7. Очистка хинолина вакуумной перегонкой

Реактивы:

- загрязненный хинолин

Приборы и посуда:

- колба Кляйзена (25-50 мл)
- капилляр
- холодильник Либиха
- термометр
- "паук" с приемниками
- насос с манометром, плитка

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

5.2.3. Перегонка с водяным паром

Перегонка с водяным паром является частным случаем простой перегонки. С помощью водяного пара можно перегонять вещества, весьма малорастворимые в воде и имеющие температуру кипения значительно выше 100° С. Эффективность перегонки с водяным паром различна для разных веществ и пропорциональна упругости паров вещества по отношению к упругости паров воды (при температуре кипения). Для того чтобы проверить, можно ли

перегонять вещество с водяным паром, в пробирку помещают небольшое количество вещества в смеси с 2 мл воды и в эту пробирку вставляют другую, меньшего диаметра так, чтобы она входила на 2-3 см, но не касалась жидкости. В верхнюю пробирку кладут несколько кусочков льда, а содержимое нижней осторожно нагревают до кипения. Если конденсирующиеся на поверхности охлаждаемой пробирки капли воды мутные, то данное вещество может быть перегнано с водяным паром. Наиболее часто перегонку осуществляют, пропуская в смесь перегоняемого вещества с водой водяной пар. Установка для перегонки с водяным паром изображена на рис. 17. Трубка для ввода пара в колбу с перегоняемым веществом должна доходить почти до дна. Колба с перегоняемым веществом во время перегонки должна подогреваться, причем интенсивность подогрева смеси должна быть такова, чтобы объем содержимого колбы в ходе перегонки не менялся. Воду в парообразователе предварительно нагревают до кипения и только затем подсоединяют его отводной шланг к перегоняемой колбе, также нагретой почти до кипения до подключения парообразователя. Необходимо учитывать, что теплота конденсации водяного пара весьма велика, поэтому применяют только эффективные водяные холодильники. Если отгоняемое вещество – жидкость, то оно собирается в приемнике в виде отдельного слоя под или над водным дистиллятом. Перегнанное вещество затем отделяют от водного дистиллята в делительной воронке и высушивают.

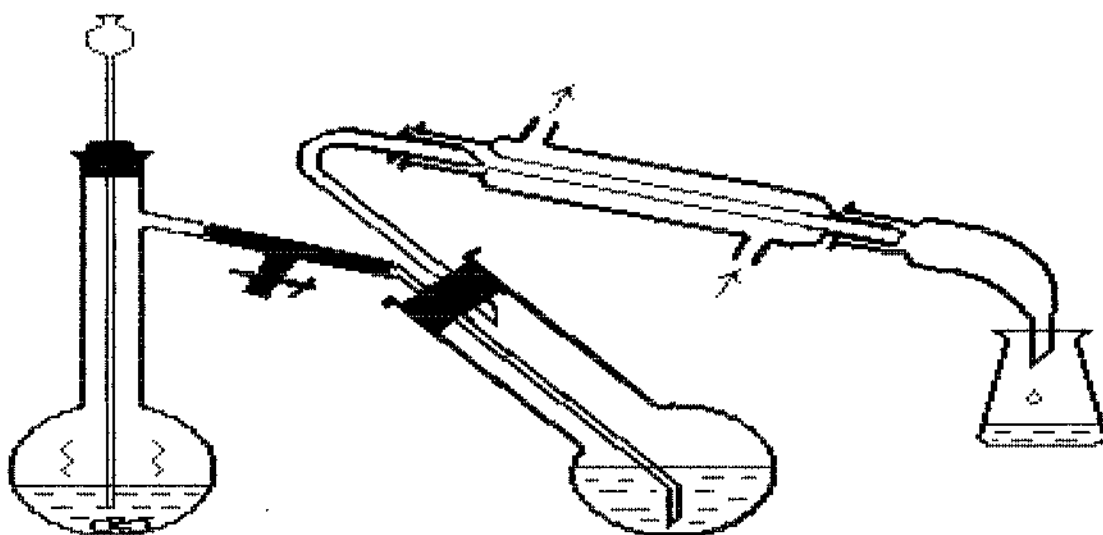


Рис. 17. Установка для перегонки с водяным паром

В тех случаях, когда целевой продукт хотя бы частично растворим в воде, его дополнительно высаливают поваренной солью или экстрагируют из водного раствора подходящим растворителем.

Если целевой продукт – твердое вещество, то он может кристаллизироваться прямо в холодильнике, при этом возникает опасность образования в холодильнике "пробки". В этом случае уменьшают скорость прохождения воды и расплавляют твердое вещество горячим конденсатом или применяют механическую очистку холодильника проволокой.

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

РАБОТА 8. Очистка вещества перегонкой с водяным паром

Реактивы:

- о - толуидин
- о - нитрофенол
- бензохинон
- прокаленный поташ или гидроокись натрия (для сушки)

Приборы и посуда:

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

Собирают прибор (см. рис. 17), предварительно нагрев воду в парообразователе. В перегонную колбу прибора для перегонки с водяным паром помещают 50 г вещества, полученного от преподавателя, и 50 мл воды. Вещество перегоняют с водяным паром, отделяют от воды, сушат прокаленным поташом или едким натром. Ес-

ли очищаемое вещество твердое, то сушат в вакуум-эксикаторе. Определяют выход перегнанного вещества, измеряют показатель преломления (или температуру плавления) исходного загрязненного и очищенного вещества, сравнивают полученные значения со справочными данными, оценивают эффективность очистки.

5.3. Возгонка (сублимация)

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

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

Простейший прибор для возгонки состоит из фарфоровой чашки и поставленной на нее стеклянной воронкой (рис. 18а) с диаметром немного меньшим диаметра чашки. Чашку накрывают бумажным фильтром с проколотыми в нем отверстиями, чтобы сублимат не попадал обратно в чашку. Трубку воронки неплотно затыкают ватой. Весьма простой и удобный прибор с охлаждаемой поверхностью сублимации изображен на рис. 18б.

Возгонке способствует уменьшение давления, поэтому часто применяют возгонку в вакууме. Используемый для этого прибор изображен на рис. 18в.

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

менее чистым.

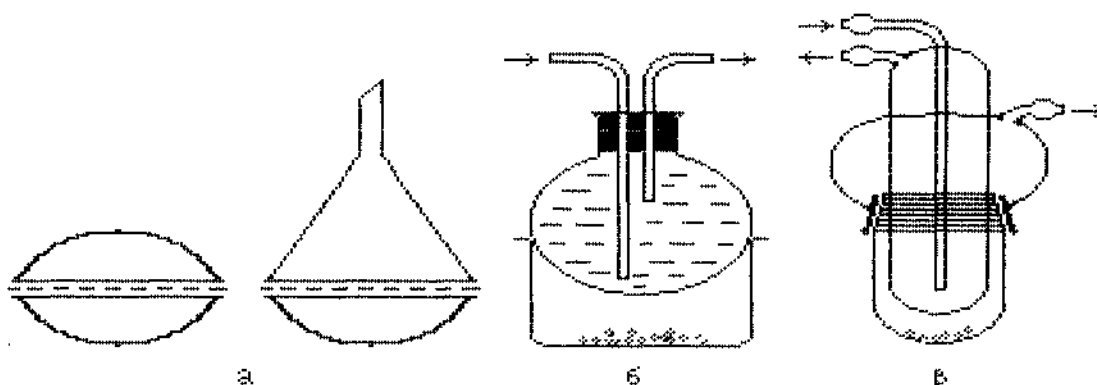


Рис. 18. Приспособления для возгонки (сублимации)

РАБОТА 9. Очистка вещества возгонкой

Реактивы:

- антрахинон
- фталевый ангидрид

Приборы и посуда:

- фарфоровая чашка
- коническая воронка
- фильтровальная бумага
- плитка

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

5.4. Экстракция

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

В лабораторной практике экстракцию чаще всего используют

для извлечения органических веществ из водных растворов органическими растворителями.

