Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Естественные и математические науки»

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания к лабораторным занятиям
для студентов направлений

18.03.01 «Химическая технология»

очной и заочной формы обучения

Энгельс 2023

ОЧИСТКА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия в последние годы развивается стремительными темпами. Этому во многом способствует усовершенствование методики и техники эксперимента.

Представленный сборник лабораторных работ по органической химии позволяет самостоятельно освоить студентам теоретические основы по очистке и идентификации органических веществ и применить на практике полученные знания, научиться очищать соединения, устанавливать их основные физико-химические константы, правильно вести лабораторный журнал, ознакомиться с химической посудой и приемами ее использо- вания.

Студент должен придерживаться основных правил и порядка выполнения работ в химической лаборатории: он получает индивидуальное задание у преподавателя, оформляет работу, отчитывается по теории и получает допуск к выполнению практического задания. После сдачи отчета преподавателю студент получает указание, какое вещество он будет очищать.

Успешное выполнение лабораторных работ предполагает обязательное предварительное усвоение теоретическое материала. Т.е. перед тем, как приступить к отчету у преподавате- ля, следует внимательно изучить методику, по которой будет проводиться синтез и обратить особое внимание на технику безопасности.

Оформление работы должно проводиться в лабораторном журнале. Его следует начинать с даты, номера, названия, цели работы. Затем кратко излагается теоретическая часть, описыва- ется методика эксперимента, выполняются необходимые ри- сунки, схемы, таблицы. После проведения работы осуществля- ется идентификация вещества, литературные (теоретические) и экспериментальные результаты сводятся в таблицу. Далее в квадратных скобках указывается источник литературных дан- ных (например, краткий справочник химика, химическая эн- циклопедия).

Также в отчете должны быть отражены количество выделившегося вещества и его выход.

Студент должен точно описывать проведенные опыты, грамотно формулировать выводы в конце каждой работы. В выводе не следует переписывать цель работы, а необходимо последовательно описать: что делали, какие результаты получили, какими методами идентифицировали соединение и сопоставить

найденные для изученного вещества константы ($T_{пл}$, $T_{кип}$, n_D^{20} и др.) с литературными значениями, которые приведены в справочнике.

Выполнение лабораторных работ позволяет расширить научный кругозор студентов и приобрести им навыки работы с химическими установками и приборами различных типов.

Лабораторные занятия приучают студента обращаться со стеклянной посудой, правильно собирать лабораторные установки, выполнять различные операции: кристаллизацию, перегонку, фильтрование и т.д.

Студент должен понимать, чем обусловлен выбор тех или иных условий, как контролировать ход работы, возможны ли другие методы очистки и идентификации для изучаемого вещества, в чем достоинства и недостатки избранного метода.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что для обеспечения безопасных условий труда в лаборатории в первую очередь необходимо, чтобы внимание студентов было полностью сосредоточено на выполняемой ими работе. Все операции должны выполняться тщательно и аккуратно, также необходимо строго соблюдать правила техники безопасности и требовать их соблюдения от других.

1. ОЧИСТКА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

1.1. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Перекристаллизация является классическим методом очистки от примесей кристаллических веществ, как органических, так и неорганических. Данный метод основан на том, что разные вещества имеют различную рас- творимость в определенном растворителе. При этом понижение темпера- туры приводит к уменьшению растворимости химических веществ (за ред-кими исключениями).

Процесс перекристаллизации заключается в приготовлении насыщенно- го раствора очищаемого вещества в кипящем растворителе, который затем фильтруют горячим для удаления нерастворимых (механических) приме- сей. При охлаждении насыщенного раствора

очищаемое вещество выделя- ется в виде кристаллов. Кристаллы отфильтровывают от маточного рас- твора, промывают растворителем и высушивают. Растворимые примесиостаются в маточном растворе.

О чистоте полученного вещества судят по его *температуре (точке) плавления (т. пл.)*, которая является важной константой твердого органического соединения. Чистые вещества плавятся в узком интервале температур (1 – 2 ^{0}С). Для идентификации органического вещества значение температуры плавления, найденное экспериментальным путем, сравнива- ют с температурой плавления данного соединения, приведенной в спра- вочной литературе.

Л а б о р а т о р н а я р а б о т а № 1
ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ц е л ь р а б о т ы: ознакомиться с наиболее распространенным методом очистки твердых веществ от примесей и научиться идентифицировать твердое органическое соединение по его константе – температуре плавления.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Выбор растворителя

Правильный выбор растворителя имеет решающее значение для успеш- ного проведения процесса перекристаллизации. При выборе растворителя необходимо учитывать химические свойства очищаемого вещества и здесь следует помнить правило «подобное растворяется в подобном». Свойства растворителей, наиболее часто используемых для очистки органических соединений, приведены в табл. 1.

Растворители, применяемые для перекристаллизации, должны соответ- ствовать следующим требованиям:

1. Хорошо растворять примеси. Очистка дает тем лучшие результаты, чем больше разница в растворимости очищаемого вещества и примесей.
2. Растворимость очищаемого вещества на холоде должна быть небольшой, иначе будут велики потери вещества в маточном растворе.
3. Растворимость очищаемого вещества должна резко возрастать с повышением температуры. Лишь в случае хорошей растворимости вещества при повышенной температуре можно получить высокий выход продукта в результате перекристаллизации.
4. Растворитель не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом.

5. Растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов при промывании и высушивании.

6. Температура кипения растворителя должна быть ниже температуры плавления очищаемого вещества не менее чем на 10 – 15 ^{0}С, иначе вещест-во может разрушиться и выделиться в виде масла, что существенно за- труднит очистку.

Окончательный выбор растворителя можно произвести лишь опытным путем в пробирках с малым количеством вещества, подвергаемого очистке. Для этого в пробирку помещают 0,1 г вещества, растертого в порошок, и при взбалтывании постепенно по каплям добавляют 1 мл растворителя. Если вещество не растворяется на холоде, то пробирку закрывают обрат- ным холодильником и, в зависимости от свойств выбранного растворите- ля, нагревают в пламени горелки или на водяной бане. Если при кипении растворителя вещество не растворяется, то постепенно добавляют ещё рас- творителя – по 0,5 мл, нагревая каждый раз до кипения.

Растворитель считается непригодным, если:

– вещество легко растворяется на холоде или при слабом нагревании;

– вещество не растворяется в 3 мл растворителя при кипячении;

– кристаллизация не наступает при комнатной температуре или охлажде- нии (холодной водой, льдом) и потирании стенок пробирки стеклянной па-лочкой.

Растворитель пригоден, если он плохо растворяет вещество на холоде, хорошо при кипячении, а при охлаждении горячего раствора происходит кристаллизация. Подобрав растворитель, возможно точнее устанавливают количественное отношение вещество – растворитель. Если одинаково при- годны два растворителя, то предпочтение отдают тому, который более удобен в обращении, и, в первую очередь, менее огнеопасен и менее ядо- вит. В тех случаях, когда не удается подобрать индивидуальный раствори- тель для перекристаллизации, применяют смеси, состоящие из двух, а ино- гда и трех растворителей. Для этого вещество растворяют в том раствори-

теле, в котором оно растворяется очень хорошо. К полученному раствору по каплям добавляют горячий второй растворитель, плохо растворяющий данное вещество, до тех пор, пока не образуется устойчивое помутнение. Данную смесь нагревают до получения прозрачного раствора и оставляют до кристаллизации. Растворители, применяемые совместно, должны сме- шиваться друг с другом во всех соотношениях. В большинстве случаев применяют следующие смеси: спирт–вода; спирт–бензол; спирт–ледяная уксусная кислота; ацетон–вода; эфир–ацетон–бензол; хлороформ– петролейный эфир и др.

Таблиц

а 1Растворители, наиболее часто применяемые для очистки органических веществ

Растворитель	Температура кипения, ^{0}С	Воспламеняемость, токсичность	Растворяет следующие вещества
Вода	100	–	Спирты, карбоновые кислоты, фенолы, альдегиды, амины
Метиловый спирт	64,5	Воспламеняется, ядовит	Спирты, альдегиды, кетоны, фенолы, амины
Этиловый спирт	78,4	Воспламеняется	То же
Ацетон	56,1	Легко воспламеняется	Альдегиды, кетоны и др.
Уксусная кислота ледяная	118,1	Воспламеняется, пары очень едкие	Карбоновые кислоты
Петролейный эфир	30 – 80	Очень легко воспламеняется	Углеводороды, жиры, смолы
Бензин	70 – 90	То же	То же
Лигроин	90 – 110	Легко воспламеняется	То же
Бензол	80,1	То же	Углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, нитросоединения и др.
Толуол	110,6	Воспламеняется	Применяется как бензол, но обладает лучшей растворяющей способностью
Диэтиловый эфир	34,5	Очень легко воспламеняется, взрывоопасен	Следует избегать применения, заменять другими растворителями
Этилацетат	77,1	Воспламеняется	Хороший растворитель для многих веществ
Метиленхлорид	40,1	Не горюч, пары ядовиты	Галогенопроизводные, жиры и др.
Хлороформ	61,1	То же	То же
Четыреххлористый углерод	76,7	То же	Применяется как хлороформ

2. Проведение перекристаллизации

Подобрав подходящий растворитель, приступают к перекристаллизацииорганического вещества, которая включает следующие стадии:

– приготовление насыщенного раствора;
– фильтрование горячего насыщенного раствора очищаемого вещества;
– кристаллизация растворенного вещества;
– отделение кристаллов от маточного раствора (маточника);
– высушивание очищенного вещества.

а) Приготовление насыщенного раствора при температуре кипения растворителя

Растворение очищаемого вещества производится в конической или круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником (рис. 1). Если растворителем служит вода, то обратный холодильник не нужен. При кри- сталлизации из всех остальных растворителей (воспламеняющихся, взры- воопасных, выделяющих едкие пары или ядовитых) наличие обратного хо-лодильника обязательно.

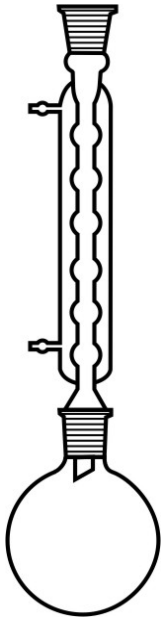


Рис. 1. Прибор для приготовления насыщенного раствора(колба с обратным холодильником)

В колбу помещают очищаемое вещество и небольшую порцию раство- рителя. Смесь нагревают до кипения на водяной бане (если температура кипения растворителя ниже 80 ^{0}С), на сетке или электрической плитке (ес- ли температура кипения растворителя выше 80 ^{0}С). Если вещество полно- стью не растворяется, отставляют нагревательный прибор, в колбу вновь добавляют небольшую порцию растворителя и возобновляют кипячение.

Это повторяют до полного растворения осадка и образования прозрачного раствора.

Если предварительной пробой было установлено наличие нерастворимой примеси в очищаемом веществе, то растворитель прибавляют до тех пор, пока не получится хорошо отделяющийся от осадка прозрачный рас- твор.

б) Фильтрование с обогревом

Полученный горячий насыщенный раствор очищаемого вещества для отделения от механических примесей фильтруют через складчатый фильтр, предварительно смоченный растворителем и вставленный в воронку с коротким кончиком (рис. 2). Край фильтра должен быть всегда ниже края воронки на 3-5 мм. Воронку заранее нагревают. Фильтрат соби- рают в коническую колбу или стакан. Если на фильтре выделяются кри- сталлы, их переносят вместе с фильтром обратно в колбу, где производи- лось приготовление насыщенного раствора, вновь растворяют и фильтру- ют. Фильтрование горячего насыщенного раствора надо производить как можно быстрее. При работе с воспламеняющимися растворителями все го- релки, находящиеся поблизости, должны быть потушены, а электрические нагреватели с открытым обогревом выключены.

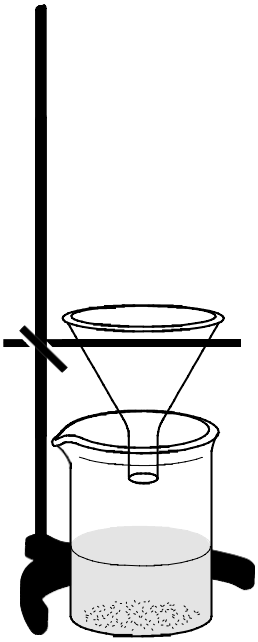


Рис. 2. Установка для горячего фильтрования(воронка и химический стакан)

Если при растворении вещества получился прозрачный раствор, не со- держащий механических примесей, то фильтрование с обогревом прово- дить не нужно.

в) Кристаллизация

При попадании горячего раствора в холодный приемник (коническую колбу или стакан) начинается выделение кристаллов. Если кристаллизация долго не начинается, то в профильтрованный раствор вносят «затравку» (кристаллик того же вещества) или потирают оплавленной стеклянной па- лочкой о стенки колбы. Затем раствор с

выпавшими из него кристаллами охлаждают до комнатной температуры.

г) Отделение кристаллов от маточного раствора

Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора с помощью нутч- фильтра (рис. 3). Нутч-фильтр состоит из цилиндрической керамической воронки с сетчатым дном (воронки Бюхнера) и толстостенной конической колбы для работы под вакуумом (колбы Бунзена). На сетчатое дно воронки накладывают фильтр, по размерам точно совпадающий с площадью её дна, а колбу подключают к водоструйному вакуум-насосу. Размеры воронки Бюхнера и колбы Бунзена должны соответствовать количеству вещества.

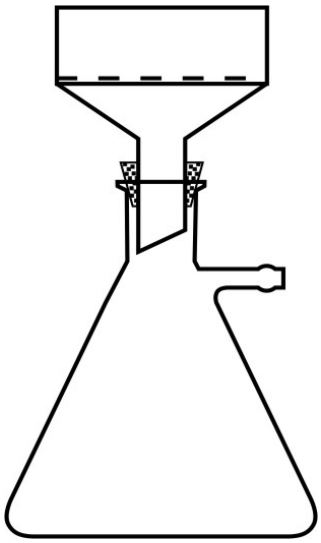


Рис. 3. Нутч-фильтр (колба Бунзена и воронка Бюхнера)

Перед началом фильтрования колбу Бунзена оборачивают полотенцем, фильтр, находящийся на дне воронки Бюхнера, смачивают растворителем, включают водоструйный насос и проверяют в нем наличие вакуума. При- соединяют шланг от насоса к колбе, убеждаются в том, что фильтр плотно присосался к воронке, и приступают к фильтрованию (разбирают установ- ку после окончания работы в обратном порядке). Фильтрование продол- жают до тех пор, пока на конце воронки Бюхнера не перестанут появляться капли маточного раствора. Собранный на фильтре осадок тщательно от- жимают стеклянной пробкой. При этом происходит устранение трещин в осадке. Затем осадок (кристаллы) промывают растворителем. Для этого от-

соединяют колбу Бунзена от насоса, осадок смачивают небольшим количе- ством растворителя, затем в колбе Бунзена вновь создают вакуум, промыв- ную жидкость тщательно отсасывают и отжимают осадок стеклянной пробкой.