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

- растворитель должен не смешиваться с водой и как можно меньше в ней растворяться;
- растворитель должен хорошо растворять выделяемое вещество;
- желательно брать легколетучие растворители, чтобы целевой продукт мог быть достаточно легко выделен из растворителя путем отгонки растворителя;
- при возможности выбора растворителя из нескольких, выбирают растворитель, в максимальной степени удовлетворяющий требованиям техники безопасности.

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

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

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

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

Экстрагирование проводят в делительной воронке (см. рис.1). Перед началом экстрагирования проверяют работу крана и герметичность закрытой воронки, частично заполнив ее водой. При работе под воронкой должен стоять чистый стакан, чтобы в случае под-

текания крана жидкость не попала на рабочий стол.

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

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

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

Экстрагирование проводят таким количеством порций растворителя, чтобы последняя давала отрицательную пробу на содержание в ней выделяемого продукта. Затем собранный растворитель с веществом промывают 1-2 раза разбавленным водным раствором щелочи или кислоты (в зависимости от характера среды водного раствора), после этого несколько раз водой.

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

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

РАБОТА 10. Экстракционное выделение 1-аминоантрахинона

Реактивы:

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

Приборы и посуда:

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

В делительную воронку, закрепленную в кольце штатива, приливают 50 мл раствора 1-аминоантрахинона. Экстракцию осуществляют 3-4 порциями хлороформа по 20 мл до полного извлечения из водной фазы 1-аминоантрахинона (проверить выпариванием капли экстракта на часовом стекле). Экстракт промывают раствором соды для удаления уксусной кислоты, сушат сульфатом магния и экстрагент отгоняют. После сушки от остатков экстрагента, определяют выход и температуру плавления выделенного вещества.

5.5. Колоночная хроматография

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

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

чие в адсорбируемости веществ разделяемой смеси. Таким требованиям отвечают во многих случаях окись алюминия и силикагели различных марок. Применяют также активированные угли, различные силикаты, гипс, целлюлозу и др.

Правильный выбор растворителя имеет существенное значение и тесно связан как с природой выбранного адсорбента, так и со свойствами компонентов анализируемой смеси. Для такого выбора часто используют элюотропные ряды (см. в разделе 4.4), в которых часто применяемые в хроматографии растворители расположены в порядке убывания десорбирующей способности с полярных адсорбентов. Такая способность, хотя и не строго, но зависит от их диэлектрической проницаемости. Для неполярных адсорбентов порядок расположения растворителей по десорбирующей способности в элюотропном ряду обратен.

Чаще всего применяют колонки диаметром 0.5-10 см и высотой 10-150 см. Заполнение колонок адсорбентом осуществляют таким образом, чтобы образовался столбик равномерной плотности. Тяжелые сыпучие адсорбенты просто насыпают в колонку, уплотняя постукиванием по колонке отрезком вакуумного шланга. Окись алюминия рекомендуется загружать непосредственно в колонку, наполненную растворителем, или в виде суспензии в растворителе.

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

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

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

РАБОТА 11. Хроматографическое разделение смеси кристаллического фиолетового и малахитового зеленого

Реактивы:

- раствор смеси красителей
- толуол, хлороформ
- окись алюминия со степенью активности не ниже III

Приборы и посуда:

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

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

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

лонки разделяемых веществ. Чистоту выделенных соединений проверяют методом тонкослойной хроматографии.

5.6. Разделение смеси веществ

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

РАБОТА 12. *Разделение смеси веществ кислотного, основного и нейтрального характера*

Реактивы:

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

Приборы и посуда:

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

В сухую взвешенную колбу Эрленмейера помещают 50 мл

смеси, содержащей *n*-толуидин, бензойную кислоту и толуол. Колбу взвешивают. Добавляют хлороформ до полного растворения компонентов смеси и из полученного раствора экстрагируют бензойную кислоту с помощью небольших порций водной щелочи.

Полноту извлечения кислоты определяют, подкисляя 1-2 мл пробы, отобранной из очередной порции экстрагента. Если появляется осадок или муть, экстракцию продолжают. Щелочной экстракт промывают один раз хлороформом (после промывки эту порцию хлороформа присоединяют к исходному раствору) и, если раствор окрашен, кипятят с небольшим количеством активированного угля. Горячий раствор фильтруют и после охлаждения выделяют подкислением до кислой реакции первый компонент смеси - ***бензойную кислоту***.

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

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

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

Контрольные вопросы к работе "Разделение смеси веществ кислого, основного и нейтрального характера"

1. Предложите способ разделения смеси:

- а) этана, этилена и ацетилена;
- б) бутана, 1-бромбутана и 1-бутанола.

2. Предложите простые реакции, позволяющие различить пары соединений: алкен и алкин, спирт и простой эфир, алкин и диен.
3. Как отличить индивидуальное вещество от смеси веществ в твердом и жидком агрегатных состояниях?
4. В четырех пробирках находятся: *n*-гексан, 1-хлоргексан, 2-гексен и 1-гексанол. Как определить содержимое каждой из пробирок?
5. Какими методами, в общем случае, можно разделить смесь органических веществ нейтрального характера?
6. Как удалить воду из органического растворителя?
7. Предложите способ разделения смеси 1-бутина и 1-бутанола и способы идентификации каждого из них.
8. Предложите способ очистки 2-пентина от примеси 1-пентина.
9. Предложите способ очистки бутилацетата от примесей *n*-бутанола и уксусной кислоты.

ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ
"Общие методы работы в лаборатории
органической химии"

1. Химическая посуда, ее разновидности, назначение и правила работы с ней. Конструирование и сборка приборов.
2. Правила техники безопасности при работе с органическими веществами и их токсические свойства. Меры первой помощи.
3. Правила техники безопасности при работе с ЛВЖ. Средства и правила тушения пожаров.
4. Вещества, вызывающие химические ожоги. Правила работы с ними, меры первой помощи.
5. Основные физические характеристики органических соеди-

нений. Их определение и использование для целей идентификации.

6. Перемешивание реакционных смесей. Способы перемешивания. Монтаж мешалок, затворы.

7. Нагревание органических жидкостей. Нагреватели, контроль за температурой. Правила техники безопасности.

8. Охлаждение. Охлаждающие средства.

9. Высушивание твердых, жидких и газообразных веществ.

10. Методы очистки твердых органических веществ.

11. Методы очистки жидких органических веществ.

12. Методы очистки газообразных органических веществ.

13. Перекристаллизация. Подбор растворителя, процесс.

14. Возгонка, физические основы и проведение процесса.

15. Простая перегонка.

16. Фракционная перегонка. Понятие о ректификации.

17. Перегонка с водяным паром. Назначение, проведение.

18. Вакуумная перегонка. Меры техники безопасности.

19. Азеотропные смеси и методы их разделения.

20. Экстракция, ее назначение и выполнение. Экстракция жидких, твердых веществ. Способы непрерывной экстракции.

21. Хроматографические методы разделения и очистки органических веществ. Разновидности хроматографии.

22. Тонкослойная хроматография и ее возможности.

23. Адсорбционная хроматография на колонках.

24. Спектральные методы идентификации органических соединений: электронные спектры поглощения, ИК-спектры, спектры ЯМР.

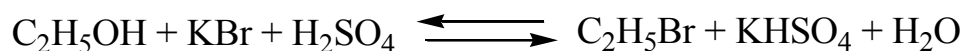
25. Как отличить смесь веществ от индивидуального вещества?

26. Как определить идентичность синтезированного соединения с заведомым образцом?

27. Как найти интересующую Вас информацию об органическом веществе?

6. СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

6.1. Синтез бромистого этила



Реактивы:

- спирт этиловый 40 мл
- бромид калия 36 г
- серная кислота 40 мл
- хлорид кальция безводный
- лед
- дистиллированная вода 10-12 мл
- 10 %-ный раствор Na_2CO_3

Посуда и оборудование:

- колбы Вюрца (150 мл) 2 шт.
- холодильник Либиха с аллонжем
- колба Эрленмейера (50 мл)
- делительная воронка
- термометр, электроплитка
- медная проволока, спиртовка

В колбе Вюрца при постоянном перемешивании и охлаждении под струей холодной воды смешивают 40 мл спирта с 10 мл воды и 40 мл серной кислотой (осторожно!). Затем в охлажденную до комнатной температуры смесь добавляют 36 г тонко растёртого бромида калия. Колбу Вюрца подсоединяют к заранее смонтированному прибору для простой перегонки. В приемник наливают холодной воды (лучше со льдом) так, чтобы кончик аллонжа погружался в воду. Реакционную смесь осторожно нагревают до 50°C , не давая ей сильно вспениваться, пока в приемник не перестанут поступать тяжелые капли бромэтана. Отделяют продукт от воды в делительной воронке, сливая под слой раствора Na_2CO_3 , затем промывают водой. Остатки воды удаляют хлоридом кальция в сухой колбе. Бромистый этил перегоняют в сухом приборе на водяной бане и собирают фракцию в интервале $36-40^\circ \text{C}$ в заранее взвешенный приемник. Выход около 7.5 г (70%). Молекулярная масса 106.97, $t_{\text{кип.}} = 38.4^\circ \text{C}$, $d = 1.4555$, $n_{\text{d}}^{20} = 1.4239$.

Качественная реакция на галоген (проба Бельштейна)

Медную проволоку прокаливают в пламени горелки до образования на поверхности оксида меди. После охлаждения конец проволоки смачивают бромистым этилом и вносят в пламя. Сначала сгорает углерод (светящееся пламя), затем испаряющиеся галоген-

ниды меди окрашивают пламя в яркий сине-зеленый цвет.

Контрольные вопросы к работе “Синтез бромистого этила”

1. Общая характеристика реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода: движущие силы реакции, нуклеофильные реагенты, уходящие группы, понятие о переходном состоянии, роль растворителя. Примеры реакций.

2. Механизмы реакций нуклеофильного замещения S_{N1} и S_{N2} .

3. Влияние на скорость и механизм нуклеофильного замещения строения субстрата, природы нуклеофильного реагента, растворителя и природы уходящей группы.

4. Сравните подвижность галогенов в алкил-, винил- и аллилгалогенидах.

5. Механизм и особенности замещения гидроксильной группы на галоген в первичных, вторичных и третичных спиртах.

6. Стереохимия реакций S_{N1} и S_{N2} .

7. Конкуренция между реакциями нуклеофильного замещения и реакциями элиминирования. Влияние условий проведения реакции на соотношение этих процессов.

8. Возможности протекания побочных реакций в ходе получения бромистого этила и методы их подавления.

6.2. Синтез этилацетата (уксусноэтилового эфира)



Реактивы:

- уксусная кислота 21 г (20 мл)
- этиловый спирт 18 г (23 мл)
- серная кислота концентрированная 4.6 г
- карбонат натрия насыщенный раствор
- хлорид кальция безводный

Посуда и оборудование:

- трёхгорлые колбы (250 мл), колбы Вюрца
- капельная воронка
- делительная воронка
- холодильник Либиха
- термометр
- баня водяная, электроплитка

В трёхгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и соединенную с нисходящим холодильником Либиха, помещают 12.5 мл этилового спирта и 12.5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают (лучше на масляной бане) до 140°C (термометр в бане) и из капельной воронки начинают медленно приливать смесь 50 мл уксусной кислоты и 50 мл этилового спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся этилацетат. Затем этилацетат промывают насыщенным раствором карбоната натрия для удаления непрореагировавшей уксусной кислоты, отделяют и встряхивают с насыщенным раствором хлорида кальция для удаления непрореагировавшего спирта (образующееся молекулярное соединение хлорида кальция с первичным спиртом нерастворимо в эфире, но растворимо в воде). Промыв водой после разделения слоев в делительной воронке, эфир сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют из сухой колбы Вюрца на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при температуре 75-79° С.

Выход 20 г (65 % от теоретического), $t_{\text{кип.}}=77^{\circ}\text{C}$, $d = 0.901$, $n_{\text{d}}^{20} = 1.3724$, растворимость в воде при 20° С составляет 8.5 %.

Качественная реакция. Гидроксамовая проба. Сложные эфиры в реакции с гидроксиламином дают гидроксамовые кислоты, образующие с хлоридом железа (III) интенсивно окрашенные соединения. Аналогично реагируют хлорангидриды и ангидриды.

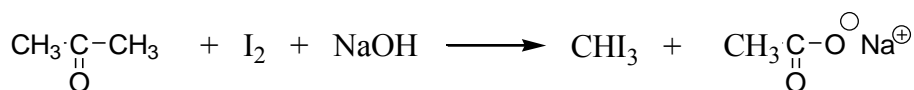
В пробирке нагревают 2-3 капли этилацетата с 2 каплями насыщенного раствора солянокислого гидроксиламина в метиловом спирте и оставляют на 1 минуту. Затем добавляют 1 каплю насыщенного спиртового раствора гидроксида калия и осторожно нагревают до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляют 3-5 каплями 1 N раствора соляной кислоты и добавляют 1 каплю 3 % раствора хлорида железа (III).

Контрольные вопросы к работе “Синтез этилацетата”

1. Способы получения сложных эфиров.
2. Реакция этерификации, ее механизм, кислотный катализ.
3. Реакция этерификации как пример обратимых химических реакций. Способы проведения таких реакций в разных направлениях.

4. Кислотный гидролиз сложных эфиров. Роль кислоты.
5. Щелочной гидролиз сложных эфиров. Механизм. Практическое использование. Мыла.
6. Общая характеристика свойств этилацетата.
7. Сравните свойства этилацетата, уксусной кислоты и этанола. Укажите наиболее характерные различия.
8. Переэтерификация сложных эфиров. Механизм. Применение.
9. Восстановление сложных эфиров. Применяемые реагенты. Метод Буво-Блана.
10. Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм. Применение.
11. Ацилоиновая конденсация. Условия, механизм, использование.
12. Области применения сложных эфиров.