д) Высушивание очищенного вещества

Нутч-фильтр отсоединяют от водоструйного насоса, вынимают воронку Бюхнера из колбы, опрокидывают ее на сложенный вдвое лист фильтро- вальной бумаги и высыпают кристаллы. Удаляют фильтр и отжимают оса- док между листами фильтровальной бумаги. Для окончательного удаления влаги осадок сушат в вытяжном шкафу. Взвешивают воздушно-сухой очищенный продукт. Зная навеску исход- ного вещества, рассчитывают процентный выход полученного после перекристаллизации продукта согласно формуле:

$$\eta = \frac{m_{пр}}{m_{теор}} \cdot 100\% .$$

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОЧИЩЕННОГО ВЕЩЕСТВА

а) Определение температуры плавления

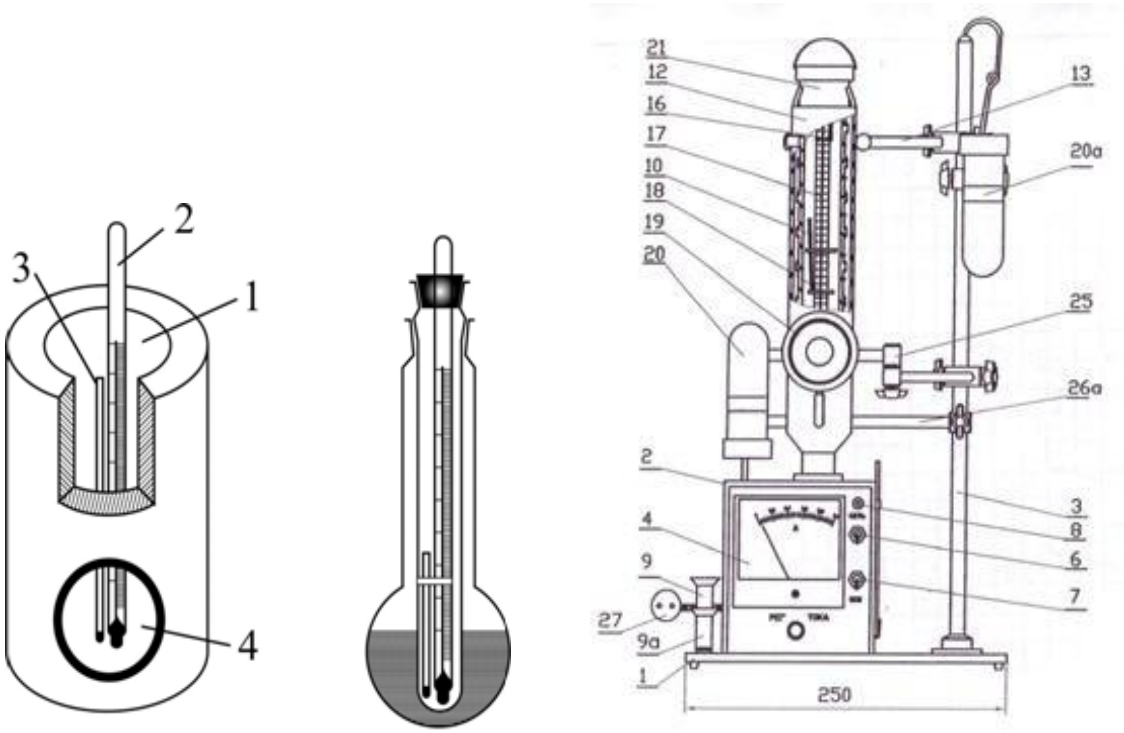
Определение температуры плавления позволяет установить чистоту исследуемого вещества, произвести его идентификацию с ранее описанным веществом, а при получении нового соединения – дать одну из наиболее важных для его характеристики констант.

Температуру плавления кристаллического вещества обычно определяют в капилляре, который вытягивают из тщательно вымытой и высушенной нетугоплавкой тонкостенной стеклянной трубки диаметром 10 – 12 мм. Внутренний диаметр капилляра 0,8 – 1 мм, длина 40 – 50 мм. Капилляр запаивают с одного конца, осторожно внося сбоку в пламя горелки и нагревая в течение короткого времени. При этом капилляр аккуратно вращают для равномерного запаивания.

Исследуемое вещество растирают на стеклянной пластинке с помощью ланцета в тонкий порошок. Для заполнения капилляра его открытый конец погружают в вещество. При этом некоторое количество вещества попадает в верхнюю часть капилляра. Далее капилляр переворачивают открытым концом вверх, берут длинную узкую стеклянную трубку (40 – 50 см), ставят вертикально на стол и бросают капилляр запаянным концом в ее верхнее отверстие. Повторяя этот прием несколько раз, добиваются получения плотного слоя вещества на дне капилляра. Высота плотного слоя должна быть 2 – 3 мм.

Температуру плавления определяют в металлическом блоке (рис. 4а). В цилиндрический канал 1 помещают термометр 2 и капилляр с веществом 3.

Нагревают блок от сети переменного тока. Скорость нагрева регулируют с помощью трансформатора. Наблюдение за плавлением в капилляре осуществляют через смотровое окно 4, закрытое стеклом. Нагревание ведут сначала быстро, а когда температура достигает величины на 20 ^{0}С ниже предполагаемой т. пл., нагрев регулируют так, чтобы температура поднималась со скоростью 1^0 в минуту. За 2 – 3^0 до т. пл. необходимо прекратить нагрев (если т. пл. вещества неизвестна, то ее сначала определяют приблизительно, описанным выше способом). Для вещества записывают две температуры: одну, при которой в капилляре появляется жидкая фаза, а другую – при которой все вещество переходит в прозрачную жидкость. Интервал температур между началом плавления и его окончанием называется температурой плавления данного вещества. Чистые вещества плавятся с интервалом в один – два градуса.



а б в

Рис. 4. Приборы для определения температуры плавления

Определение температуры плавления можно также проводить в приборе, состоящем из круглодонной колбы с концентрированной серной кислотой, пробирки, вставленной в колбу, и термометра, укрепленного в пробирке (рис. 4б). Капилляр с исследуемым веществом помещают в данный прибор. Надевают защитные очки, так как серная кислота может вызвать в случае поломки колбы тяжелые ожоги. Нагрев колбы ведут на электрической плитке. В остальном данная методика определения температуры плавления аналогична описанной выше. Также температуру плавления можно определять в специальном приборе (рис. 4в), (его подробное описание см. на стр. 53).

При соблюдении правил наполнения капилляра веществом и скорости нагрева прибора, ошибка в определении температуры плавления органического вещества является инструментальной погрешностью и при использовании технического термометра с ценой деления 1 ^{0}С должна быть равна половине цены деления, т. е. ±0,5 ^{0}С.

б) Установление идентичности очищенного вещества с одним из веществ с такой же температурой плавления

Для установления идентичности двух веществ с одинаковой температурой плавления определяют т. пл. смешанной пробы обоих веществ. Если вещества различны, то они будут являться примесями по отношению друг к другу и тогда т. пл. смешанной пробы будет ниже т. пл. чистых веществ. Если же вещества идентичны, то температура плавления смешанной пробы

не изменится по сравнению с т. пл. чистых веществ, т. е. не будет наблюдаться депрессия температуры плавления. Определение т. пл. смешанной пробы производится описанным выше способом для индивидуального вещества.

Для идентификации получают у преподавателя вещество, имеющее ту же т. пл., что и перекристаллизованное вещество, и приготавливают смешанную пробу полученного вещества с исследуемым, тщательно перемешивая ланцетом на стеклянной пластинке равные количества препаратов. Наполняют три капилляра: один смесью и два других индивидуальными веществами. Помещают все три капилляра в прибор (рис. 4а) и определяют т. пл. Записывают интервалы т. пл. для всех трех капилляров отдельно.

Содержание и оформление отчета

По результатам работы в тетради для лабораторных занятий составляется письменный отчет, который должен включать следующие пункты:

1. Номер и название лабораторной работы.
2. Формулировка цели работы.
3. План перекристаллизации, включающий основные понятия, схемы приборов с названиями составных частей.
4. Результаты работы, представленные в виде следующей таблицы:

Масса вещества до перекристаллизации, г	Растворитель	Получено после перекристаллизации, г	Выход, %	Т. пл., ^{0}C	Т. пл. по справочнику, ^{0}C	Название и формула вещества

5. Установление идентичности очищенного путем перекристаллизации вещества с веществом, полученным от преподавателя:

т. пл. очищенного вещества;

т. пл. смешанной пробы;

т. пл. вещества, полученного от преподавателя.

6. Выводы по проделанной работе.

Техника безопасности

При проведении перекристаллизации органических веществ и определении температуры плавления необходимо соблюдать следующие правила техники безопасности.

1. Следует избегать применения диэтилового эфира как растворителя для перекристаллизации, поскольку он чрезвычайно огнеопасен и воспламеняется с необычайной легкостью.

2. Не использовать сероуглерод в качестве растворителя, если его можно заменить другим растворителем: сероуглерод ядовит, а также исключительно огнеопасен и взрывоопасен.

3. При перекристаллизации из органических растворителей – воспламеняющихся, взрывоопасных, выделяющих едкие пары или ядовитых – обязательно снабжайте колбу обратным холодильником.

4. Не работайте в герметичных установках.

5. При работе с воспламеняющимися растворителями все горелки, находящиеся поблизости, должны быть потушены, а электрические нагреватели с открытым обогревом выключены.

6. При отделении кристаллов на нутч-фильтре обматывайте колбу Бунзена полотенцем.

7. При работе с электроприборами необходимо соблюдать правила электробезопасности.

8. Определение температуры плавления органического вещества с использованием в качестве теплоносителя концентрированной серной кислоты ведите в защитных очках.

1.2. ВОЗГОНКА

Возгонка (сублимация) (от лат. sublemo – возношу) – это процесс, при котором кристаллическое вещество, нагретое до температуры ниже его температуры плавления, переходит в парообразное состояние, минуя жидкое, а затем оседает на холодной поверхности в виде кристаллов.

Возгонка легко осуществляется для веществ, обладающих значительным давлением пара уже при комнатной температуре (йод, нафталин, камфора). Упругость паров твердых веществ растет при повышении температуры.

Для веществ, которые возгоняются медленно при атмосферном давлении, прочие возгонки часто осуществляют при повышенном давлении. Возгонка происходит только с поверхности вещества, поэтому перед возгонкой производят измельчение препарата. Чтобы оценить сублимационную способность вещества, обычно наблюдают за протеканием его плавления под микроскопом. На верхнем стеклышке микроскопа обычно появляются кристаллы еще до достижения температуры плавления.

Десублимация – это обратный процесс конденсации вещества из газообразного состояния в твердое, минуя жидкое. При сублимации происходит изменение удельного объема вещества и поглощение энергии.

Метод сублимации можно разделить на три типа: простая сублимация, вакуумная сублимация и сублимация в токе носителя. При простой сублимации твердое вещество нагревается и испаряется; пары диффундируют по направлению к конденсатору (холодная поверхность). Путь пара между испарителем и конденсатором должен быть как можно коро-

че, чтобы как можно меньшим было сопротивление потоку. Простая сублимация применяется уже в течение нескольких веков. Очистка хлористого аммония, йода, серы была осуществлена этим методом.

Вакуумная сублимация представляет собой естественное развитие простой сублимации. Переход пара из испарителя в конденсатор интенсифицируют благодаря снижению давления.

Сублимацию в токе носителя осуществляют для увеличения скорости потока паров и таким образом для повышения выхода десублимата.

Обычно инертный газ-носитель вдувают в испарительную камеру сублиматора, такой процесс называют сублимацией «в носителе». В качестве носителя используют воздух, пар, а также инертные газы. В промышленности так очищают салициловую кислоту; в качестве носителя используют смесь воздуха и углекислого газа.

Процессы сублимации и десублимации нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Сублимационной очистке подвергают неорганические соединения: $HfCl_4$, $AlCl_3$, материалы для микроэлектроники. Сублимационную очистку используют при разделении изотопов урана.

В промышленности процессы сублимации – десублимации используются в производстве фталевого и малеинового ангидридов, салициловой кислоты, антрахинона, цианурхлорида и т.д. Сублимация – десублимация применяется для послойного анализа химического состава твердых систем, для нанесения защитных покрытий на микросферы ядерного топлива, при изготовлении светоизлучающих диодов, оптических световодов. Сублимационные процессы находят применение в видеопринтерах для получения высококачественных копий на пленочных носителях.

В настоящее время метод сублимационной сушки (обезвоживание) в вакууме применяется в больших масштабах: в медицине, биологии, химии, ферментативной и пищевой промышленности. Сублимационную сушку используют в производстве капрона, лавсана, полиэтилена, при получении антибиотиков, пищевых продуктов, медицинских препаратов (плазма крови, кровезаменители).

На сегодняшний день вакуумная сублимационная сушка представляет собой самый совершенный метод консервирования. Метод сублимационной сушки позволяет сохранять высокие вкусовые качества и питательную ценность пищевых продуктов продолжительное время (до 5 лет) при нерегулярных температурах (от - 50 до $+40^0$C). В производстве продуктов питания сублимация представляет собой технологию удаления влаги из свежих предварительно замороженных продуктов вакуумным способом, что позволяет практически полностью (до 95%) сохранить в них питательные вещества, витамины, микроэлементы, первоначальную форму, естественный запах, вкус и цвет.

При этом фрукты после сублимирования весят в несколько раз меньше, а восстанавливаются в воде. Сублимированные продукты значительно превосходят сушеные по пищевой ценности, так как возгонке поддаётся только вода, а при термическом испарении теряются многие полезные вещества. Перед сублимацией пищевых продуктов используется быстрое замораживание (-100 до -190°С), что приводит к образованию мелких кристаллов, не разрушающих клеточные мембраны.

Это является одним из важнейших достоинств сублимации, позволяющим избегать разрушения структуры продукта, быстро восстанавливать сублимированные продукты, так как они имеют пористую структуру. Данный факт примечателен тем, что сублимированные продукты в полной мере пригодны для детского и диетического питания.

Способом сублимационной сушки отлично консервируются фрукты, овощи, молочные изделия, мясо, рыба, супы и каши, грибы, приправы.

Процессы сублимации - десублимации протекают также в природе. Десублимация водного пара в атмосфере приводит к образованию инея на ветках деревьев, проводах во время усиления мороза или образованию на стеклах ледяных узоров. К таким же процессам относится возникновение газовых гидратов, образование и изменение ядер комет и т.д.

Возгонка имеет ряд преимуществ по сравнению с перекристаллизацией: как правило, при возгонке получаются очень чистые препараты, этот метод удобен при очистке малых количеств вещества.

Недостатками возгонки являются ее длительность и ограниченность применения, т.к. не все вещества способны возгоняться.

Возгонка – отличный способ очистки веществ в тех случаях, когда примеси обладают иной летучестью, чем само вещество, и заменяет длительную и трудоемкую перекристаллизацию.

Причина того, что твердое тело непосредственно возгоняется, не подвергаясь предварительно плавлению, становится ясной, если внимательно изучить диаграмму на рис. 5. Кривая возгонки МО отражает зависимость давления насыщенного пара над кристаллами.

Все три кривые – испарения (ОК), плавления (OL) и возгонки (OM) – сходятся в тройной точке, единственной, в которой могут существовать три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Соответствующее этой точке давление самое низкое, при котором только может существовать жидкая фаза.

Если давление пара данного вещества при данной температуре окажется ниже давления, соответствующего тройной точке, то пар не будет конденсироваться, а сразу превратится в кристаллы. Кристаллы, в свою очередь, в этих условиях тоже непосредственно превратятся в пар.

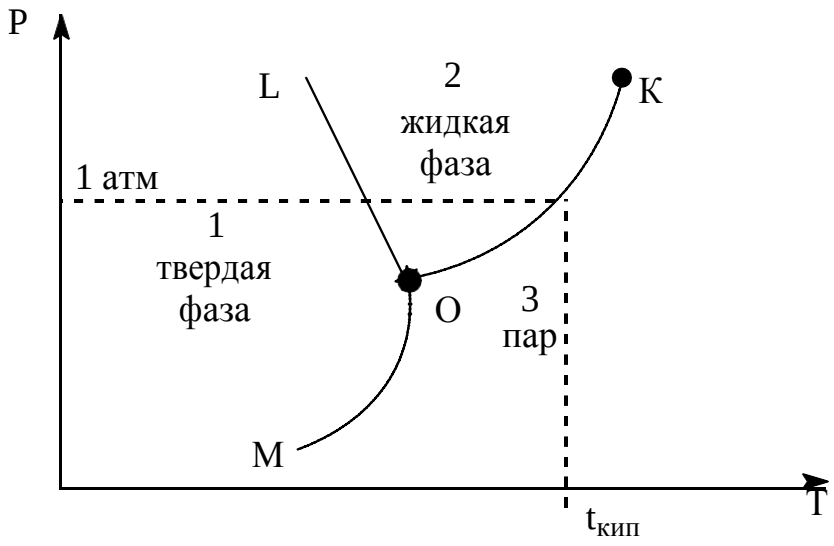


Рис. 5 Диаграмма зависимости давления насыщенного пара чистого вещества от температуры

Для получения вещества в кристаллическом состоянии нужно охладить его пар ниже температуры тройной точки, а чтобы при этом не образовалась жидкость, процесс следует проводить под давлением, меньшим, чем то, которое соответствует тройной точке. Этого можно достичь, уменьшив общее давление или разбавив пар данного вещества инертным газом.

Простейшее устройство для возгонки при атмосферном давлении – низкий стакан без носика с тонким веществом очищаемого вещества на дне. Стакан закрывают круглодонной колбой, через которую протекает вода (рис. 6). При высоких температурах возгонки вода в колбе может быть не проточной. В процессе возгонки вещество надо нагревать очень медленно, обычно для этого применяют бани различного типа.

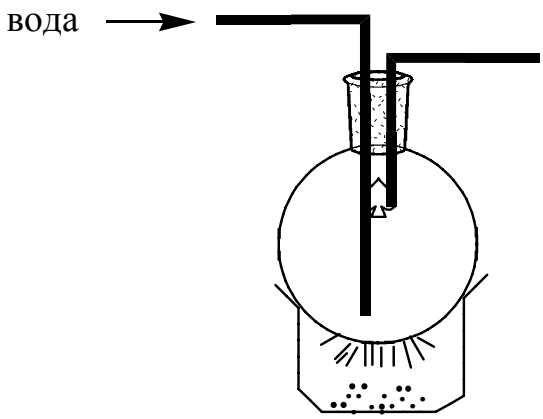


Рис. 6. Прибор для возгонки при атмосферном давлении

Л а б о р а т о р н а я р а б о т а № 2
СУБЛИМАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЙОДА

Ц е л ь р а б о т ы: осуществить очистку йода методом сублимации и определить температуру плавления очищенного йода.

Реактивы и оборудование:
1. Йод кристаллический – 1 г.
2. Фарфоровая чашка – 1 шт.
3. Воронка – 1 шт.
4. Фильтр – 1 шт.
5. Штатив – 1 шт.
6. Плитка электрическая – 1 шт.
7. Фарфоровая ступка – 1 шт.
8. Весы – 1 шт.
9. Металлическое кольцо

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения возгонки йод предварительно измельчают в фарфоровой ступке. Затем взвешивают 1 г измельченного йода и помещают в фарфоровую чашку.

Специально приготовленный бумажный фильтр прокалывают многократно иглой и покрывают этим фильтром фарфоровую чашку с йодом. Возгонка происходит только с поверхности вещества, поэтому препарат нужно тонко измельчить.

Диаметр фильтра должен быть чуть больше диаметра чашки. Поверх фильтра устанавливают перевернутую стеклянную воронку, диаметр которой меньше диаметра фарфоровой чашки на 2-3 мм.

Трубку воронки неплотно закрывают ватным тампоном, перегородка из фильтровальной бумаги необходима для того, чтобы сублимат (йод) не попадал обратно в чашку.

Чашку с фильтром и воронкой помещают на специальное металлическое кольцо и закрепляют в штативе на определенном расстоянии от нагревательного элемента, например, плитки (рис. 7). Затем включают электроплитку и медленно нагревают чашку с йодом, следя за температурой. превышать температуру плавления йода, т.е. находиться в пределах 70-80°С.

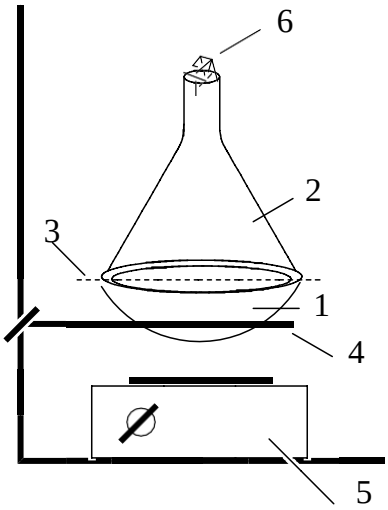


Рис. 7 Установка для возгонки: 1 – фарфоровая чашка с йодом; 2 – воронка; 3 – бумажный фильтр; 4- -кольцо; 5 – электрическая плитка; 6 – вата

Процесс сублимации происходит медленно и нужно дождаться, чтобы образовалось достаточное количество вещества – 0,2 - 0,5 г затем определяют массу полученного сублимата на весах и температуру его плавления и сравнивают ее со справочными данными.

Твердый йод становится жидким при 113,6°С, жидкий йод закипает при температуре 185,5°С.

Техника безопасности

Процесс возгонки необходимо осуществлять под включенной тягой, соблюдать правила обращения с нагревательными элементами, не вдыхать пары йода во избежание поражения слизистых оболочек, после проведения эксперимента дать прибору остыть и лишь после этого разобрать установку для возгонки.

Л а б о р а т о р н а я р а б о т а № 3
СУБЛИМАЦИОННАЯ ОЧИСТКА БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Ц е л ь р а б о т ы: очистить бензойную кислоту методом сублимации, определить температуру плавления очищенного вещества

Реактивы и оборудование:
1. Бензойная кислота – 1 г.
2. Сублиматор – 1 шт.
3. Штатив – 1 шт.
4. Плитка электрическая – 1 шт.
5. Фарфоровая ступка – 1 шт.

6. Весы – 1 шт.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Предварительно растирают в ступке бензойную кислоту. Возгонка происходит только с поверхности вещества и поэтому бензойная кислота должна быть очень тонко измельчена. Затем взвешивают 1 г тонко измельченной бензойной кислоты и помещают в сублиматор. Сублиматор закрепляют в штатив и устанавливают на определенном расстоянии от плитки (рис. 8).

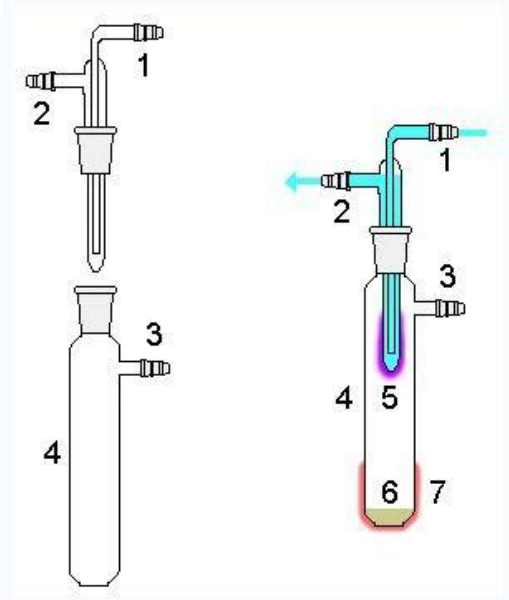


Рис. 8 Простой сублимационный аппарат

Сублимационный аппарат состоит из конденсатора 1, осаждающем на себе пар. Конденсатор содержит холодную воду, циркулирующую в нем, через отверстие 2 осуществляется выход холодной воды.

Кроме конденсатора в аппарат для сублимации входят: вакуум/газ-линия 3, сублимационная камера 4. При работе сублимируемый продукт 5 осаждается на конденсаторе, очищаемый материал 6 помещают на дно камеры, снизу подводят внешний нагрев 7.

Охлаждающая поверхность «пальца»-конденсатора должна быть по возможности незначительно удалена от нагреваемого пространства, откуда происходит возгонка.

После закрепления сублиматора с веществом, прибор подключают к вакуумной линии (водоструйный или масляный насос) и включают электрическую плитку. Нагревание ведут мед-

ленно, следя за температурой. Температура в сублиматоре не должна быть выше 90°С.

Бензойная кислота при легком нагревании переходит из твердого состояния в парообразное. Пары бензойной кислоты, соприкасаясь с холодным конденсатором, оседают на поверхности «пальца», так постепенно образуются очищенные кристаллы бензойной кислоты.

После возгонки прибор охлаждают. При открывании сублиматора необходимо избегать встряхивания, чтобы не вызвать опадания сублимата с охлаждающего элемента. Полученное вещество аккуратно переносят на лист бумаги, взвешивают, определяют выход очищенного продукта и температуру плавления.

Температура плавления бензойной кислоты 122. 4°С, температура кипения 249°С.

Техника безопасности

При выполнении работы необходимо соблюдать правила работы с нагревательными приборами; после проведения сублимации отключить электроплитку, вакуумную линию и циркуляцию воды, дать прибору остыть и лишь после этого разобрать установку.

Кроме бензойной кислоты методом сублимации можно очищать малеиновый ангидрид, антрахинон, нафталин, фенантрен, антрацен, камфору.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ЖИДКОСТЕЙ

2.1. ПЕРЕГОНКА

Для разделения жидких смесей и очистки жидкостей применяется *перегонка*. Этот метод основан на различии в температурах кипения компонентов смеси. По способу проведения перегонка подразделяется на *дистилляцию (простую перегонку)* и *ректификацию*. По условиям проведения различают перегонку *при атмосферном давлении*, *при уменьшенном давлении (в вакууме)* и *с водяным паром*.

Кипение жидких смесей

Над каждой жидкостью при любой температуре устанавливается равновесие жидкость – пар. Разделение смеси жидкостей путем перегонки возможно, когда образующийся пар имеет другой состав по сравнению с жидкостью. С повышением температуры давление паров увеличивается. Температура, при которой давление пара жидкости в каждой точке над её

поверхностью становится равным атмосферному давлению, называется *температурой кипения*.

Для определения температуры кипения жидких систем удобно пользоваться диаграммой равновесных состояний (рис. 9). Кривая 1 соответствует пару, кривая 2 – жидкой фазе. Выше кривой 1 компоненты находятся в парообразном состоянии, ниже кривой 2 компоненты находятся в жидком состоянии. Между кривыми 1 и 2 система гетерогенная, состоящая из жидкости и пара.

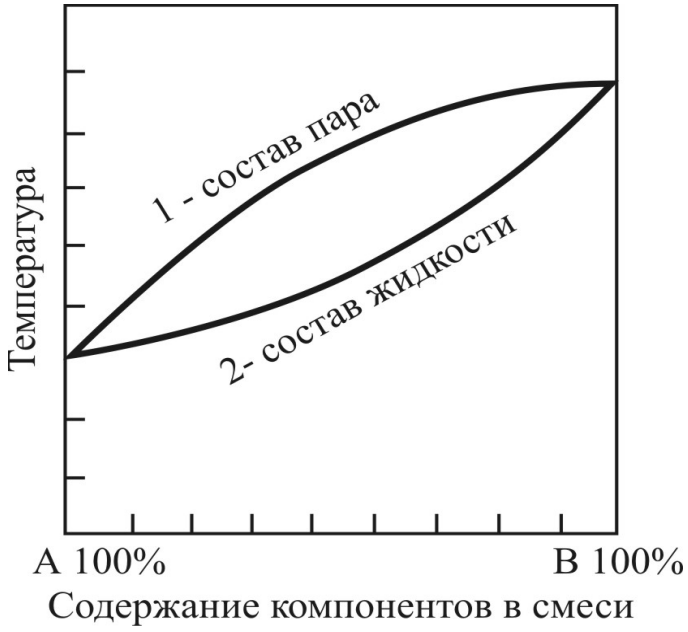


Рис. 9. Диаграмма равновесных состояний системы жидкость – пар

При перегонке оба компонента переходят в паровую фазу, причем содержание легкокипящего компонента (имеющего более низкую температуру кипения) в паровой фазе больше, чем в жидкой. Конденсируя пар, получают жидкость, обогащенную легкокипящим компонентом. Исходная система, по мере перегонки, обогащается высококипящим компонентом, и температура кипения увеличивается.

Простая перегонка

При простой перегонке вещества, входящие в состав смеси, путем нагревания переводятся в парообразное состояние, пары отводятся в холодильник, где они конденсируются в жидкость (дистиллят), поступающую в приемник. Разделение смеси жидкостей происходит на стадии испарения.

Простая перегонка применяется, когда температуры кипения веществ, входящих в состав исходной смеси, отличаются друг от друга на 80^0С и более. В этом случае при температуре кипения легкокипящего компонента давление паров высококи-

пящего компонента очень мало, и легкокипящий компонент можно выделить в чистом виде.

Ректификация

Разделение жидкостей с достаточно близкими температурами кипения осуществляется при ректификации. В данном случае перегонка ведется с применением противоточных колонн, содержащих внутри контактные элементы (насадка, тарелки).

В процессе ректификации поднимающиеся пары взаимодействуют со стекающей навстречу им жидкостью (флегмой), образующейся в результате частичной конденсации паров. Флегма и пар имеют различные температуры, поэтому при соприкосновении между ними происходит теплообмен. Пар нагревает флегму, при этом его температура падает, и из пара переходит в жидкость высококипящий компонент. Одновременно из флегмы выделяется в парообразном состоянии легкокипящий компонент.

В результате многократного повторения процессов испарения и конденсации по всей высоте колонны пары обогащаются легкокипящим компонентом, а высококипящий компонент возвращается вместе с флегмой в перегонную колбу.

Когда применяют насадку, флегма стекает тонкой пленкой по ее развитой поверхности. В тарельчатой колонне пар в виде пузырьков, образующих развитую поверхность контакта, проходит через слой жидкости на тарелке. Для ректификационной перегонки в лаборатории обычно используют дефлегматоры (рис. 10), в промышленности – тарельчатые колонны.

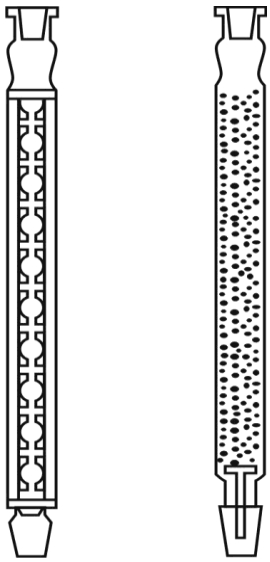


Рис. 10. Дефлегматоры

Ректификационная колонна характеризуется числом теоретических ступеней разделения или *теоретических тарелок (ТТ)*. Одна ТТ соответствует условному участку аппарата, где достигается равновесие системы жидкость – пар, т.е. поступающие на тарелку пары имеют тот же состав, что и жидкость, стекающая с неё. На каждой последующей ТТ содержание легкокипящего компонента в парах возрастает и на выходе из колонны получают пар, содержащий индивидуальное вещество.

Ректификацией можно разделять не только бинарные смеси, но и многокомпонентные, а также смеси, имеющие очень близкие температуры кипения. Например, с помощью ректификации разделяют обычную воду H_2O и тяжелую D_2O, разность температур кипения которых составляет всего лишь $1{,}43^0$С.

Перегонка при уменьшенном давлении

Вещества, не разлагающиеся при температуре кипения, перегоняют при атмосферном давлении. Для высококипящих веществ и для веществ, разлагающихся при температуре кипения, применяют перегонку в вакууме.

Температура кипения в значительной степени зависит от давления. Для большинства органических соединений понижение давления до 20 мм рт ст снижает температуру кипения примерно на 100 – 120 ^{0}С. Известно и другое правило: при уменьшении давления вдвое температура кипения жидкости снижается приблизительно на 15 ^{0}С. Для создания пониженного давления при перегонке используют вакуумные насосы. Водоструйный насос дает остаточное давление порядка 10 – 20 мм рт. ст. Более высокий вакуум (0,5 – 2 мм рт ст) создают с помощью масляного ротационного насоса.

Поскольку при разном давлении температура кипения вещества различна, необходимо обязательно указывать величину давления, при котором проводилась перегонка. При уменьшенном давлении можно проводить как простую перегонку, так и ректификацию.

Перегонка с водяным паром

Перегонка с водяным паром применяется для очистки высококипящих органических соединений, нерастворимых или трудно растворимых в воде. Она особенно эффективна в тех случаях, когда продукт реакции загрязнен большим количеством труднолетучих смолистых примесей.

Данный способ позволяет перегонять вещества при температуре, значительно меньшей, чем их температура кипения. Это обусловлено тем, что общее давление паров над смесью воды и нерастворимой в ней жидкости, согласно закону Дальтона, равно сумме парциальных давлений воды и

этой жидкости. Поэтому температура кипения такой смеси при атмосферном давлении всегда будет ниже 100 ^{0}С. Например, нафталин имеет температуру кипения 218,2 ^{0}С, а его смесь с водяным паром кипит при 99,3 ^{0}С.

Разделение азеотропных смесей

Для некоторых систем пар, находящийся в равновесии с жидкостью, имеет тот же состав. Такие смеси называются *азеотропными* или *нераздельнокипящими.*

Примером может служить смесь этанол (96%) – вода (4%). Обычной перегонкой разделить азеотропы нельзя, поэтому применяют специальные методы. Изменение давления, при котором проводится перегонка, может приводить к разделению некоторых азеотропных смесей. Это связано с тем, что давление пара компонентов смеси никогда не изменяется в одинаковой степени при изменении общего давления.

Другой метод основан на химическом связывании одного из компонентов азеотропа. Например, в случае азеотропной смеси этанол – вода связывают воду оксидом кальция по реакции $H_2O + CaO = Ca(OH)_2$ и получают при перегонке абсолютный спирт.

Разделять азеотропные смеси можно также добавлением третьего компонента, который образует новый азеотроп, имеющий более низкую температуру кипения, чем исходная смесь.

Л а б о р а т о р н а я р а б о т а № 4

ПЕРЕГОНКА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Ц е л ь р а б о т ы: перегнать смесь жидкостей, выделить компоненты в чистом виде и идентифицировать их по температуре кипения и показателю преломления.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Монтаж установки

Установка для перегонки при атмосферном давлении (рис. 11) состоит из круглодонной колбы 1, насадки Вюрца 2, термометра 3, холодильника 4, алонжа 5, приемника 6. В конструкцию может также входить дефлегматор (рис. 10), соединяемый с перегонной колбой и насадкой Вюрца.