6.3. Синтез йодоформа



Реактивы:

- ацетон 4 г (5 мл)
- йод 2 г
- иодид калия 4 г
- гидроксид натрия 10%-ный раствор

Посуда и оборудование:

- стакан (150 мл)
- капельная воронка
- нутч-фильтр

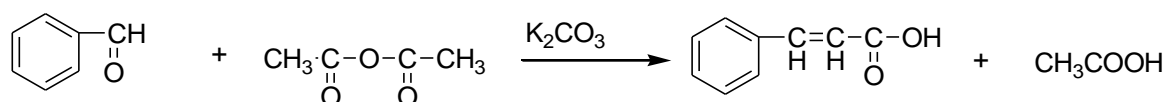
В стакан помещают 4 г иодида калия, приливают 7,5 мл дистиллированной воды и после растворения соли добавляют измельченный йод. К полученному раствору приливают 17,5 мл воды. Затем в реакционную массу вводят ацетон и при перемешивании по каплям добавляют из капельной воронки 10%-ный раствор гидроксида натрия до исчезновения красноватой окраски раствора (около 4,5 мл), избегая сильнощелочной среды, так как в таких условиях йодоформ под действием света быстро гидролизуетея раствором щелочи. Йодоформ через 30 минут отфильтровывают на нутч-фильтре, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воздухе.

Выход 0.93 г (90 % от теоретического), $t_{пл.} = 119^{\circ} \text{C}$. Проводят пробу Бельштейна (см. раздел 6.1) и ТСХ на пластинке "Silufol UV-254", элюент: гексан-ацетон-бензол-метанол (20:20:5:1) $R_f = 0.81$.

Контрольные вопросы к работе "Синтез йодоформа"

1. Реакции карбонильных соединений с участием α -водородных атомов. Примеры реакций, их препаративное значение.
2. Причины повышенной активности α -водородных атомов.
3. Реакция галоформного расщепления: механизм, применение.
4. Предложите механизм образования йодоформа из этанола.
5. Как химически различить 2-пентанон и 3-пентанон?
6. Какие соединения получаются при действии хлора на а) диэтилкетон, б) этиловый спирт?
7. Используя только неорганические реактивы получите из ацетона триметилуксусную кислоту?
8. Дайте характеристику свойств галоформов.
9. Объясните, почему скорость реакции бромирования ацетона не зависит от концентрации галогена? Приведите механизм реакции бромирования в кислой и щелочной среде.
10. Какие соединения получаются при действии брома, взятого в избытке, и щелочи на 2,5-гександион?

6.3. Синтез коричной кислоты



Реактивы:

- бензальдегид 10 мл
- уксусный ангидрид 15 мл
- карбонат калия безводный 7 г

Посуда и оборудование:

- круглодонная колба (200 мл)
- воздушный обратный холодильник с хлоркальциевой

- | | |
|------------------------------------|---|
| •концентрированная соляная кислота | трубкой |
| •2 N раствор гидроксида натрия | •электроплитка |
| •активированный уголь | •прибор для перегонки с паром |
| | •воронка для горячего фильтрования |
| | •нутч-фильтр |
| | •прибор для определения температуры плавления |

В круглодонную колбу с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещают свежеперегнанный бензальдегид, уксусный ангидрид и прокаленный мелкоизмельченный карбонат калия. Колбу нагревают до 180°C в течение 2 часов, периодически встряхивая. Затем отгоняют с паром непрореагировавший бензальдегид, предварительно добавив раствор щелочи до щелочной среды. К остатку добавляют активированный уголь и кипятят 10 минут. Горячий раствор быстро фильтруют на складчатом фильтре, охлаждают и добавляют концентрированную соляную кислоту до кислой реакции. Выпавшую в осадок коричневую кислоту фильтруют на нутч-фильтре и сушат на воздухе. Выход около 6 г. Коричневая кислота существует в *цис*- и *транс*-формах, последняя имеет $t_{\text{пл.}} 133^{\circ}\text{C}$, $d = 1.2475$.

Качественная реакция на двойную связь. 0.5 г коричневой кислоты растворяют в хлороформе и прибавляют раствор брома в хлороформе. Происходит исчезновение окраски.

Контрольные вопросы к работе “Синтез коричневой кислоты”

1. Альдольная и кротоновая конденсации карбонильных соединений, механизм, кислотный и основной катализ.
2. Сложноэфирная конденсация Кляйзена.
3. Ацетоуксусный эфир и синтезы на его основе.
4. Реакция Перкина, условия ее проведения и механизм.
5. Взаимодействие карбонильной группы с нуклеофильными реагентами (С-, N-, O - нуклеофилами, донорами гидрид-ионов).

6. Сравнительная характеристика реакционной способности альдегидов и кетонов.

7. Методы синтеза карбоновых кислот.

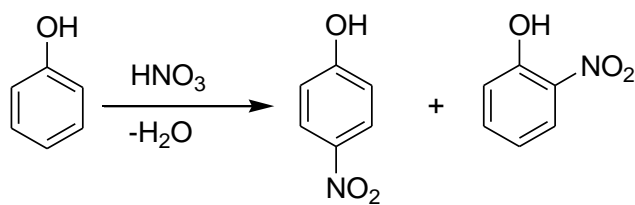
8. Реакции коричной кислоты.

9. Почему при работе необходимо использовать свежеперегнанный бензальдегид.

10. Какова роль карбоната калия в реакции конденсации бензальдегида с уксусным ангидридом?

11. Какой изомер коричной кислоты образуется в данной работе? Ответ аргументируйте.

6.4. Синтез *орто*- и *пара*-нитрофенолов



Реактивы:

- 20%-ная азотная кислота
- 10%-ный р-р едкого натра
- 10%-ный р-р соляной кислоты
- 40%-ный р-р едкого натра
- фенол

Посуда:

- круглодонная колба (500 мл)
- холодильник Либиха
- колба коническая на 50 мл
- стакан на 300 мл
- колба Бунзена
- воронка Бюхнера
- установка для перегонки с паром
- фарфоровая чашка

Синтез орто-нитрофенола

В круглодонную длинногорлую колбу, ёмкостью 500 мл, помещают 185 мл 20 %-ной азотной кислоты (защитные очки!) и в течение 1,5-2 часов небольшими порциями при непрерывном встряхивании и охлаждении (колба находится в ёмкости с холодной водой) вносят раствор 28.2 г фенола в 15-20 мл воды (**Внимание!** Фе-

нол вызывает ожог кожи. Работать в перчатках. См. примечание). Реакционная масса при этом становится тёмно-коричневой. Полученная смесь оставляется до следующего занятия.

На следующем занятии из колбы слить верхний водный слой, а тяжёлое тёмное масло (возможны крупинки твёрдого продукта), находящееся на дне колбы, промыть несколько раз водой методом декантации (оставить воды 50-100 мл) и отогнать с водяным паром. Отгоняющийся *o*-нитрофенол затвердевает в форштоссе холодильника в виде жёлтых кристаллов, поэтому холодильник периодически прогревают, отключая подачу холодной воды на холодильник. При этом происходит быстрое растворение и стекание *o*-нитрофенола в колбу-приёмник. Необходимо строго следить за прогреванием самых узких мест холодильника (на выходе и в аллонже). Не держать холодильник долго отключенным от воды для избежания перегрева. Отгонять заканчивают, когда перестают образовываться жёлтые кристаллы. Содержание колбы-сборника отфильтровывают на воронке Бюхнера и взвешивают. Выход 10 г (23% от теоретического), $t_{пл}=45^{\circ}\text{C}$.

Оставшееся содержимое в перегонной колбе закрывается пробкой и оставляется до следующего занятия.