Монтаж установки начинают с укрепления перегонной колбы в лапке штатива. Лапка должна быть снабжена резиновой прокладкой. Зажимать сильно не следует, иначе горло колбы может лопнуть. Затем присоединяют дефлегматор (если необходимо) и насадку Вюрца. Наклон холодильника

устанавливают таким образом, чтобы отвод насадки Вюрца и холодильник были на одной прямой. Ослабляют лапку штатива холодильника.

Придерживая рукой насадку Вюрца, соединяют её с холодильником и закручивают лапку штатива холодильника. Ни в коем случае не допускается присоединять холодильник, двигая штатив, на котором он установлен. Для перегонки жидкостей, которые кипят ниже 120-130^{0}С, используют холодильник с водяной рубашкой (холодильник Либиха).

Если температура перегоняемой жидкости выше 130 ^{0}С, применяют воздушный холодильник, т.к. при высоком перепаде температур водяной холодильник может лопнуть. К холодильнику присоединяют алонж, к алонжу – приемник. Если перегнанные жидкости необходимо защитить от влаги воздуха, на отвод алонжа надевают хлоркальциевую трубку.

В последнюю очередь подбирают термометр с расчетом, чтобы ртутный шарик был на 0,5 см ниже отвода насадки Вюрца.

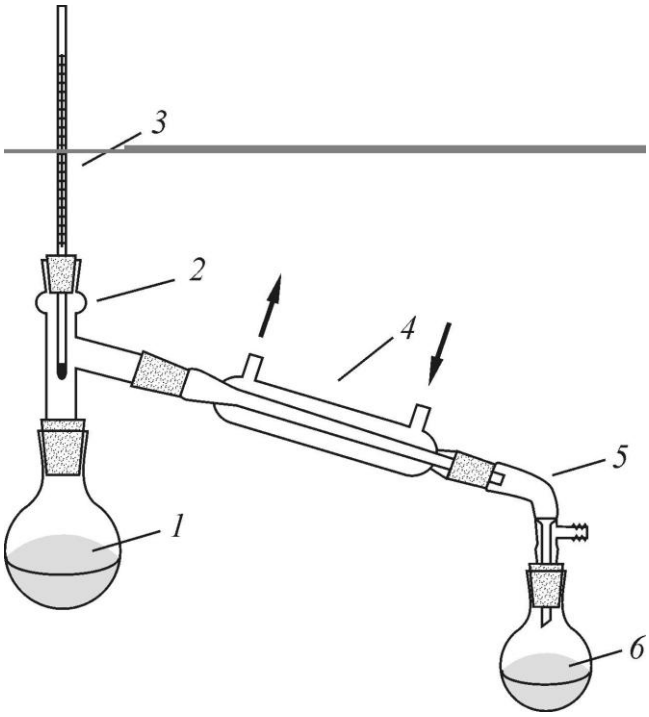


Рис. 11. Прибор для перегонки при атмосферном давлении

Для более надежного крепления частей прибора их можно зафиксировать с помощью резиновых колечек или медной проволоки, для чего в местах соединения предусмотрены стеклянные усики.

2. Проведение перегонки при атмосферном давлении

После того, как установка собрана, её разбирают, причем штативы со

своих мест не сдвигают и не изменяют угол наклона холодильника. В колбу с помощью воронки наливают перегоняемую смесь не более чем на 2/3 от ее объема, чтобы при перегонке кипящую жидкость не перебросило в холодильник.

Воронку вынимают и в находящуюся в колбе жидкость бросают «кипелки» – кусочки пористого кирпича, пемзы или фарфора размером 3–5 мм. В качестве «кипелок» можно использовать тонкие стеклянные капилляры, запаянные с одного конца, причем запаянные их концы должны выступать над жидкостью. В процессе кипения жидкости из «кипелок» постепенно, мелкими пузырьками, выходит воздух, обеспечивая равномерное кипение. Запрещается вносить «кипелки» в нагретую жидкость – быстрое парообразование может вызвать разбрызгивание.

После внесения в перегоняемую смесь «кипелок» вновь собирают установку и обеспечивают подачу воды в холодильник. Напор не должен быть сильным, иначе может сорвать шланги. Начинают нагревать жидкость в колбе и наблюдают за показаниями термометра. Записывают температуру, при которой в приемник упадет первая капля (начало перегонки).

Первая фракция обычно содержит низкокипящие примеси. Когда температура перестанет подниматься, заменяют приемник и собирают вторую фракцию (первый компонент смеси). Перегонка проводится правильно, если с алонжа стекает приблизительно 1 капля конденсата в секунду и шарик термометра омывается парами.

После того, как вторая фракция отгонится и температура в перегонной колбе поднимется до нового значения, опять заменяют приемник и собирают третью фракцию (второй компонент смеси). Перегонку ведут до тех пор, пока в колбе не останется 1 – 2 мл вещества. Досуха перегонку вести нельзя, это может привести к растрескиванию колбы.

После окончания перегонки установка должна остыть до комнатной температуры, после чего её разбирают в обратной последовательности, начиная с термометра.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОЧИЩЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

а) Определение температуры кипения по методу Сиволобова

В широкий капилляр длиной 25 – 30 мм и внутренним диаметром 2 – 3 мм помещают с помощью микропипетки 0,2 – 0,3 мл перегнанной жидкости. Сверху вставляют тонкий капилляр (длина 40 – 50 мм, внутренний диаметр 0,3 – 0,8 мм), запаянный с верхнего конца. Температуру кипения определяют в металлическом блоке (рис. 12). В цилиндрический канал 1 помещают термометр 2 и систему капилляров с веществом 3. Нагревают блок от сети переменного тока. Скорость нагрева регулируют с помощью

трансформатора. Наблюдают за капиллярами через смотровое окно 4, закрытое стеклом.

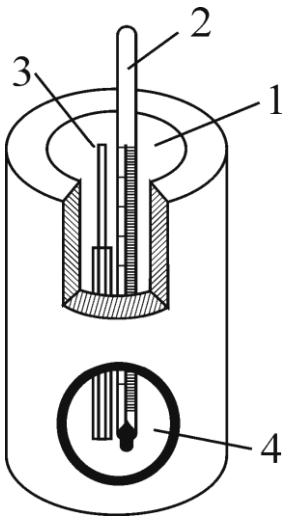


Рис. 12. Прибор для определения температуры кипения по методу Сиволобова

При нагревании прибора из тонкого капилляра начинают выделяться пузырьки воздуха. Когда жидкость закипает, выделение пузырьков становится быстрым. Выключают нагрев, дают прибору охладиться и отмечают температуру, при которой выделение пузырьков резко прекращается. Эта температура и является температурой кипения жидкости.

Погрешность определения температуры кипения по методу Сиволобова является инструментальной погрешностью и при использовании технического термометра с ценой деления 1 ^{0}С должна быть равна половине цены деления, т. е. ±0,5 ^{0}С.

б) Определение показателя преломления

Показатель преломления n является важнейшей характеристикой вещества. Он равен отношению синуса угла падения к синусу угла преломления светового потока. Значения показателя преломления зависят от длины волны света и температуры. Как правило, n находят при длине волны желтой линии натрия D (λ = 589 нм) и температуре 20 ^{0}С. Поэтому правильная запись показателя преломления выглядит следующим образом: $n_D^{20} = 1{,}3328$,

где верхний индекс означает, что измерение проводилось при 20 ^{0}С, а нижний – линию D спектра натрия. Показатель преломления – величина, постоянная для данного вещества. Обычно первоначальной средой является воздух, т.е. падение света на преломляющую среду идет через воздух.

Показатель преломления зависит от температуры и длины волны света. Так, повышение температуры на один градус уменьшает показатель преломления на 0,0005.

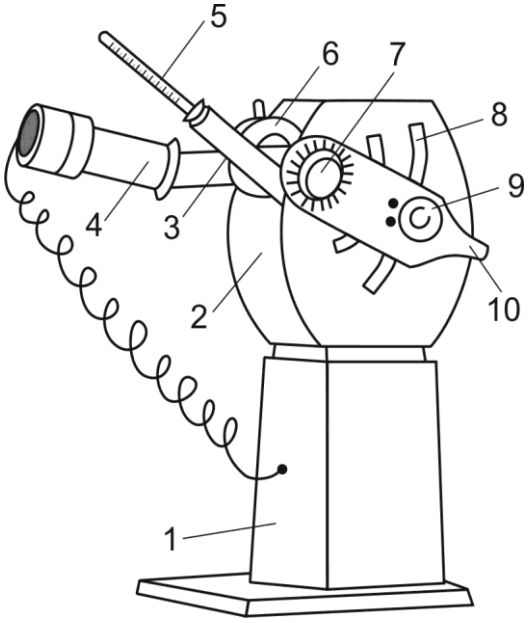


Рис. 13. Общий вид рефрактометра УРЛ (модель 1)

Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра УРЛ (модель 1), представленного на рис. 13. Он состоит из основания 1 и корпуса 2. К корпусу прибора крепится нижняя камера 3, заключающая в себе измерительную призму. На штуцере нижней камеры закреплен осветитель 4. Для контроля температуры служит термометр 5. С нижней камерой соединена шарниром верхняя камера 6, заключающая в себе осветительную призму. Дисперсионный компенсатор 7 предназначен для устранения окрашенности границы светотени на шкале рефрактометра 8, наблюдаемой в окуляр 9. Перемещают окуляр вдоль шкалы с помощью рукоятки 10.

Определение показателя преломления производят следующим образом: открывают верхнюю камеру, с помощью капилляра или стеклянной палочки с оплавленными краями наносят одну – две капли исследуемой жидкости на поверхность нижней призмы, стараясь не касаться ее, чтобы не повредить поверхность. Закрывают верхнюю призму.

Смещая осветитель, направляют луч света на окно верхней призмы. Смотрят в окуляр, и, перемещая рукоятку вверх или вниз, находят границу светотени на шкале рефрактометра. Если граница расплывчатая, вращением гайки окуляра наводят резкость.

С помощью дисперсионного компенсатора устраняют окрашенность границы светотени. Перемещая рукоятку, подводят границу к центру перекрестия. На шкале эта граница отсекает значение показателя преломления (рис. 14). Его записывают с точностью до четвертого знака.

Закончив измерения, открывают верхнюю призму и протирают стеклянные поверхности обеих призм сначала фильтровальной бумагой, а затем ватой, смоченной ацетоном.

Закрывают верхнюю призму, положив между призм фильтровальную бумагу, чтобы не оцарапать стеклянные поверхности.

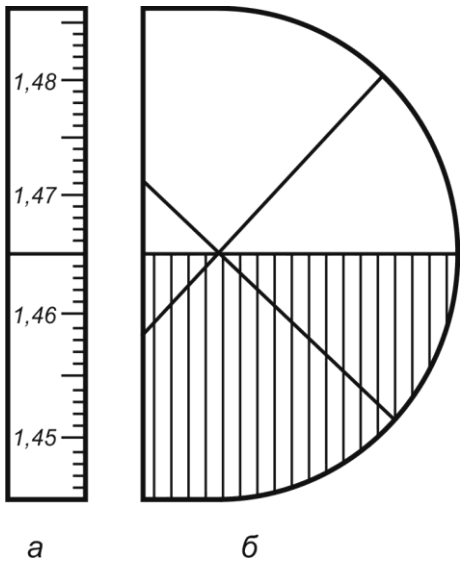


Рис. 14. Снятие отсчета по шкале рефрактометра:
а – шкала; б – перекрестие с границей светотени

Определив температуру кипения и показатель преломления, сравнивают их со справочными данными и делают вывод о чистоте веществ. При определении показателя преломления следует помнить о поправке на температуру. Оформление отчета представляют в виде таблицы (см. стр. 35 «Содержание и оформление отчета»).

Лабораторная работа № 5

ПЕРЕГОНКА В ВАКУУМЕ

Ц е л ь р а б о т ы: очистить от примесей высококипящее органическое вещество перегонкой в вакууме и определить его чистоту по температуре кипения и показателю преломления.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Монтаж установки

Установка для вакуумной перегонки представлена на рис. 15. Она состоит из перегонной колбы 1, насадки Кляйзена 2, термометра 3, капилляра 4, водяного холодильника 5, паука 6, приемников 7. Можно также установить дефлегматор (рис. 10), но в этом случае вместо насадки Кляйзена используют насадку Вюрца и двугорлую колбу.

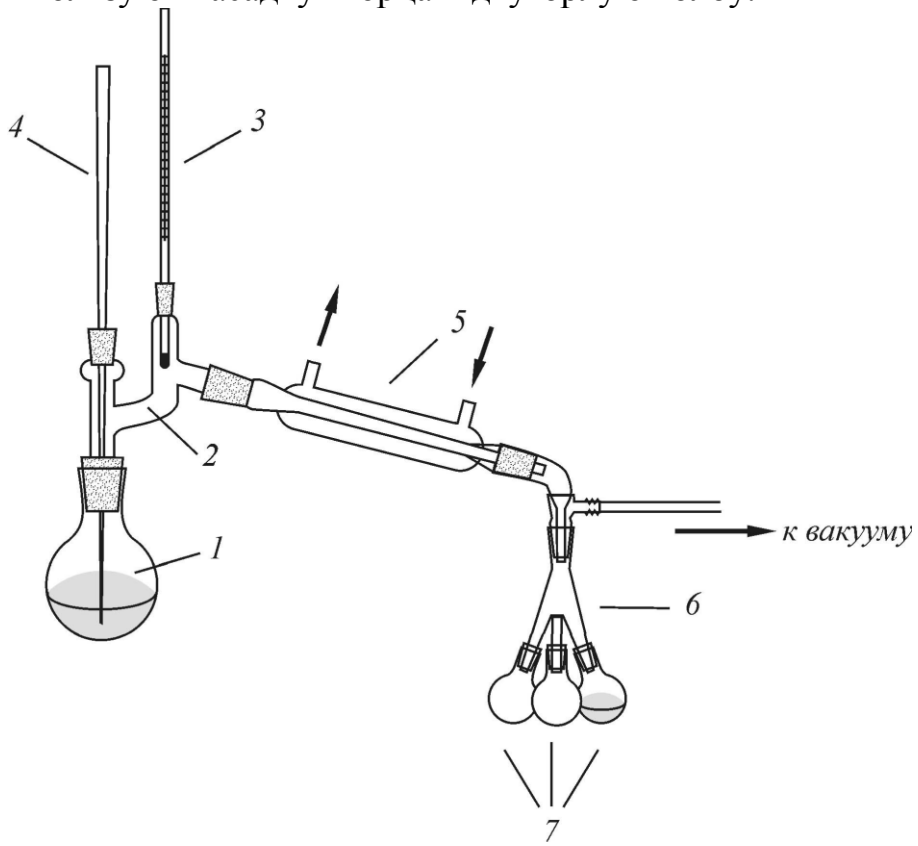


Рис. 15. Прибор для перегонки в вакууме

Для обеспечения вакуума в системе все шлифы необходимо смазать вакуумной смазкой. Для этого на среднюю часть шлифа (керна) наносят немного смазки и вставляют в другой шлиф (муфту), с которым он должен быть соединен. Осторожно вращая, добиваются равномерного распределения смазки.

После того, как все шлифы смазаны, приступают к сборке установки. Укрепляют перегонную колбу в лапке штатива. Лапка должна быть снаб-

жена резиновой прокладкой. Зажимать сильно не следует, иначе горло колбы может лопнуть. Если используют колбу большого объема, то необходимо под дно колбы установить кольцо. Затем присоединяют насадку Кляйзена. Наклон холодильника устанавливают таким образом, чтобы отвод насадки Кляйзена и холодильник были на одной прямой. Ослабляют лапку штатива холодильника. Придерживая рукой насадку Кляйзена, соединяют её с холодильником и закручивают лапку штатива холодильника. Ни в коем случае не допускается присоединять холодильник, двигая штатив на котором он установлен.

К холодильнику присоединяют паук с прикрепленными к нему приемниками и направляют его таким образом, чтобы конденсат стекал в крайнюю колбу. В последнюю очередь подбирают термометр с расчетом, чтобы ртутный шарик был на 0,5 см ниже отвода насадки Кляйзена. Соединяя шлифы их необходимо немного вращать для равномерного распределения смазки и выбора зазоров.

Для более надежного крепления частей прибора их можно зафиксировать с помощью резиновых колечек или медной проволоки, для чего в местах соединения предусмотрены стеклянные усики.

В случае перегонки при атмосферном давлении в колбу необходимо вносить «кипелки» – кусочки пористого кирпича, пемзы или фарфора. В процессе кипения жидкости на поверхности «кипелок» образуются мелкие пузырьки, обеспечивая равномерное кипение.

При вакуумной перегонке функцию «кипелки» выполняет тонкий стеклянный капилляр. Для получения капилляра трубку из легкоплавкого стекла нагревают на горелке с насадкой «ласточкин хвост» в верхней части пламени. Трубка размягчается, ее концы немного оттягивают. После того как стекло достаточно размягчилось, трубку вынимают из пламени и быстро, но равномерно вытягивают капилляр. Данная операция требует определенной сноровки. Длина капилляра должна быть такой, чтобы он не доставал до дна перегонной колбы 2 – 3 мм. Если вытянутый капилляр слишком длинный, его укорачивают до нужного размера.

2. Проведение вакуумной перегонки

После того как прибор собран, капилляр осторожно вынимают и через воронку с длинной трубкой наливают перегоняемую жидкость, заполняя колбу не более чем наполовину. Вставляют капилляр, обеспечивают подачу воды в холодильник, включают нагрев перегонной колбы и присоединяют вакуумный насос к отводу паука. Из капилляра должны выделяться пузырьки воздуха.

Если этого не происходит, то капилляр забит или сломан, и необходимо, осторожно отсоединив насос от установки, выключить нагрев перегонной колбы и вытянуть новый капилляр. После этого перегонку во-

зобновляют. При вакуумной перегонке веществ, чувствительных к кислороду, в капилляр подают азот или аргон.

Нагревая жидкость в колбе, наблюдают за показаниями термометра. Записывают температуру, при которой в приемник упадет первая капля конденсата (начало перегонки). Первая фракция обычно содержит низкокипящие примеси. Когда температура перестанет подниматься, осторожно поворачивают паук, направляя конденсат в другую колбу, и собирают основную фракцию.

Перегонку следует вести со скоростью не более 1 капли в секунду, иначе перегоняемую жидкость может перебросить в приемник. К тому же при высокой скорости перегонки снижается ее эффективность. Если скорость перегонки высока, то уменьшают нагрев колбы.

По окончании перегонки прекращают нагрев, дают системе охладиться и медленно впускают воздух. Только после этого выключают вакуумный насос, отсоединяют приемники и удаляют смазку со шлифов подходящим растворителем.

Чтобы сделать вывод о чистоте перегнанного вещества, определяют его температуру кипения и показатель преломления (см. лабораторную работу № 4)

Следует помнить, что повышение температуры на один градус уменьшает показатель преломления на 0,0005.

Лабораторная работа № 6

ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Цель работы: очистить от примесей жидкое органическое вещество перегонкой с водяным паром.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Монтаж установки

Установка для перегонки с водяным паром представлена на рис. 16. Водяной пар образуется в парообразователе (паровике) 1, к которому присоединяют длинную стеклянную трубку 2, доходящую почти до дна. Эта трубка предохраняет систему от резкого повышения давления, вызванного сильным нагреванием.

Обычно при повышении давления вода поднимается по этой трубке, при сильном перегреве происходит выброс воды через неё. В этом случае необходимо уменьшить нагревание и проверить, не образовалась ли в системе пробка вследствие кристаллизации вещества.

Через отводную трубку, снабженную тройником 3, паровик соединяют с перегонной колбой 4.

Предварительно в колбу помещают перегоняемое вещество с небольшим количеством воды. Стеклянная трубка, подводящая в перегонную колбу пар, должна быть согнута внизу и доходить почти до дна колбы.

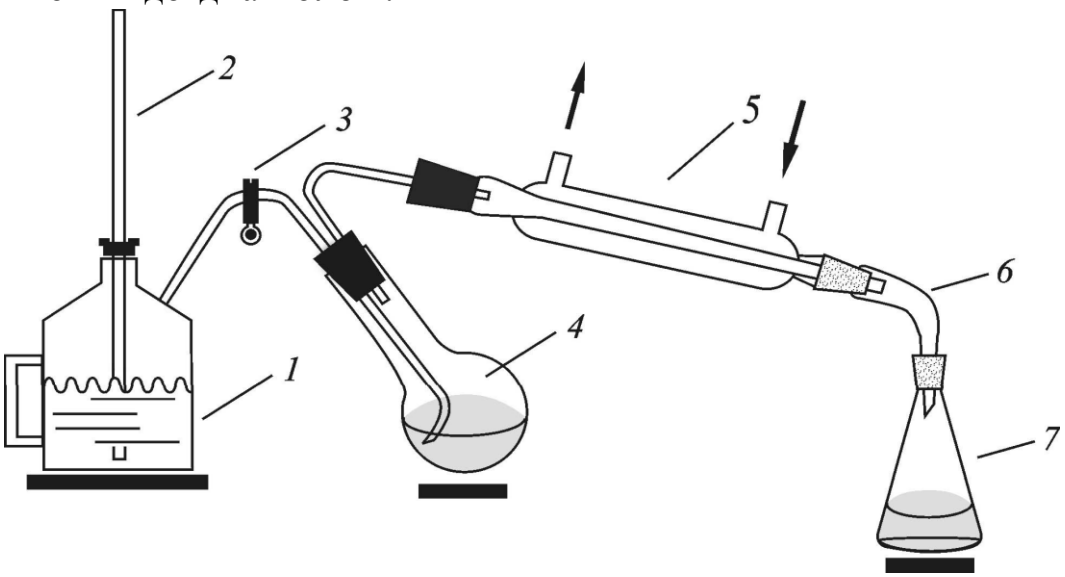


Рис. 16. Прибор для перегонки с водяным паром

Колбу наполняют не более чем на 1/3 объема и закрепляют её в штативе наклонно, чтобы летящие при перегонке брызги не попадали через пароотводную трубку в холодильник. Пароотводная трубка должна лишь немного выступать из пробки в перегонную колбу. К перегонной колбе присоединяют холодильник с водяной рубашкой (холодильник Либиха) 5. К холодильнику присоединяют алонж 6, к алонжу – приемник 7.

2. Проведение перегонки с водяным паром

Заполняют паровик водой на $^{2}/_{3}$ объема и нагревают до кипения. Когда вода в паровике закипит, закрывают резиновую трубку, надетую на тройник, и начинают перегонку. Через находящуюся в колбе жидкость должна проходить довольно сильная струя пара. Чтобы предотвратить переполнение перегонной колбы водой, её также нагревают. Образующиеся пары конденсируются в холодильнике и поступают в приемник в виде эмульсии. Если перегоняемое вещество начинает кристаллизоваться в холодильнике, то на короткое время прекращают подачу воды в холодильник и пары, идущие из колбы, расплавляют кристаллы.

Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не начнет вытекать чистая вода. После окончания перегонки сначала открывают зажим, и только затем отключают нагрев паровика и перегонной колбы. В против-

ном случае при охлаждении паровика в нем создается вакуум и жидкость из перегонной колбы может быть втянута в паровик.

В приемнике после перегонки получают два слоя: воду и органическое вещество, которые разделяют с помощью делительной воронки. Для окончательной очистки органическое вещество сушат и перегоняют.

Содержание и оформление отчета

По каждой работе составляется письменный отчет в тетради для лабораторных занятий. Этот отчет должен включать следующие пункты:

1. Номер и название лабораторной работы.
2. Формулировка цели работы.
3. Конспект основных понятий и методики эксперимента, включающий схемы приборов с названиями составных частей.
4. Результаты работы, представленные в виде следующей таблицы:

№ фракции	Температура кипения, ^{0}С		Показатель преломления n_D^{20}		Название и формула вещества
	измеренная по методу Сиволобова	по справочнику	по результатам измерений на рефрактометре	по справочнику	

5. Выводы по проделанной работе.

Техника безопасности

1. Прибор для перегонки при атмосферном давлении должен соединяться с атмосферой.
2. Лапки металлических штативов должны быть снабжены резиновыми прокладками.
3. При соединении стеклянных частей установок руки должны находиться как можно ближе к месту соединения.
4. При перегонке высококипящих жидкостей нельзя использовать водяной холодильник (холодильник Либиха).
5. Нельзя вносить «кипелки» в нагретую жидкость.
6. Когда установка для перегонки находится под вакуумом, никакие исправления в ней недопустимы.
7. Если в процессе вакуумной перегонки вышел из строя капилляр, то перегонку немедленно прекращают.
8. Не допускается выключение вакуумного насоса при наличии вакуума в системе.
9. Нельзя перегонять вещества досуха, это может привести к растрес-

киванию перегонной колбы.

10. При работе с электроприборами необходимо соблюдать правила электробезопасности.

2.2. ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракция – это извлечение вещества из смеси жидкостей растворителем, применяют для концентрирования и очистки компонентов смеси. Простейший вид экстракции состоит во встряхивании раствора с другим растворителем, не смешивающимся с первым.

Экстракция широко применяется в химической, нефтеперерабатывающей, металлургической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности.

Экстракция используется для извлечения ароматических углеводородов из нефтепродуктов, масляных фракций из сернистых нефтей, фенола из сточных вод, антибиотиков из специальных жидкостей, металлов или их соединений из руд.

Многие природные органические соединения извлекаются из растительного сырья: сахар из свёклы и тростника, масло из соевых бобов и масличных семян, танин из древесной коры, фармацевтические препараты из корней и листьев растений.

Экстракция в аналитической химии и радиохимии применяется для химического анализа элементов, а также при разделении, концентрировании и очистке радиоактивных изотопов.

Наибольшее применение нашла экстракция из водных растворов. Экстрагентами при этом служат спирты, кетоны, простые и сложные эфиры, амины, эфиры фосфорной кислоты, хелатообразующие соединения. Экстрагенты используют в смесях с разбавителями — жидкостями, которые служат для улучшения физических (вязкость, плотность) или экстракционных свойств экстрагентов. Разбавителями могут быть керосин, бензол, хлороформ и т. п.

В химико-фармацевтической и микробиологической отраслях промышленности экстракцию используют в производстве лекарственных препаратов – алкалоидов, антибиотиков, витаминов, гормонов; в пищевой промышленности – для очистки масел и жиров и др.

Один из методов проведения экстракции в лаборатории состоит в проведении экстрагирования в делительной воронке, в которую наливают раствор, подлежащий экстракции, и экстрагирующую жидкость, при этом воронка должна быть заполнена не более чем на $^{2}/_{3}$. Обычно объем экстрагирующей жидкости составляет от $^{1}/_{3}$ до $^{1}/_{5}$ экстрагируемого раствора.

Делительную воронку закрывают пробкой и взбалтывают смесь. Периодически осторожно открывают кран, чтобы выпустить образующиеся

пары (кран при этом должен быть направлен вверх под наклоном). Затем делительную воронку закрепляют в вертикальном положении и оставляют стоять до полного разделения слоев. Нижний слой сливают через кран делительной воронки. Следует помнить, что при спуске нижнего слоя верхнее отверстие делительной воронки должно быть открытым (рис. 17).

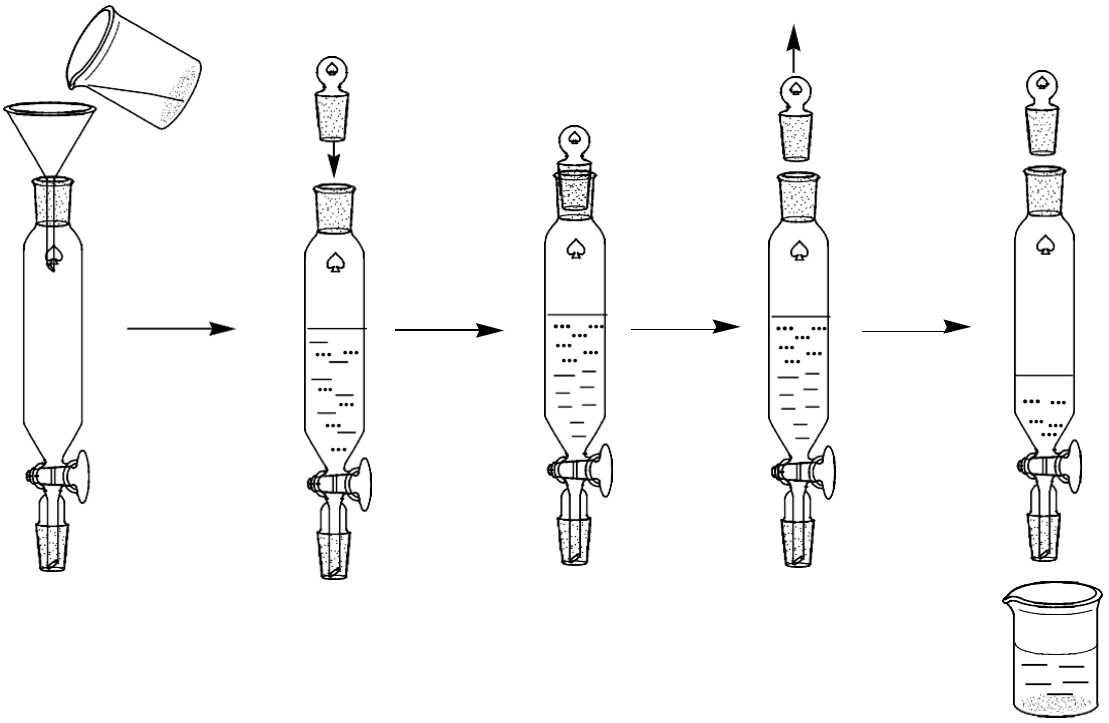


Рис. 17 Проведение процесса экстрагирования

Распределение вещества между двумя жидкими фазами характеризуется законом распределения, согласно которому отношение концентраций растворенного вещества в двух равновесных жидких фазах является величиной постоянной.

$$\frac{C_A}{C_B} = K.$$

Постоянная К называется коэффициентом распределения. Поскольку распределение вещества между двумя фазами определяется коэффициентом распределения, то при однократном экстрагировании извлечение будет всегда неполным. Экстрагирование необходимо повторять три- четыре раза. Лучше всего проводить его несколько раз малыми порциями, чем использовать всю экстрагирующую жидкость за один прием.

Достоинствами экстракции являются низкие рабочие температуры, рентабельность извлечения веществ из разбавленных растворов, возможность разделения смесей, состоящих из близко кипящих компонентов, и

азеотропных смесей, возможность сочетания с другими технологическими процессами (ректификацией, кристаллизацией), простота аппаратуры и доступность её автоматизации.

Недостатком экстракции в ряде случаев является трудность полного удаления экстрагента из экстрагируемых веществ.

Сушка жидкостей

Растворы многих органических соединений, перед тем, как их подвергнуть перегонке, необходимо избавить от растворенной воды, т.к. ее присутствие при нагревании может привести к разложению перегоняемых веществ.

Жидкости, которые разделяли экстракцией, всегда содержат некоторое количество растворителя. Его удаляют сушкой. Широко распространены методы сушки жидкостей при помощи осушающих веществ, которые связывают воду, растворенную в органических жидкостях. Основное требование к осушающим веществам состоит в том, что они не должны взаимодействовать ни с растворителем, ни с растворенными в нем веществами.

Наиболее эффективными осушающими веществами являются фосфорный ангидрид, натрий, едкий натрий и калий, хлористый кальций.

Например, после синтеза бромистого этила (его, как известно, собирают под воду), бромистый этил отделяют от воды и осушают безводным хлоридом кальция.

Жидкость, которую нужно подвергнуть сушке наливают в плоскодонную колбу или бутыль и добавляют осушающее вещество. Если в процессе сушки не выделяются газообразные вещества, горло сосуда закрывают пробкой, в противном случае – пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка. После окончания сушки жидкость фильтруют или сливают декантацией и подвергают разгонке.

3. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография – метод разделения и анализа веществ, основанный на их распределении между двумя фазами, одна из которых подвижная, а другая – неподвижная. Поток подвижной фазы проходит сквозь неподвижную или перемещается вдоль неё. В качестве неподвижных фаз используют твердые тела или жидкости, а в качестве подвижных – газы или жидкости.

Основные термины и понятия в хроматографии

Адсорбция – поглощение растворенных или газообразных веществ поверхностью твердого тела или жидкости.

Абсорбция – поглощение веществ твердыми телами или жидкостями. В отличие от адсорбции, при абсорбции поглощение вещества происходит во

всем объеме поглотителя.

Сорбция – общее название процессов массопередачи, в которых происходит поглощение твердым телом или жидкостью вещества из окружающей среды. Иногда трудно или невозможно экспериментальным путем различить адсорбцию и абсорбцию и тогда используют термин «сорбция».

Сорбент – химическое соединение или смесь веществ, поглощающее сорбат в процессе сорбции.

Сорбат – химическое соединение или смесь веществ, поглощаемые сорбентом в процессе сорбции.

Элюент – газообразная или жидкая фаза, движущаяся относительно сорбента при хроматографическом анализе.

Элюат – вещество или смесь веществ, распределяемые в элюенте и анализируемые методом хроматографии.

Основные виды хроматографии

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают *газовую* и *жидкостную* хроматографию.

По механизму разделения веществ различают *адсорбционную*, *распределительную* и *ионообменную* хроматографию.