Выделение *p*-нитрофенола

Для выделения *p*-нитрофенола в колбу добавляют 170 мл 10%-ного раствора едкого натра (защитные очки!). Раствор в равных количествах переносят в две фарфоровые чашки и упаривают, периодически помешивая стеклянной палочкой, до тех пор, пока капля раствора не будет кристаллизоваться на стеклянной палочке. Раствор охлаждают, выделившийся *p*-нитрофенол переносят на фильтр и отсасывают на воронке Бюхнера. Ополаскивая фарфоровую чашку, два раза промывают небольшими порциями 40 %-го едкого натра (очки, перчатки!) до посветления массы на фильтре. Содержимое фильтра переносят в коническую колбу на 500 мл, добавляют активированный уголь и 10 %-ной соляной кислоты до кислой реакции по конго. Кипятят до обесцвечивания. Проводят горячее фильтрование через складчатый фильтр. Если на фильтре происходит кристаллизация *p*-нитрофенола, то следует промыть горячим 10%-ным раствором соляной кислоты. Фильтрат охладить (при

этом образуются белые иглы *n*-нитрофенола) и отсосать на воронке Бюхнера.

Выход 2.5 г (7 % от теоретического), $t_{пл}=114^{\circ}\text{C}$.

Примечание. При ожоге фенолом необходимо растереть побелевшие участки кожи ватой, смоченной глицерином, до тех пор, пока не восстановится нормальный цвет кожи, затем промыть поражённый участок водой и наложить компресс из ваты, смоченной глицерином.

Контрольные вопросы к работе “Синтез *орто*- и *пара*-нитрофенолов”

1. Классификация реакций и реагентов. Электрофильные реагенты. Нуклеофильные реагенты. Реакции замещения, присоединения, отщепления. Моно- и бимолекулярные реакции.

2. Общие представления о механизме реакций электрофильного замещения в ароматическом кольце. Типы промежуточных соединений при электрофильном замещении: π - и σ -комплексы. Энергетическая диаграмма электрофильного замещения в ароматическом кольце.

3. Реакции нитрования ароматических соединений. Нитрующие реагенты, нитроний-катион. Механизм реакции.

4. Влияние заместителей в ароматическом кольце на реакционную способность и ориентацию замещения при нитровании замещённых бензолов. Ориентанты первого и второго рода. Согласованная и несогласованная ориентация.

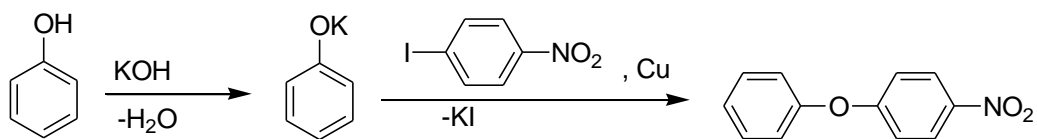
5. Особенности нитрования фенола. Влияние гидроксильной группы на реакционную способность ядра.

6. Электронные эффекты заместителей. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

7. Различные свойства *о*- и *п*-нитрофенолов. Влияние нитрогруппы на свойства фенолов.

8. Идентификация *о*- и *п*-нитрофенолов.

6.6. Синтез 4-нитродифенилоксида



Реактивы:

- фенол
- *n*-йоднитробензол
- гидроксид калия
- 3.5 %-ный раствор едкого натра
- медный катализатор

Посуда:

- 3-горлая колба (100 мл)
- воздушный холодильник
- стакан (100 мл)
- колба Бунзена
- воронка Бюхнера

Заранее приготовить медный катализатор по приведённой ниже схеме. В трёхгорлую колбу на 100 мл, снабжённую механической мешалкой и термометром (третье горло открыто), помещают 4 г фенола (фенол вызывает ожог кожи. Работать в перчатках.) и 2 г твёрдого гидроксида калия (защитные очки!). Смесь осторожно нагревают при температуре 120-130° С до полного растворения взятой щёлочи. За температурой следят по показаниям термометра, который обязательно должен быть погружён в реакционную смесь. После полного растворения остановить и приподнять мешалку из рабочей смеси.

Образовавшийся фенолят калия охлаждают до 100° С, добавляют к нему 0,1 г медного катализатора и 2 г *n*-йоднитробензола. Свободное горло колбы снабжают холодильником и при непрерывном механическом перемешивании нагревают реакционную смесь до температуры 125-130° С. Нагревание прекращают, дают смеси охладиться до 100° С и добавляют ещё 2 г *n*-йоднитробензола. Смесь вновь нагревают до 125-130° С и выдерживают при этой температуре в течение 1,5 часов. (**Внимание!** Если при нагревании смеси до 125-130° С начинается бурная реакция, сопровождаемая вскипанием, то необходимо прекратить нагрев).

Содержимое колбы охладить. К тёмноокрашенному плаву приливают 40 мл 3.5 %-ного раствора едкого натра (защитные очки), опускают мешалку в смесь и перемешивают в течение 5 минут над выключенной плитой, чтобы удалить избыток фенола. Сырой

4-нитродифенилоксид выделяется в виде тёмно-бурой кристаллической массы, которой дают осадиться, затем отфильтровывают на воронке Бюхнера (выливать на фильтр через узкое горло). Осадок на фильтре промывают водой, тщательно отжимают, высушивают, взвешивают. Выход около 4,5 г. Для очистки технический продукт подвергают перегонке в вакууме, используя короткий воздушный холодильник; $t_{\text{кип}}$ 4-нитродифенилоксида 188-190° С /8 мм рт. ст. При охлаждении дистиллята образуются кристаллы, $t_{\text{пл}}$ 56-58° С.

Приготовление медного катализатора

В 35 мл горячей воды, к которой добавлено 2-3 капли концентрированной серной кислоты, растворяют 10 г медного купороса. После охлаждения раствора до комнатной температуры к нему при перемешивании постепенно добавляют 4 г цинковой пыли до полного обесцвечивания раствора. Выпавшую медь промывают водой методом декантации. Затем к осадку добавляют по каплям 5 %-ю серную кислоту для удаления избытка цинка и перемешивают до тех пор, пока не прекратится выделение водорода (тяга!). Порошкообразную медь красного цвета отфильтровывают, промывают водой и сохраняют под слоем воды в хорошо закупоренной склянке. Перед употреблением её высушивают, последовательно промывая спиртом и эфиром.

Контрольные вопросы к работе “Синтез 4-нитродифенилоксида”

1. Нуклеофильное замещение галогенов в ароматическом кольце. Примеры реакций, их практическое значение.
2. Сравнительная характеристика подвижности галогенов в алкил- и арилгалогенидах. Влияние заместителей в ароматическом кольце на подвижность атомов галогенов в замещённых арилгалогенидах.
3. Нуклеофильные реагенты. Объяснение различий между нуклеофильностью и основностью с позиций принципа ЖМКО. Примеры реагентов. Нуклеофильность и основность реагентов.
4. Протекание нуклеофильного замещения в арилгалогенидах по механизму присоединения-отщепления. Анионные σ -комплексы

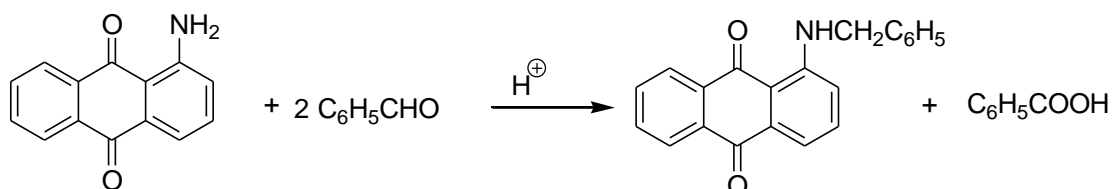
(комплексы Мейзенгеймера, комплексы Сервиса). Образование анион-радикалов.