Адсорбционная хроматография основана на сорбции растворенного вещества поверхностью твердого сорбента. В распределительной хроматографии разделяемые вещества распределяются между подвижной и неподвижной фазами. В данном случае неподвижная фаза представляет собой вязкую жидкость, нанесенную на частицы твердого носителя.

При использовании газообразного элюента, в зависимости от природы неподвижной фазы, говорят о газоадсорбционной или газораспределительной хроматографии.

В случае жидкого элюента говорят о жидкостной адсорбционной или жидкостной распределительной хроматографии. Ионообменная хроматография основана на обмене ионами между растворенным веществом и сорбентом. Ионообменивающими материалами (ионитами) служат нерастворимые в воде и органических растворителях вещества, содержащие в молекулах активные группы с подвижными ионами, способные к диссоциации в растворах (например, $–SO_3H$, –COOH, –OH, $–NH_2$ и др.). В качестве элюента в ионообменной хроматографии используют растворы электролитов.

Следует отметить, что все эти виды хроматографических процессов редко протекают в изолированном виде. На практике, как правило, реализуются одновременно несколько механизмов разделения.

Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – вид жидкостной хроматографии,

где разделение происходит в слое сорбента, толщина которого существенно меньше его ширины. В наиболее распространенном варианте ТСХ слой сорбента открыт, а подвижная фаза продвигается под действием капиллярных сил вследствие пропитки сорбционного слоя растворителем, который используется как элюент.

Механизм разделения веществ в ТСХ в общих чертах можно описать следующим образом. При взаимодействии растворенного вещества с поверхностью твердого адсорбента устанавливается равновесие между его концентрациями в подвижной и неподвижной фазах. Чем сильнее это взаимодействие, тем большее количество вещества находится в адсорбированном состоянии, и поэтому скорость его перемещения под действием движущегося элюента ниже, и, наоборот, вещества, хуже взаимодействующие с поверхностью, быстрее перемещаются под действием движущегося элюента. Таким образом, на основании различной силы взаимодействия веществ с поверхностью сорбента происходит их разделение.

Эффективность хроматографического процесса оценивается числом теоретических тарелок. Понятие теоретической тарелки пришло в хроматографию из теории ректификации, где теоретическая тарелка соответствует участку колонны, в котором жидкость и пар находятся в равновесии. ТСХ также можно сравнить с фракционной перегонкой в колонне с большим числом теоретических тарелок. В тонкослойной хроматографии число теоретических тарелок N рассчитывается по следующей формуле:

$$N = 16\left(\frac{b}{d}\right)^2, \qquad (1)$$

где d – расстояние между нижней и верхней границами пятна (диаметр пятна); b – расстояние от линии старта пятна на пластинке до нижней границы пятна (рис. 18).

Величина H, равная высоте эквивалентной теоретической тарелки в ТСХ, определяется выражением:

$$H = \frac{d^2}{16b}. \qquad (2)$$

Эффективность разделения в ТСХ может достигать 2000 теоретических тарелок.

Важной характеристикой соединения в тонкослойной хроматографии является фактор замедления R_f:

$$R_f = \frac{x}{y}, \qquad (3)$$

где x – расстояние от линии старта до центра пятна; y – расстояние от линии старта до финиша (фронта) растворителя (рис. 18).

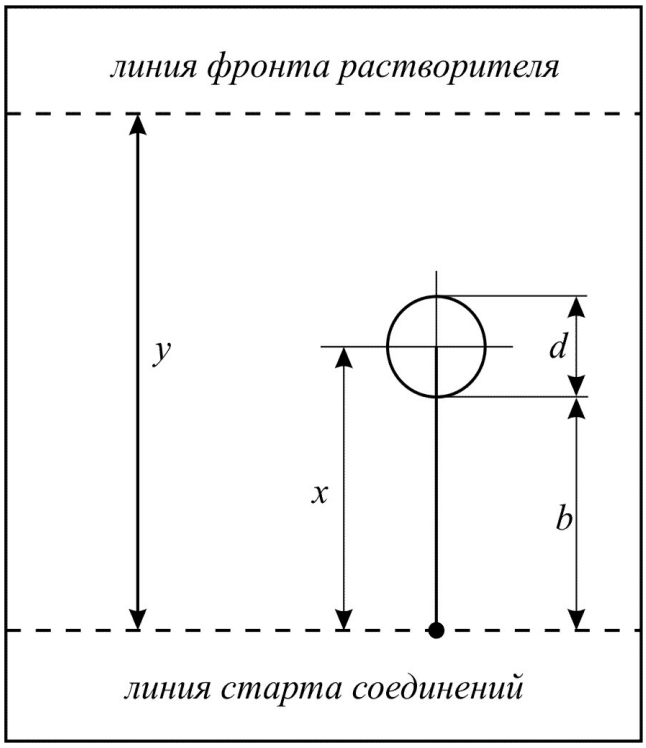


Рис. 18. Типичная хроматограмма в тонком слое: *d* – расстояние между нижней и верхней границами пятна, на пластинке – диаметр пятна; *b* – расстояние от линии старта пятна на пластинке до нижней границе пятна; *x* – расстояние от линии старта до центра пятна; *y* – расстояние от линии старта до финиша (фронта) растворителя

Значение фактора замедления R_f изменяется от 0 до 1 и зависит от условий хроматографирования (адсорбент, элюент, толщина слоя, активности сорбента, природа вещества и его количество). Величина R_f хорошо воспроизводится при сохранении условий хроматографирования и косвенно характеризует природу вещества в данной конкретной системе: вещество – адсорбент – элюент. При изменении условий хроматографирования R_f примет другое значение.

Таким образом, R_f является характеристикой данного соединения, хроматографируемого на данном сорбенте в данном растворителе и в данных условиях опыта.

Выбор адсорбента и растворителя

Для эффективного разделения смесей веществ большое значение имеют выбор сорбента и его активности. Сорбент должен быть устойчив в условиях хроматографирования, обладать оптимальной способностью к сорбции данного вещества, быть доступным, дешевым и механически прочным. На практике широко используются силикагель, оксид алюминия, кизельгур, а также органические и неорганические полимеры.

Сорбенты в порядке убывания активности располагаются в ряд: активированный уголь > силикагель > кислотный оксид алюминия > $BaCO_3$ > $MgCO_3$ > $Ca\ CO_3$ > $Ca\ SO_4$ > тальк > сахар > крахмал > порошок целлюлозы.

Адсорбционная способность вещества зависит от наличия функциональных групп в молекуле. Функциональные группы, увеличивающие адсорбционную способность вещества на оксиде алюминия, можно расположить в следующий ряд: Cl < H < OCH_3 < NO_2 < $N(CH_3)_2$ < $COCH_3$ < $OCOCH_3$ < $NHCOCH_3$ < NH_2 < OH < $CONH_2$ < COOH. Этот ряд справедлив только для веществ, имеющих одинаковую углеводородную или ароматическую основу.

Растворители, обычно применяемые в ТСХ, располагаются в следующий элюотропный ряд: гексан < гептан < циклогексан < четыреххлористый углерод < бензол < хлороформ < эфир < этилацетат < пиридин < ацетон < этанол < метанол < вода. На полярных сорбентах адсорбция этих растворителей возрастает в указанном ряду. Если вещество обладает слабым сродством к сорбенту, то используют активные слои и слабополярные растворители, стоящие в начале элюотропного ряда. Если вещество сильно адсорбируется сорбентом, то используют слабоактивные сорбенты и сильнополярные растворители.

При выборе растворителя следует исходить из следующих положений: 1) все вещества разделяемой смеси должны растворяться в выбранном растворителе;
2) разделяемые вещества на выбранном адсорбенте должны адсорбироваться не слишком сильно и не слишком слабо.

В первом случае вся смесь адсорбируется в нижней части пластины и её не удается разделить. Во втором случае, наоборот, слабоадсорбируемые компоненты смеси практически не задерживаются на пластинке и, не разделяясь, уходят к фронту растворителя. Таким образом, лучше брать адсорбенты, на которых вещества адсорбируются со средней силой и при проявлении выбранным растворителем располагаются в средней части хроматограммы.

Если ни один из элюентов не обеспечивает нужного разделения, то применяют смеси, состоящие из двух, трех, а иногда и четырех растворителей.

Правильным подбором адсорбента и элюента можно добиться разделения сложных многокомпонентных смесей.

Л а б о р а т о р н а я р а б о т а № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СМЕСЕЙ (НИТРОАНИЛИНОВ И АЗОБЕНЗОЛА) МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПО ФАКТОРУ ЗАМЕДЛЕНИЯ ЧИСТЫХ ОБРАЗЦОВ

Ц е л ь р а б о т ы: освоить методику проведения тонкослойной хроматографии на примере определения смеси *о, м, п* – нитроанилинов и азобензола.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Проведение хроматографии

Предварительно готовят растворы *о, м, п* – нитроанилинов и азобензола в смеси петролейный эфир – хлороформ (1:1) (эту часть работы выполняет лаборант).

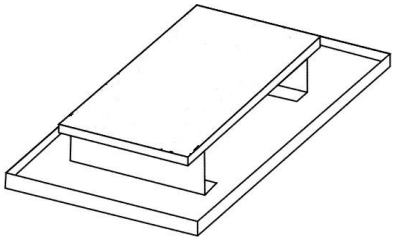


Рис. 19. Станок для нанесения незакрепленного слоя сорбента на пластинку

Тщательно вымытую и высушенную стеклянную пластинку для хроматографирования помещают в станок (рис. 19). На шлифованную сторону пластинки насыпают слой Al_2O_3 и разравнивают его с помощью специального каточка (рис. 20). Медленным перемещением каточка по стеклянной пластинке получают ровный слой сорбента.

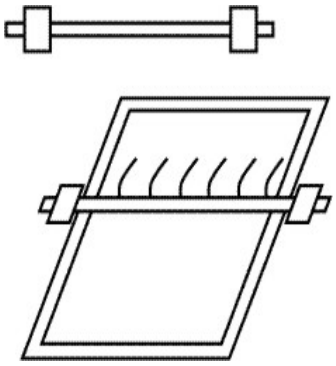


Рис. 20. Получение тонкого слоя незакрепленного сорбента с помощью специального каточка

Наносят пробы веществ с помощью тонких капилляров на расстоянии 1,5 – 2 см от нижнего края пластинки. Точки нанесения должны находиться строго на одной прямой (линия старта) на расстоянии 1,5 – 2 см друг от друга. Каждое вещество наносят своим капилляром. Пробы веществ необходимо наносить аккуратно, чтобы не нарушить слой сорбента. Очень важно, чтобы каждая проба была сконцентрирована в небольшом (не более 1 – 3 мм) пятне на старте. Вещества плохо разделяются, если они нанесены на адсорбент в виде пятен большого размера.

В качестве «свидетелей» используют чистые индивидуальные вещества – метчики, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики индивидуальных веществ

Метчики	R_f	Температура плавления, ^{0}C
I *о* – нитроанилин		
II *м* – нитроанилин		
III *п* – нитроанилин		
IV азобензол		

Подготовленную пластинку помещают в камеру для хроматографирования (рис. 21). Нижний край пластинки опускают на 1-1,5 см в растворитель, а верхний край помещают на стеклянную подставку под углом 10 – 15°. Ставить пластинку в камеру надо осторожно, чтобы не стряхнуть слой сорбента. Камеру для хроматографирования накрывают стеклянной крышкой, чтобы предохранить растворитель от испарения.

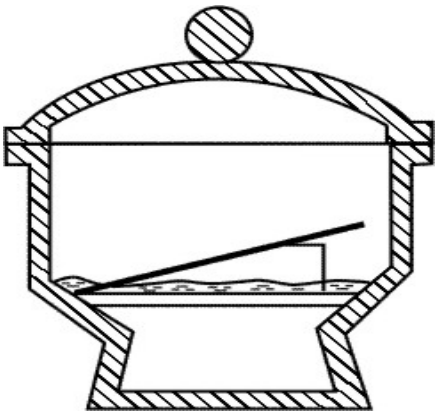


Рис. 21. Камера для хроматографирования

Растворитель (смесь растворителей) поднимается под действием капиллярных сил, увлекая при этом за собой пятна красителей. После того, как растворитель поднимется на расстояние

около 2 см от верхнего края пластинки, её вынимают из хроматографической камеры. Остро заточенным простым карандашом отмечают положение фронта растворителя. Слегка постукивают по пластинке, чтобы оксид алюминия, не смоченный растворителем, осыпался. Пластинку высушивают на воздухе в вытяжном шкафу, а затем карандашом обводят контур каждого пятна и отмечают его середину. Также отмечают стартовые точки на хроматограмме.

Полученную хроматограмму переносят на кальку. Измеряют расстояние от линии старта до центра каждого пятна, а затем измеряют расстояние, пройденное растворителем (от линии старта до фронта растворителя). Рассчитывают по формуле (3) значение R_f для каждого вещества. На основании полученных результатов делают вывод о составе смеси.

2. Обнаружение веществ на хроматограмме

Для обнаружения на хроматограмме бесцветных веществ пользуются различными оптическими и химическими методами. Вещества, поглощающие в ультрафиолетовой области спектра, при УФ-облучении пластины обнаруживаются в виде темных пятен.

Пластину также можно обрабатывать реагентами, дающими цветные реакции с разделенными веществами. Но наибольшее распространение на практике получил метод обнаружения парами йода, под действием которых образуются пятна в местах нахождения веществ. Для этого пластинку после хроматографирования высушивают и помещают в камеру с парами йода (йодная камера). Через 10 -15 минут пластинку вынимают и оставляют на воздухе до испарения избытка йода. При этом на светлом фоне образуются окрашенные пятна веществ (краткий порядок выполнения работы см. на стр. 48).

Лабораторная работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Цель работы: определить экспериментально активность оксида алюминия по Брокману.

В тонкослойной хроматографии существенное значение имеет активность сорбента. Для хроматографирования в тонком слое применяют сорбенты различной активности. Активность сорбен-

та зависит от содержания в нем воды и понижается при возрастании количества H_2O.

Одним из наиболее широко используемых сорбентов в ТСХ является оксид алюминия. При хроматографировании в закрепленном слое сорбент после нанесения слоя на пластинку специально активируют. При работе в незакрепленном слое на пластинку необходимо наносить сорбент (Al_2O_3) заранее известной активности. Поэтому перед работой активность оксида алюминия необходимо определить.

В тонкослойной хроматографии применяют Al_2O_3 марки «для хроматографии» различной активности по Брокману. В табл. 3 приведены данные о процентном содержании воды в образцах оксида алюминия со степенями активности I – V.

Таблица 3

Активность оксида алюминия по Брокману

Активность Al_2O_3	I	II	III	IV	V
Содержание H_2O, %	0	3	6	10	15

Активность Al_2O_3 определяют экспериментально путем хроматографирования в тонком слое. В качестве стандартных азокрасителей используют азобензол, судан желтый, судан красный, *п* – аминоазобензол, *п* – оксиазобензол, а в качестве растворителя четыреххлористый углерод.

В табл. 4 приведены значения фактора замедления R_f стандартных красителей при установлении активности оксида алюминия.

Таблица 4

Значения R_f x100 стандартных азокрасителей и активность оксида алюминия, определенных методом тонкослойной хроматографии по Брокману

Краситель	II	III	IV	V
Азобензол	59	74	85	95
п – Метоксиазобензол	16	49	69	89
Судан желтый	1	25	57	78
Судан красный	0	10	33	56
п – Аминоазобензол	0	3	8	19

Активность оксида алюминия определяют и сравнивают полученные значения R_f с табличными данными. В качестве элюента используют четыреххлористый углерод.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Подготавливают растворы красителей в CCl_4 (четыреххлористом углероде) и элюент (выполняется лаборантом).

2. Готовят стеклянную пластинку с незакрепленным слоем Al_2O_3 и наносят пробы с помощью тонких капилляров.

3. Хроматографируют пластинку в специальной камере в четыреххлористом углероде.

4. Отмечают фронт растворителя карандашом и сушат пластинку на воздухе в вытяжном шкафу.

5. Обводят контуры пятен и точки на линии старта.

6. Переносят хроматограмму на кальку и рассчитывают значение фактора замедления R_f для каждого пятна по формуле (3).

7. Используя табл. 3, определяют активность оксида алюминия и делают вывод по проделанной работе.

Лабораторная работа № 9

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: определить ароматические углеводороды и их нитросоединения в смеси методом тонкослойной хроматографии.

Многие ароматические соединения можно легко разделить на незакрепленном слое оксида алюминия. В качестве элюента используют смесь петролейный эфир – хлороформ (1:1). В качестве проявителя применяют пары йода (йодная камера).

В лабораторной работе используются следующие ароматические вещества и их нитропроизводные: 1-метилнафталин, 1-нитронафталин, фенантрен, дурол, нитробензол.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Подготавливают растворы ароматических соединений и элюент (выполняется лаборантом).

2. Готовят стеклянную пластинку с незакрепленным слоем Al_2O_3 и наносят пробы с помощью тонких капилляров.

3. Хроматографируют пластинку в специальной камере в смеси петролейный эфир – хлороформ (1:1).

4. Отмечают фронт растворителя карандашом и сушат пластинку на воздухе в вытяжном шкафу.

5. Обводят контуры пятен и точки на линии старта.

6. Проявляют хроматограмму в йодной камере.

7. Переносят хроматограмму на кальку и рассчитывают значение фактора замеделения R_f для каждого пятна по формуле (3).

8. По полученным данным делают вывод о составе смеси.

Л а б о р а т о р н а я р а б о т а № 10

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МОНОСАХАРИДОВ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ МАЛОЙ АКТИВНОСТИ

Ц е л ь р а б о т ы: изучить разделение и идентификацию моносахаридов методом тонкослойной хроматографии.

Углеводы можно разделить на оксиде алюминия малой активности. В качестве элюента применяют смесь ацетон – вода (5:1). Проявление хроматограммы осуществляют парами йода (в йодной камере). В данной работе используют следующие моносахариды: D (+) глюкоза, D (+) мальтоза, D (+) ксилоза, L (+) арабиноза, L (+) рамноза.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Подготавливают растворы моносахаридов и элюент (выполняется лаборантом).

2. Готовят стеклянную пластинку с незакрепленным слоем оксида алюминия и наносят пробы с помощью тонких капилляров.

3. Хроматографируют пластинку специальной камере в смеси ацетон – вода (5:1).

4. Отмечают фронт растворителя карандашом и сушат пластинку в вытяжном шкафу.

5. Обводят контуры пятен и точек линии старта.

6. Проявляют хроматограмму в йодной камере.

7. Переносят хроматограмму на кальку и определяют значение R_f для каждого пятна по формуле (3).

8. По полученным данным делают вывод о составе смеси.

Л а б о р а т о р н а я р а б о т а № 11

РАЗДЕЛЕНИЕ АЗОБЕНЗОЛА И *О*-НИТРОАНИЛИНА НА КОЛОНКЕ С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Ц е л ь р а б о т ы: освоить методику проведения колоночной хроматографии на примере разделения смеси азобензола и *о*-нитроанилина.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Приготовление хроматографической колонки

Для хроматографического разделения смеси веществ на окиси алюминия используют стеклянные колонки диаметром 8 – 10 мм и ёмкостью 25 – 30 мл. Можно также применять бюретки соответствующих размеров. Колонку тщательно моют, сушат, помещают в нижнюю часть тампон из стеклянной ваты и закрепляют в штативе так, чтобы под ней мог поместиться приёмник (коническая колба ёмкостью 50 мл).

Для набивки колонки используют оксид алюминия марки «для хроматографирования» не ниже III степени активности. Порошок Al_2O_3 предварительно просеивают через мелкое сито, а затем 15 просеянной окиси алюминия помещают в коническую колбу и взмучивают 35 – 45 мл четыреххлористого углерода.

Полученную суспензию Al_2O_3 вливают небольшими порциями в колонку, закрепленную в штативе, при непрерывном постукивании её стеклянной палочкой, на которую одета резиновая трубка. Данная операция необходима для обеспечения равномерного оседания адсорбента. Когда заполнение колонки будет закончено, с верхних стенок смывают четыреххлористым углеродом оставшуюся на них окись алюминия. Верхний слой адсорбента должен быть достаточно плотным и ровным, иначе движущийся фронт веществ будет искажен при разделении.

Когда оксид алюминия окончательно осядет, в верхнюю часть колонки на 0,5 см выше поверхности Al_2O_3 помещают второй тампон из стеклянной ваты для предохранения от взмучивания при последующем добавлении в колонку растворов хроматографируемых веществ.

Растворитель должен вытекать из колонки со скоростью 15 – 20 капель в минуту. Если слой окиси алюминия получится слишком плотным, и нужная скорость вытекания не будет достигаться, то её увеличивают давлением воздуха на верхнюю часть колонки.

2. Разделение смеси азобензола и о-нитроанилина

Когда уровень растворителя в колонке опустится до верхнего тампона из стеклянной ваты, в колонку приливают заранее приготовленный раствор 0,1 – 0,2 г исходной смеси азобензола и *о* - нитроанилина в 10 – 15 мл четыреххлористого углерода. Следует помнить, что во время работы оксид алюминия всегда должна быть покрыта растворителем.

Вскоре в колонке появятся две окрашенные зоны: сверху – узкая темно-желтая, а ниже – светло-желтая. Когда уровень жидкости опустится до верхнего тампона, в колонку прибавляют CCl_4 порциями по 5 мл.

После того, как окрашенный в светло-желтый цвет раствор перейдет в приемник (I фракция) и из колонки начнет поступать бесцветная жидкость, приемник заменяют, дают жидкости опуститься до верхнего тампона и промывают колонку.

Окрашенный элюат собирают в отдельный приемник (II фракция). Растворители из обеих фракций упаривают в вакууме до объема 2 – 3 мл из небольших колбочек Вюрца. Окончательное удаление растворителей проводят в предварительно взвешенных маленьких химических стаканах.

Определяют массы выделенных веществ I и II фракций и их температуры плавления. На основании температуры плавления смешанных проб с заведомым азобензолом (т. пл. 68 ^{0}C) и заведомым *о* -нитроанилином (т. пл. 71, 5 ^{0}C) делают вывод о том, какое вещество находились в I фракции, а какое во II фракции.

Содержание и оформление отчета

По каждой работе из раздела «Хроматография» составляется письменный отчет в тетради для лабораторных занятий. Этот отчет должен включать следующие пункты:

1. Номер и название лабораторной работы.
2. Формулировка цели работы.
3. Конспект основных понятий и методики эксперимента, включающий схемы используемого оборудования.
4. Хроматограмма, перенесенная на кальку, и значения R_f для каждого вещества.
5. Выводы по проделанной работе.

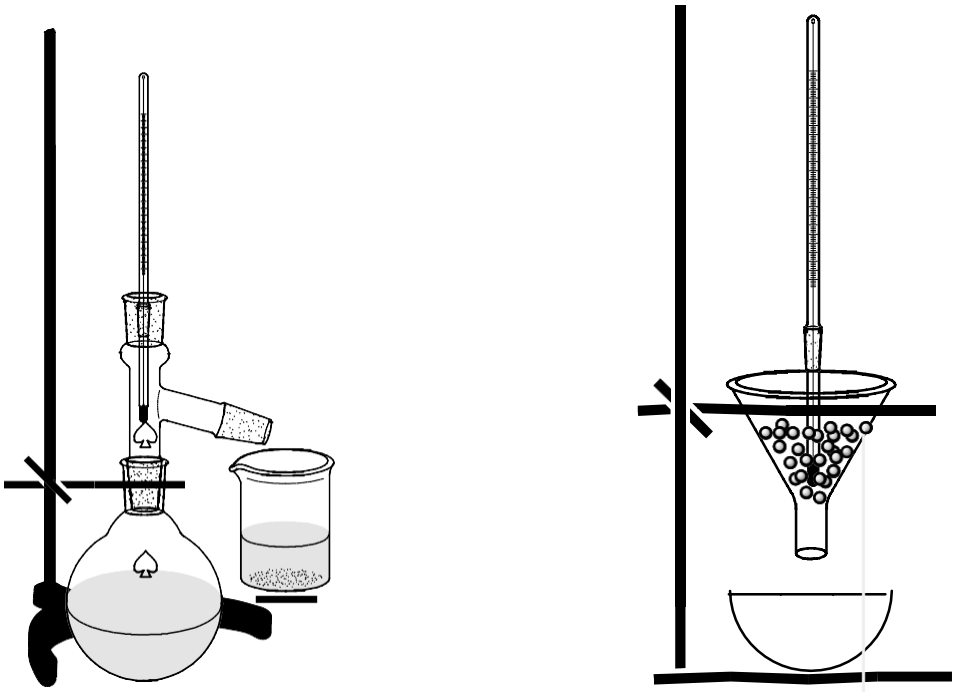
4. ПРОВЕРКА (ГРАДУИРОВКА) ТЕРМОМЕТРА

В лабораторных условиях, для измерения температуры плавления и кипения органических веществ, применяют ртутные термометры. Термометры при изготовлении на заводе градуируются при полном погружении ртутного столбика в пар или жидкость.

При измерении же температуры во время работы ртутный столбик, как правило, не бывает полностью погружен в жидкость или окружен парами. Поэтому обычно он показывает температуру ниже истинной, т.к. выступающая часть столбика ртути находится в более холодном воздухе.

Ошибки в измерении температуры могут быть также вызваны недостаточной тщательностью изготовления термометра (различное сечение капилляра). Поэтому каждый термометр перед использованием должен быть проверен и отградуирован путем определения температур кипения или плавления чистых органических веществ.

Правильность показаний термометров, использующихся в общем практикуме, обязательно проверяется в двух точках: при температуре кипения воды и температуре таяния льда.



а б

Рис. 22. Проверка термометра: а – по температуре кипения воды;
б – по температуре таяния льда

Для проверки термометра по температуре кипения воды в колбу Вюрца на 100 мл помещают около 30 мл дистиллированной воды, добавляют кипелки и вставляют термометр (ртутный шарик находится на 0,5 см ниже отводной трубки) (рис. 22а). Когда вода закипит, пар начнет выходить через отводную трубку и ртуть остановится на определенном уровне, записывают показания термометра и определяют атмосферное давление.

Разность между показанием термометра и найденной по справочнику температурой кипения вод при данном атмосферном давлении является поправкой термометра при температурах, близких к 100^0С.

Для проверки нулевой точки термометра мелко измельченный лед (приготовленный из дистиллированной воды) помещают в большую коническую воронку (рис. 22б), вставляют в него термометр так, чтобы

хорошо была видна нулевая отметка, когда из воронки начнет равномерно капать вода и установится постоянная температура, записывают показания термометра.

Разность между показаниями термометра и отметкой 0^0С является поправкой термометра при температурах, близких к 0 ^{0}С.

5. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ ПРИБОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Прибор (см. рис. 4в) состоит из основания 1, на котором закреплены пульт управления 2 и стойка 3. На передней панели пульта управления установлены амперметр 4, регулятор тока 5, выключатель из сети 6, выключатель освещения 7 и индикатор прибора 8.

Сверху на кожухе пульта управления имеется отверстие под розетку 11 для включения в нее нагревателя 12. Рядом с пультом управления расположены стаканы 9 и 9а. Основной частью прибора является 12, который крепится держателем 13 к стойке 3. Нагреватель состоит из двух сосудов 12 и 21, вставленных один в другой.

На внутренний сосуд навита фибриллярная спираль, концы которой выведены на вилку 15, которая вставляется в розетку 11. В нагреватель с помощью приспособления 16 установлен термометр 17, к которому крепятся капилляры 10 при помощи приспособления 18. На стойке 3, кроме нагревателя 12 закреплены оптическое устройство 19 и два плафона--осветителя с рефлекторами 20 и 20а, служащие для наблюдения за капиллярами.

Принцип работы прибора основан на нагревании исследуемых веществ в вертикально установленных капиллярах. Стеклянные капилляры вместе с термометром устанавливают в нагреватель, нагрев которого осуществляется проволокой, навитой фибриллярно (по спирали). Коррекция скорости нагрева осуществляется вручную с помощью регулятора тока. Для удобства наблюдения за плавлением вещества и шкалой термометра установлены оптическое устройство с увеличительной линзой и осветители.

Для определения температуры плавления вещества в приборе исследуемый образец вещества помещают в капилляр 10, который устанавливают при помощи приспособления 18 так, чтобы столбик вещества находился на уровне середины ртутного резервуара термометра. В сеть прибор включают с помощью вилки 27.

Меры безопасности

При работе с прибором для определения температуры плавления следует соблюдать меры предосторожности, необходимые при работе с элек-

троприборами. Необходимо помнить, что во время работы стеклянные детали нагревателя накаляются до температуры более 300°С. Во время работы прибор должен быть заземлен.

Порядок работы

Тонко измельченное сухое вещество поместить в сухой и чистый капилляр (подготовка вещества подробно описана в лабораторной работе «Перекристаллизация органических соединений»). Включить прибор выключателем сети 6. В момент включения должна загореться индикаторная лампочка 8. Наблюдая за амперметром 4, установить величину тока регулятором 5. Термометр, с установленным на нем держателем с капиллярами, установить в нагреватель так, чтобы середина ртутного резервуара находилась на уровне метки, нанесенной на наружной поверхности нагревателя.

При необходимости произвести корректировку скорости нагрева ручкой регулировки тока 5. Для лучшего наблюдения за процессом плавления вещества и показаниями термометра включить освещение. Сам процесс плавления вещества наблюдают с помощью оптического приспособления 10.

6. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Общие правила

1. Студенту категорически запрещается работать в лаборатории одному. Приступать к работе можно только в присутствии преподавателя или лаборанта.
2. Запрещается работать в лаборатории в неустановленное время без разрешения преподавателя или лаборанта.
3. В лаборатории следует работать в халате из хлопчатобумажной ткани.
4. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, тишину, порядок.
5. Категорически запрещается производить какие-либо работы, не связанные с выполнением задания.
6. Рабочее место следует содержать в чистоте, нельзя загромождать его посудой, бумагой. Запрещается держать на лабораторных столах портфели, сумки и другие посторонние предметы.
7. Категорически запрещается пить в лаборатории воду, принимать пищу, курить, пользоваться мобильными телефонами.
8. Приступать к каждой работе можно только с разрешения преподавателя, после полного усвоения всех ее операций и знакомства с методикой и

правилами выполнения работы.

9. Органические вещества нельзя брать незащищенными руками. Кристаллические вещества следует отбирать сухим шпателем. При взвешивании сухих реактивов нельзя всыпать их прямо на чашку весов.

10. Во время нагревания органических веществ в пробирках или колбах нельзя направлять отверстие сосуда на себя или на соседей, а также заглядывать в пробирки и колбы сверху, т.к. в случае возможного выброса нагретого вещества может произойти несчастный случай.

11. Категорически запрещается оставлять действующую установку без присмотра.

12. Нельзя работать в грязной посуде. Посуду следует мыть сразу после окончания опыта.

13. Запрещается выливать в раковины остатки кислот, щелочей, растворителей, смол. Указанные вещества нужно сливать в предназначенные для них специальные склянки в втяжных шкафах.

14. Не разрешается бросать в раковину бумагу, стекло, вату и другие вещества.

15. Склянки с веществами не следует поднимать и переносить держа за горло. Их берут, охватывая рукой сбоку. Большие склянки берут за горлышко, поддерживая другой рукой за дно.

16. Следует соблюдать осторожность при работе со стеклянными трубками, капиллярами и приборами.

17. После окончания работы необходимо:

а) выключить воду, газ и электроприборы;

б) вымыть посуду и поместить ее на сушилку;

в) сложить лапки, кольца, подставки, термометры в отведенные для них места;

г) вытереть поверхность стола.

2. Действия в случае аварии и при несчастных случаях

2.1. Работа с ртутью

Пары металлической ртути, как и большинство ее химических соединений обладают чрезвычайно высокой токсичностью: ПДК паров ртути в воздухе рабочей зоны составляет 0,01 мг/м^3.

Ртуть – очень подвижная жидкость и при неаккуратном обращении может быть пролита на пол или рабочий стол. При этом мельчайшие шарики ртути раскатываются по всему помещению, попадая в самые незначительные щели и труднодоступные места.

Пролитую ртуть очень трудно собрать полностью, между тем, даже небольшие ее количества интенсивно испаряются и быстро создают опасные для здоровья концентрации паров. Необходимо иметь в виду, что доста-

точно в небольшом помещении разбить всего один ртутный термометр и не провести тщательную демеркуризацию, чтобы работающие с течением времени получили ртутное отравление.

При обнаружении в рабочих помещениях паров ртути в концентрации выше предельно допустимой необходимо немедленно приступить к очистке помещения от ртути следующим образом:

Демеркуризация помещения и мебели включает следующие обязательные процедуры:

Механическая очистка помещения от видимых шариков ртути – большие количества ртути засасывают с помощью водоструйного насоса или большой груши в подходящую склянку. Мелкие шарики можно собирать, сметая их волосяной кисточкой в бумажную лодочку или кулечек из гладкой бумаги, как в совок. Из углубления и щелей ртуть извлекают при помощи полосок или кисточек из белой жести, медной или латунной проволоки.