5. Протекание нуклеофильного замещения в арилгалогенидах по механизму отщепления-присоединения. Доказательство механизма. Арины.

6. Катализ нуклеофильного замещения атомов галогенов в ароматическом кольце солями меди. Ряды подвижности галогенов в некаталитической и каталитической реакциях.

7. Дайте оценку влияния природы растворителя (неполярный, полярный протонный, полярный апротонный) на скорость образования 4-нитродифенилоксида при взаимодействии *n*-йоднитробензола с фенолятом калия.

6.7. Синтез 1-бензиламиноантрахинона



Реактивы:

- 1-аминоантрахинон
- бензальдегид
- 50 %-ная серная кислота
- пропиловый спирт

Посуда:

- 3-горлая колба (100 мл)
- обратный холодильник
- воронка Бюхнера
- колба Бунзена

В колбу, ёмкостью 100 мл, снабжённую механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 4.46 г 1-аминоантрахинона, 40 мл свежеперегнанного бензальдегида (работать в вытяжном шкафу!) и 1 мл 50 % серной кислоты (отмеривать пипеткой с помощью груши), перемешать. Контроль над протеканием реакции ведут методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Силуфол» (элюент – бензол). После перемешивания веществ снимают первую хроматограмму. Дальнейшие хроматограм-

мы снимают при постоянном перемешивании смеси при температуре 145-150° С до тех пор, пока не перестанет обнаруживаться 1-аминоантрахинон (время реакции 1 час). Наблюдается изменение окраски реакционной смеси от оранжевой до красно-фиолетовой. По окончании реакции смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют 40 мл пропилового спирта (см. примечания), дают отстояться в течение часа, фильтруют, осадок промывают пропиловым спиртом (20 мл) и водой, сушат до постоянного веса. Получают около 4,56 г (73 %) 1-бензиламиноантрахинона, $t_{пл}=185-188^{\circ}\text{C}$. После перекристаллизации из толуола препарат представляет собой тёмно-красные иглы, $t_{пл}=188-189^{\circ}\text{C}$.

Примечания.

1. Вместо пропилового спирта, при осаждении продукта реакции из реакционной смеси, можно взять этиловый спирт.

2. По окончании реакции, вместо осаждения продукта реакции спиртом, можно отогнать бензальдегид с водяным паром и отфильтровать образовавшийся осадок 1-бензиламиноантрахинона.

3. Аналогично 1-аминоатрахинону могут быть N-бензилированы бензальдегидом в присутствии каталитического количества серной кислоты 1,5- и 1,8-диаминоантрахиноны с образованием 1,5- и 1,8-*бис*-бензиламиноантрахинонов соответственно.

**Контрольные вопросы к работе
“Синтез 1-бензиламиноантрахинона”**

1. Методы синтеза ароматических аминов.

2. Сравнительная характеристика основности алифатических и ароматических аминов. Влияние заместителей в ароматическом кольце на основность ароматических аминов.

3. Алкилирование аминогруппы. Алкилирующие реагенты. Примеры реакций N-алкилирования аминов.

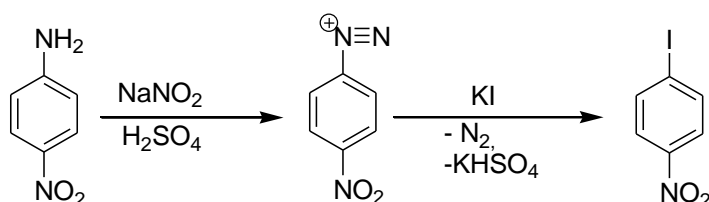
4. Предложите механизм катализируемой кислотами реакции N-бензилирования 1-аминоантрахинона.

5. Амины (ароматические и алифатические) при взаимодействии с альдегидами могут давать различные продукты: азометины (основания Шиффа), енамины, аминали. Приведите схемы образования указанных соединений.

6. Ацилирование аминогруппы. Ацилирующие реагенты. Примеры реакций N-ацилирования. Использование ацилирования аминогруппы как средство её временной защиты.

7. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой.

6.8. Синтез *p*-йоднитробензола



Реактивы:

- *p*-нитроанилин
- серная кислота
- нитрит натрия
- иодид натрия

Посуда:

- стакан (250 мл)
- воронка Бюхнера
- колба Бунзена
- капельная воронка

В стакане ёмкостью 250 мл, смешивают 5 г *p*-нитроанилина (ядовит! работать в перчатках!), 30 мл воды и 7,5 г концентрированной кислоты (защитные очки) и в течение 15 минут перемешивают смесь термометром, ртутный шарик которого защищён каучуковой трубкой. Стакан помещают в баню со льдом или снегом, охлаждают смесь до 0° С и, поддерживая температуру смеси в интервале 0-5° С, приливают по каплям через капельную воронку раствор 4 г нитрита натрия в 10 мл воды (см. примечание к синтезу 1).

Охлаждённый раствор диазосоединения фильтруют от незначительного осадка, фильтрат приливают при перемешивании к раствору 10 г иодида калия в 30 мл воды и оставляют стоять в течение 1 часа (см. примечание 2). Выпавший осадок *p*-йоднитробензола отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 15 мл насыщенного раствора тиосульфата натрия, затем водой и сушат на воздухе. Выход около 5 г (64 %), $t_{\text{пл}}=171^{\circ}\text{C}$. При необходимости препарат может быть очищен перекристаллизацией из спирта либо возгонкой.

Примечания к синтезу.

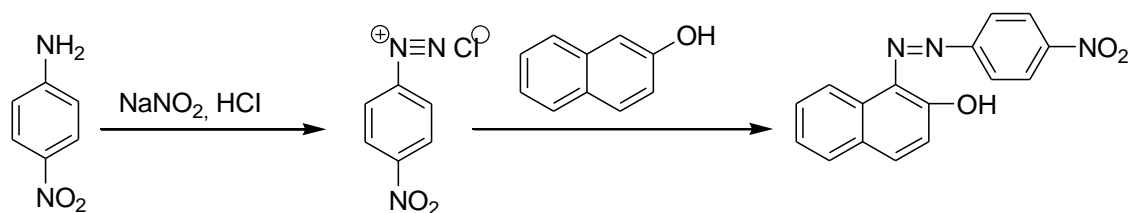
1. При диазотировании нежелателен избыток азотистой кислоты, поэтому протекание диазотирования контролируют с помощью йодкрахмальной бумаги. Появления синего окрашивания при нанесении капли раствора на йодкрахмальную бумагу свидетельствует о наличии свободной азотистой кислоты. Избыток последней уничтожают, добавляя в раствор при перемешивании мочевины.

2. С целью достижения полного обмена диазогруппы на йод, смесь, после 1-часового стояния, нагревают на водяной бане при 60-80° С до прекращения выделения азота.

Контрольные вопросы к работе “Синтез *n*-йоднитробензола”

1. Реакция диазотирования, условия её проведения, механизм.
2. Представления о строении диазосоединений в растворе: соли диазония, диазогидраты, диазотаты.
3. Реакция Зандмейера (Замещение диазогруппы на хлор, бром и цианогруппу).
4. Реакция Шимана (замещение диазогруппы на фтор).
5. Замещение диазогруппы на йод (механизм реакции, условия проведения, побочные процессы).
6. Замещение диазогруппы водородом.
7. Замещение диазогруппы на гидроксильную и алкоксигруппы.
8. Получение металлорганических соединений через диазосоединения (реакция Несмеянова).
9. Радикальное арилирование ароматических ядер и непредельных соединений.
10. Экспериментальные приёмы в синтезе *n*-йоднитробензола:
 - а) проведение реакции при пониженной температуре, охлаждающие смеси;
 - б) контроль за реакцией диазотирования, йодкрахмальная проба;
 - в) перемешивание реакционной смеси, способы его осуществления.

6.9. Синтез 1-*n*-нитробензолазонафта-2 (краситель паракрасный)



Реактивы:

- *p*-нитроанилин
- 2-нафтол
- 20 %-ная соляная кислота
- нитрит натрия
- едкий натрий
- хлористый натрий
- ацетат натрия

Посуда:

- стакан на 200 мл
- стакан на 100 мл
- термометр
- воронка Бюхнера
- колба Бунзена

В стакане ёмкостью 200 мл растворяют при нагревании 2.5 г *p*-нитроанилина в 20-25 мл воды и 5 мл 20 %-ной соляной кислоты. Если выпадает осадок, добавить воду до его растворения. Охладив смесь в бане со льдом до 0° С, добавляют с помощью капельной воронки при постоянном перемешивании 2.5 г нитрита натрия в 5 мл воды. Во втором стакане растворяют 2.5 г 2-нафтола в 10 мл 30 %-ного раствора едкого натра, добавляя горячую воду (кипяток) до исчезновения осадка.

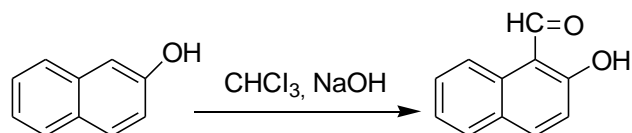
К диазораствору (в первом стакане) добавляют 5 г ацетата натрия в 25 мл воды. Выпавший осадок фильтруют в стакан с приготовленным раствором 2-нафтола, присыпают 5 г хлористого натрия. Выпавший краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре насыщенным раствором хлорида натрия.

Краситель сушат на воздухе. Выход около 5 г.

**Контрольные вопросы к работе
“Синтез 1-*n*-нитробензолазонафта-2
(краситель паракрасный)”**

1. Механизм реакции азосочетания.
2. Диазосоставляющие, их получение, строение и реакционная способность. Стойкие формы диазосоставляющих (диазоли, диазотаты, диазомины).
3. Азосоставляющие, их типы, реакционная способность.
4. Условия азосочетания с ароматическими аминами.
5. Условия азосочетания с фенолами.
7. Связь между строением азокрасителей и окраской. Индикаторные переходы.
8. Экспериментальные приёмы в синтезе азокрасителей:
 - а) особенности проведения диазотирования слабоосновных аминов;
 - б) проба «на вытек», её применение;
 - в) тонкослойная хроматография как метод контроля органических синтезов;
 - г) как получить азокрасители, используя такие азосоставляющие, как анилин, *o*- и *n*-толуидины?

6.10. Получение 2-гидрокси-1-нафталальдегида



Реактивы:

- β-нафтол
- хлороформ
- гидроксид натрия
- соляная кислота
- этанол

Посуда:

- 3-горлая колба (250 мл)
- мешалка
- капельная воронка
- холодильник
- водяная баня

▪ термометр на 80° С

В трёхгорлую колбу ёмкостью 250 мл, снабжённую мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружают 10 г β-нафтола, 30 мл этанола. Далее при перемешивании приливают раствор 20 г гидроксида натрия в 40 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане до 80° С и при этой температуре начинают прибавлять по каплям хлороформ (для реакции берут 13 г хлороформа). Реакция начинается при приливании нескольких миллилитров хлороформа, что заметно по появлению сначала зелёного окрашивания, а затем коричневого. В этот момент нагревание следует прекратить (плитку выключить, но не убирать), а прибавление хлороформа отрегулировать так, чтобы реакционная смесь постоянно и самопроизвольно кипела, что занимает около 45 минут (эту стадию синтеза стоит выполнять особенно тщательно!). В ходе реакции выпадает жёлтый осадок натриевой соли образующегося 2-гидрокси-1-нафтальдегида. По окончании прибавления хлороформа смесь перемешивают 1 час, заменяют обратный холодильник прямым и отгоняют спирт и не вступивший в реакцию хлороформ. Перегонку вести в трёхгорлой колбе, не переливая реакционную смесь в колбу Вюрца. Для проведения перегонки термометр вынимают из колбы, а горло закрывают пробкой. Затем смесь охлаждают и прибавляют при перемешивании по каплям концентрированную соляную кислоту (плотность 1.18) до кислой реакции по «конго» (требуется около 17 мл кислоты). К реакционной смеси приливают столько воды, чтобы растворился весь образовавшийся хлорид натрия. Смесь охлаждают холодной водой. При этом продукт реакции выпадает в осадок, к которому приливают воду и переносят в стакан. Стакан полностью заполняют водой и отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 8-9 г. Для очистки полученное вещество перекристаллизовывают из этанола (5-10 мл). Жёлтые иглы, $t_{пл}=80-92^{\circ}\text{C}$. Альдегид используется для получения флуоресцентного красителя (люмоген светлый) и оптического отбеливателя (3-фенил-5,6-бензокумарин).

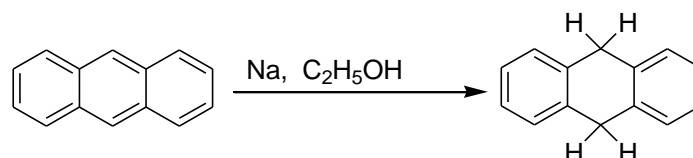
Примечание.

Если продукт реакции выпадает в виде масла, то его отделяют в делительной воронке, промывают горячей водой (3 раза) и перегоняют в вакууме, собирая фракцию 175-180° С/ 20 мл рт. ст.

Контрольные вопросы к работе “Получение 2-гидрокси-1-нафталальдегида”

1. Нафталин. Особенности его строения и поведения в реакциях электрофильного замещения.
2. Реакции оксиренов с углеродсодержащими электрофилами:
 - а) реакция Реймера-Тимана,
 - б) реакция Губена-Геша,
 - в) реакция Гаттермана,
 - г) реакция Кольбе-Шмитта.
3. Перегруппировка Фриса.
4. Перегруппировка Кляйзена.

6.11. Синтез 9,10-дигидроантрацена



Реактивы:

- антрацен
- этанол
- натрий металлический

Посуда:

- 3-горлая колба
- обратный холодильник
- термометр на 50° С
- стакан (250 мл)

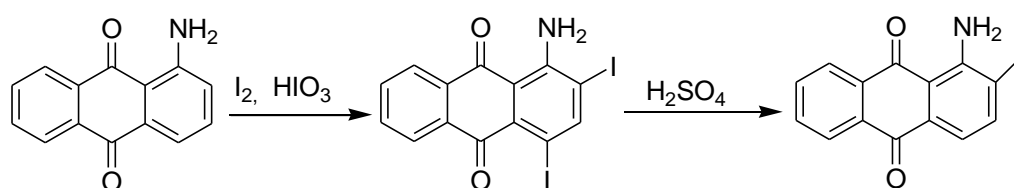
Взвешивают в бюксе известной массы 3 г металлического натрия. В трёхгорлую колбу загружают 1 г антрацена, приливают 50 мл этанола, присоединяют обратный холодильник и нагревают смесь до 50° С (центральное отверстие трехгорлой колбы закрывают пробкой). После нагревания плитку отключают, на место термометра ставят пробку и через это горло колбы загружают пинцетом мелко нарезанные кусочки натрия (Защитные очки! Строгое соблюдение всех мер предосторожности при работе с металличе-

ским натрием!). После того, как весь натрий будет загружен, смесь кипятят в течение часа. После кипячения смесь переносят в стакан на 250 мл. Стакан заполняют холодной водой, продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат. Выход около 0.8 г (80 %), $t_{пл}=108^{\circ}\text{C}$.

Контрольные вопросы к работе “Синтез 9,10-дигидроантрацена”

1. Метод восстановления органических соединений: химическое восстановление, каталитическое гидрирование.
2. Основные типы полиядерных ароматических соединений.
3. Антрацен, его строение и получение.
4. Реакции антрацена за счёт мезо-углеродных атомов.
5. Причины высокой активности мезо-положений антрацена.
6. Поведение антрацена в реакциях с электрофильными реагентами (галогенирование, нитрование, сульфирование антрацена).

6.12. Синтез 1-амино-2-йодантрахинона



Реактивы:

- 1-аминоантрахинон
- йод
- йодноватая кислота
- диоксан
- 75 %-ная серная кислота
- тиосульфат натрия
- толуол
- окись алюминия для хроматографии

Посуда:

- 3-горлая колба на 250 мл
- мешалка
- обратный холодильник
- водяная баня
- воронка Шотта
- колба Бунзена
- прибор для простой перегонки

Получение 1-амино-2,4-дийодантрахинона

К смеси 1.4 г 1-аминоантрахинона, 2.1 г йода, 37 мл диоксана, 1-2 мл концентрированной серной кислоты и 50 мл воды добавляют 2.2 г йодноватой кислоты (работать в вытяжном шкафу!). За протеканием реакции следят, используя метод тонкослойной хроматографии (пластинки «Силуфол», элюент - хлороформ : толуол = 2:1). Первая хроматограмма снимается после загрузки всех веществ.

Смесь нагревают при перемешивании при температуре 87° С в течение 3 часов. Через каждый час нагревания снимают хроматограмму, реакцию ведут до получения на хроматограмме пятна фиолетового цвета без оранжевой дуги. По окончании реакции к смеси приливают раствор 5 г тиосульфата натрия в 80 мл воды. Охлаждают смесь до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой (150 мл), сушат.

Высушенный осадок растворяют в толуоле, раствор фильтруют через слой окиси алюминия (высота слоя 5 см), фильтрат упаривают, получают около 4 г (70 %) 1-амино-2,4-дийодантрахинона. После перекристаллизации из толуола препарат представляет собой бордовые иглы, $t_{пл} = 232-233^{\circ} \text{C}$.

Дегалогенирование 1-амино-2,4-дийодантрахинона

Смесь из 0.48 г 1-амино-2,4-дийодантрахинона и 5.45 мл 75 %-ной серной кислоты (защитные очки!) нагревают при перемешивании при температуре 110° С в течение 5 часов (ТСХ-контроль).

После охлаждения реакционную массу выливают в 300 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водным раствором сульфита (или тиосульфата) натрия, затем водой.

Толуольный раствор высушенного продукта реакции фильтруют через небольшой слой окиси алюминия, фильтрат собирают.

После отгонки растворителя и высушивания остатка в сушильном шкафу, получают 0,29 г (83 %) 1-амино-2-йодантрахинона, $t_{пл} = 162-164^{\circ} \text{C}$. Перекристаллизованный из разбавленной уксусной кислоты препарат представляет собой красные волокнистые кристаллы.

Контрольные вопросы к работе “Синтез 1-амино-2-йодантрахинона”

- 1.** Полиядерные арены: нафталин, антрацен, фенантрен. Сравнение их свойств со свойствами бензола (энергия резонанса, устойчивость к окислению, взаимодействие с электрофильными реагентами).
- 2.** Получение хинонов окислением аренов и их производных. Окисление анилина, нафталина, антрацена, фенантрена.
- 3.** Антрахинон и его производные: строение, изомерия, способы получения.
- 4.** Области практического применения антрахинона и его производных. Антрахиноновые красители.
- 5.** Реакции антрахинона. Синтез ализарина.
- 6.** Иодирование ароматических соединений. Особенности реакции иодирования.

ПРИЛОЖЕНИЕ

**Основные характеристики некоторых
органических соединений**

Соединение	Мол. масса	$d, \text{г/см}^3$	n_D^{20}	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$
ацетон CH_3COCH_3	58,08	0,7903	1,3591	-95,35	56,24
ацетангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	102,09	1,082	1,3904	-73,1	140,0
бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122,12	1,2859	1,5397	122,4	возг.
бензойный альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	108,13	1,0415	1,5450	-26	179,0
бензол C_6H_6	78,12	0,8790	1,5011	5,533	80,1
<i>n</i> -бутиловый спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74,12	0,8098	1,3993	-89,53	117,4
гексан C_6H_{14}	86,18	0,6548	1,3751	-95,34	68,7
диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	74,12	0,7135	1,3526	-123,3	35,6
йодоформ CHI_3	393,72	4,008	-	123	возг.
коричная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$ <i>цис</i> - <i>транс</i> -	148,16	1,284 1,247	- -	68 133	265 300
толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92,14	0,8664	1,4969	-95	110,6
уксусная кислота CH_3COOH	60,05	1,0492	1,3720	16,75	118,1
углерод четырёххлористый CCl_4	153,82	1,5954	1,4606	-22,87	76,75
хинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	129,17	1,095	1,6268	-15,6	237,7
хлороформ CHCl_3	119,38	1,488	1,4455	-63,5	61,15
этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,7893	1,3611	-114,15	78,39
этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	88,10	0,901	1,3738	-83,6	77,15

ЛИТЕРАТУРА

1. Грандберг, И. И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. – М.: Высшая школа, 1987.
2. Гиттис, С. С. Практикум по органической химии / С. С. Гиттис, И. И. Глаз, И. В. Иванов. – М.: Высшая школа, 1991.
3. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений / под ред. О. Ф. Гинзбурга и И. И. Петрова. – М.: Высшая школа, 1989.
4. Органикум. Практикум по органической химии: в 2 т. – М.: Мир, 1992.
5. Физер, Л. Реагенты для органического синтеза: в 7 т. / Л. Физер, М. Физер. – М.: Мир, 1970-1978.
6. Лернер, И. М. Указатель препаративных синтезов органических соединений / И. М. Лернер, И. И. Берлин, Н. М. Слобачевская. – Л.: Химия, 1982.
7. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
8. Гордон, И. Спутник химика / И. Гордон, Р.Форд. – М.: Мир, 1976.
9. Рабинович, В. И. Краткий химический справочник / В. И. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия, 1991.

Литература для подготовки теоретических вопросов к защите лабораторных работ

1. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд; пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
2. Робертс, Дж. Основы органической химии: в 2 т. / Дж. Робертс, М. Касерио; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 842 с.; 888 с.
3. Терней, А. Современная органическая химия: в 2 т. / пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 678 с., 651 с.
4. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / пер. с англ. – М.: Химия, 1977. – 320 с.

Виктор Яковлевич Денисов
Александр Аникеевич Мороз
Дмитрий Леонидович Мурышкин
Татьяна Борисовна Ткаченко

Практикум по органической химии

Методические указания

Редактор Л. М. Борискина

Подписано к печати 17. 10. 2006 г. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная № 1.
Печать офсетная. Тираж 50 экз. Заказ № 877.

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».

Отпечатано на Участке оперативной полиграфии КемГУ.

650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6