Для сбора капелек ртути удобно пользоваться пастой из смеси порошка диоксида марганца и 5%-ного раствора соляной кислоты в соотношении 1:2. Очень мелкие, пылевидные капельки ртути могут быть удалены с поверхности стола, пола, деталей приборов и со стеклянной посуды влажной бумагой.

При сборе ртути мебель и приборы, под которые могли попасть шарики ртути, обязательно переставляют. В месте, где разлилась ртуть, вскрывают участки линолеума, плинтусы отрывают от стен. Если предполагается что ртуть попала на деревянную мебель, вынимают все ящики и полки. Ящики выколачивают над куском линолеума, щели и стыки следует прошпаклевать и покрасить.

Химическая обработка помещений

Демеркуризация раствором хлорида железа (III): в результате химической реакции капли ртути превращаются в кислородные хлорные соединения. Для демеркуризации рекомендуется использовать 20%-ный водный раствор хлорида железа (III). Обрабатываемую поверхность обильно смачивают раствором, затем несколько раз протирают щеткой для лучшего эмульгирования ртути и оставляют до полного высыхания. Через 1-2 суток поверхность тщательно промывают сперва мыльным раствором, затем чистой водой.

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

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$$

$$2Hg + Cl_2 = Hg_2Cl_2$$

Рекомендуется использовать раствор, содержащий в 1 л 1-2 г перманганата калия и 5 мл соляной кислоты. Обработку удобно проводить с помощью пульверизатора. Через 1-2 часа можно приступить к уборке.

Демеркуризация хлорной известью и полисульфидом натрия: метод включает в себя последовательную обработку двумя растворами. При обработке хлорной известью образуется каломель, которая при взаимодействии с раствором полисульфида натрия превращается в сульфид ртути.

Хлорную известь употребляют в виде 20%-ной суспензии в воде. Для получения полисульфида натрия нагревают 1 кг кристаллического сульфида натрия до 105^0С и при перемешивании постепенно добавляют 100-150 г молотой серы до получения однородной массы, которую потом растворяют в 10-12 л воды.

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

2. 2. Первая (доврачебная) помощь при несчастных случаях

Ранения и кровотечения

При ранениях в целях предупреждения загрязнения раны и попадания в нее микробов запрещается следующее:

- промывать рану водой, засыпать какими-либо порошками, покрывать мазями;
- стирать с раны песок, землю, грязь и т.п.;
- удалять с раны сгустки крови, т.к. это может привести к сильному кровотечению;
- закатывать рану изоляционной лентой или скотчем.

При ранении необходимо быстро остановить кровотечение, предохранить рану от дополнительного загрязнения, создать покой поврежденной части тела пострадавшего и как можно быстрее доставить его к врачу.

Кожу вокруг раны следует (в направлении от раны) протереть стерильным бинтом, смоченным спиртом, одеколоном, йодом и, не касаясь раны руками, наложить стерильную повязку.

Кровотечение можно остановить, прижав артерию пальцами выше места ранения по ходу крови, а при ранениях конечностей – путем наложения жгута выше места ранения. В качестве жгута может быть использована резиновая трубка или закрутка из пояса, ремня, куска веревки скрученного полотенца и т.д.

Жгут накладывается на ближайшую к туловищу часть плеча или бедра. Жгут должен быть наложен на предварительно обернутое чем-либо мягким (несколько слоев марли, бинта) место или поверх рукава, брюк и пр. Прежде, чем наложить жгут, его следует растянуть, а затем туго забинто-

вать им конечность. Если в течение 1,5 часов пострадавшему не будет оказана медицинская помощь, необходимо развязать жгут, прижав артерию пальцами выше ранения, и через 10-15 мин снова наложить. Если жгут не снимать более 1.5 часов с момента наложения, может произойти омертвление конечности. Распускать жгут следует постепенно, под наложенный жгут подкладывают записку с указанием времени его наложения.

Вынимать из раны попавшие в нее куски дерева, гравия, земли, обрывки одежды и т.п. разрешается только врачу.

Ожоги

При тяжелых термических ожогах надо осторожно снять с пострадавшего одежду и обувь, в случае необходимости – разрезать их. На обожженную поверхность следует наложить сухую повязку, сверху слой ваты и все закрыть бинтом.

При оказании помощи нельзя касаться руками обожженного участка кожи и смазывать его какими-либо мазями, маслами, растворами. Не следует вскрывать пузыри, удалять приставшие вещества, отдирать обгоревшие куски одежды, в случае необходимости их следует обрезать ножницами. Особо тяжелые последствия могут иметь место, если в результате разрыва емкости с легковоспламеняющейся или горючей жидкостью одежда и тело облиты этой жидкостью и она воспламенилась. В этих случаях, как правило, пострадавший теряет способность управлять своими действиями, стремится бежать, что еще более усиливает начавшееся возгорание. Прежде всего пострадавшего следует повалить на пол и затем гасить огонь асбестовой кошмой, специальным пропитанным одеялом или другими материалами. После ликвидации возгорания надо немедленно оказать первую помощь.

При ожогах кислотами и щелочами удалить ватным тампоном жидкость, промыть пораженные места обильным количеством воды и обработать нейтрализующими веществами.

При ожогах кислотой в качестве нейтрализатора применяют 2%-ный раствор бикарбоната аммония или бикарбоната натрия, при ожогах щелочью 2%-ный раствор уксусной кислоты и 1%-ный раствор соляной кислоты.

При ожоге фтористофодородной кислотой промыть обильным количеством воды и наложить компресс с пастой, приготовленной из гидрата окиси магния.

Если несчастный случай произошел при работе, связанной с применением металлического натрия или калия, то необходимо ватным тампоном снять с кожи и одежды остатки этих веществ и

промыть спиртом или водой.

При ожогах бромом его следует быстро смыть с поверхности кожи несколькими порциями этилового спирта и затем смазать пораженное место мазью от ожогов, имеющейся в аптечке.

Лучшей профилактикой ожогов глаз является использование при опасных работах специальных защитных очков. Если ожог глаз все же произошел, надо немедленно обильно промыть глаза водой. Все остальные мероприятия проводит только врач.

Для предотвращения несчастных случаев – кислоты, щелочи, другие едкие жидкости разливать только при помощи груши или сифона и других нагнетательных приспособлений. При нагревании жидкостей для предотвращения выбрасывания их при кипении надо пользоваться стеклянными или фарфоровыми капиллярами, опущенными на дно сосуда или кипелками из пористого фарфора или кирпича.

2.3. Отравление химическими веществами

Наименование вещества	Симптомы отравления	Первая помощь
1	2	3
Пары азотной кислоты	Раздражение дыхательных путей, вплоть до отека легких	Свежий воздух, вдыхание кислорода, сульфодемизин, кодеин
Растворы аммиака	Сильно раздражаются слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Высокие концентрации вызывают ожоги слизистых оболочек и кожи, потеря голоса, судороги, удушье	Свежий воздух, вдыхание водяного пара, пить очень слабый раствор уксусной, лимонной кислоты, вызвать рвоту, дать растительное масло, молоко или яичный белок. При попадании в глаза – обильное промывание водой или 0,5%-ным раствором квасцов, при поражении кожи – обмывание водой, примочки 3%-ной уксусной кислоты
Кислоты концентрированные	Ожоги кожного покрова или слизистых оболочек. Боли в пищеварительном тракте, рвота, специфический запах изо рта, падение сердечной деятельности	При отравлении через пищевод полоскать рот водой и 5%-ным раствором двууглекислого натрия, нельзя вызывать рвоту. Дать молоко и взвесь окиси магния и 150 мл воды на 10 г оксида магния или известковую воду или жидкое мучное тесто

Едкие щелочи	Резкое раздражающее действие, ожог слизистых оболочек рта, языка, сильная боль. Даже ничтожное количество вызывает ожоги глаз. Кожа изъязвляется	Ингаляция теплым водным паром. Теплое молоко внутрь, кодеин. При поражении глаз промыть струей воды, разбавленной уксусной или лимонной кислотой промывают пораженные участки кожи. Смазывают растительным маслом или вазелином
Иод	Ожоги, бурая окраска слизистых, отек гортани, рвота, малый пульс	Вызвать рвоту. Промывание желудка 0.5%-ным раствором гипосульфита натрия, затем водой. Внутрь крахмальный клейстер, масляную эмульсию, молоко, сердечные капли
1	2	3
Пары брома	Конъюнктивит, бронхит, удушье, слюнотечение, светобоязнь, чихание, через несколько часов - рвота	Свежий воздух, покой, вдыхание паров воды с примесью аммиака (3-5 %), вдыхание кислорода, пить теплое молоко с содой, промывание глаз, рта, носа раствором двууглекислого натрия. При попадании на кожу обмыть пораженные участки спиртом, смазать 1%-ным раствором метиленовой синьки
Пары ацетона	Состояние легкого опьянения, головокружение, головная боль	Легкие формы не требуют активного лечения. Свежий воздух, крепкий чай, кофе, при потере сознания – искусственное дыхание
Углеводородные газы	Головокружение, тошнота, рвота, общая слабость	Свежий воздух, кислород, теплое молоко
Бензол	Весьма токсичен действует на кровь, кроветворные органы, на ЦНС	При отравлении через пищевод вызвать рвоту. Дать слабительное, сделать искусственное дыхание и дать вдыхать кислород. Дать кофе
Соединения ртути	Сильный яд, при хроническом отравлении поражает нервную систему и почки	Дать немедленно 3 сырых яйца в молоке, около 1 л, вызвать рвоту. Дать смесь 1 г фосфорнокислого натрия, 5 мл 3%-ной перекиси водорода и 10 мл воды

Пары ртути	Сильный яд, при хроническом отравлении поражение ЦНС и почек	Внутрь яичный белок, касторовое масло
Щавелевая кислота	Раздражающее прижигающее действие	Вызвать рвоту, дать известковую воду, касторовое масло
Нитросоединения	Токсичны, действуют на нервную систему, печень, кровь	Вызвать рвоту, дать слабительное, совершенно недопустимо давать спирт, жиры или растительное масло
Соли марганцевой кислоты	Ферментный яд	Дать воды, вызвать рвоту, яичный белок или крахмальный клейстер
	2	3
Альдегиды	Действуют на печень, почки	Выпить стакан 0,2%-ного раствора аммиака, а через несколько минут – стакан молока

2.4. Поражение электрическим током

Спасение пострадавшего от действия электрического тока зависит, в большинстве случаев, от быстроты освобождения его от тока и умелого оказания пострадавшему первой помощи.

Прикосновение к токоведущим частям, находящимися под напряжением, вызывает часто непроизвольное судорожное сокращение мышц. При этом пальцы так сильно сжимают электрический провод, что высвободить его из рук пострадавшего становится невозможно. При этом необходимо снять напряжение с проводов и токоведущих частей той установки, которой касается пострадавший.

Отключение электроэнергии приведет к выключению освещения, в связи с чем необходимо иметь другие переносные источники света. Если отключение установки не может быть проведено достаточно быстро, то необходимо принять меры отделения пострадавшего от токоведущих частей, с которыми он соприкасается. При поражении электротоком до 1000 В можно отбросить провод сухой доской, палкой, перерубить провод топором с сухой деревянной ручкой и т.п. При этом необходимо надеть резиновые сапоги, встать на сухую деревянную доску, т.е. изолировать себя от контакта с землей, освободить пострадавшего от источника тока.

При отделении пострадавшего от токоведущих частей рекомендуется действовать по возможности одной рукой. При за-

труднении отделения пострадавшего от токоведущих частей следует перерубить провода топором с сухой деревянной ручкой. Производить это нужно с должной осторожностью (не касаясь проводов, перерезая каждый провод в отдельности, надев диэлектрические перчатки). Во всех случаях поражения электрическим током обязательно вызывать врача к пострадавшему. Если пострадавший, освобожденный от источника тока, находится в сознании, следует положить его в безопасное место, непрерывно наблюдая за его дыханием и пульсом.

Если пострадавший без сознания, но дыхание сохранилось и есть пульс, его следует уложить, расстегнуть одежду, обеспечить приток свежего воздуха, дать понюхать нашатырный спирт, обрызгать водой, обеспечить покой.

В случае отсутствия дыхания или при редком и прерывистом дыхании следует сделать наружный (непрямой) массаж сердца. В случае отсутствия признаков жизни пострадавшему следует делать искусственное дыхание и массаж сердца до прибытия врача. Всегда следует помнить, что эффективность помощи зависит от того, насколько быстро ее начали оказывать, успех решают секунды.

Искусственное дыхание следует начинать немедленно и продолжать до достижения положительного результата или прибытия врача. Перед этим следует расстегнуть пострадавшему воротник, пояс и стягивающую одежду, открыть рот и удалить слизь с помощью носового платка, марли, бинта, чистой тряпочки. Наложить марлю или платок на открытый рот, зажать пострадавшему нос, набрать полные легкие воздуха и делать выдох в рот пострадавшему. Вдыхать следует резко и до тех пор, пока грудь пострадавшего не начнет заметно подниматься. Выдох пострадавшего произойдет пассивно, под действием грудной клетки и эластичности легких. По окончании выдоха следует снова сделать глубокий вдох и весь цикл повторить со скоростью 10 - 12 вдохов в минуту в рот пострадавшему.

Наружный (непрямой) массаж сердца пострадавшего производится при отсутствии пульса путем выполнения резких ритмичных надавливаний обеими руками на нижнюю часть грудины пострадавшего.

Сразу же после надавливаний следует слегка выпрямиться и расслабить руки, не отнимая их от грудины. Взрослому человеку непрямой массаж сердца делается с частотой одно нажатие в секунду. Наружный массаж сердца необходимо чередовать с искусственным дыханием в такой последовательности: 2 выду-

вания воздуха в легкие, затем 15 надавливаний на нижнюю часть грудины и т.д.

Для проверки пульса массаж прерывают на 2-3 секунды. Если пульс ощущается, то это указывает на самостоятельную работу сердца и искусственное дыхание можно прекратить. При отсутствии пульса необходимо массаж и вдыхание воздуха возобновить.

2.5 Ушиб, перелом, вывих

Ссадины и царапины на ушибленной части тела и место ушиба следует смазать йодом, наложить тугую повязку и приложить к месту ушиба «холод» - бутылку с холодной водой, лед и т.п. Ушибленное место не следует растирать. В случае ушиба в области живота при наличии обморочного состояния, резкой бледности пострадавшего и сильных болях следует немедленно вызвать врача.

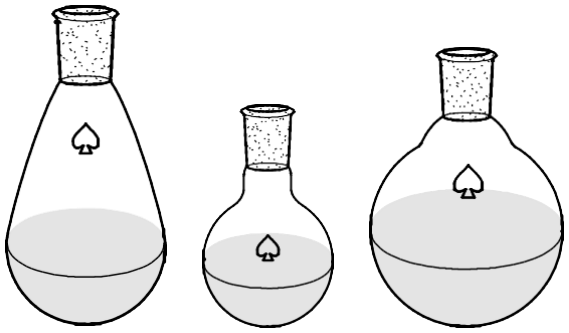
При растяжении накладывается тугая повязка, травмированное место забинтовывается, накладывается «холод», как при ушибах. При переломах следует прежде всего обеспечить полный покой травмированной части, неподвижность. На место перелома необходимо сразу же наложить шину из любого твердого материала: деревянную, металлическую, пластмассовую, в крайнем случае, шину заменят палка, доска, линейка.

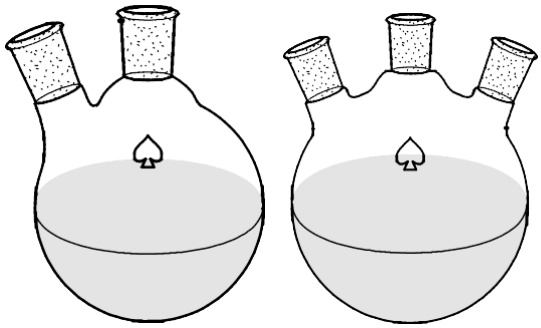
Шину накладывают и прибинтовывают с таким расчетом, чтобы центр ее располагался на уровне места перелома. Так, при переломах голени ниже колена фиксируют коленный и голеностопный суставы, при переломах предплечья – локтевой и лучезапястный, а при переломах плеча – плечевой и локтевой суставы.

Если повреждена бедренная кость, надо одну длинную шину наложить от подмышечной впадины до пятки, другую – от промежутка до пятки. Шины крепко прибинтовывают к конечностям в 2-3 местах, но не рядом с местом перелома.

Руку всегда фиксируют согнутой в локте, ногу – вытянутой. Если отсутствует подходящий материал для шины, сломанную руку прибинтовывают, согнув в локте, к туловищу или подвешивают на косынку. Сломанную ногу прибинтовывают к здоровой ноге. Вправлять вывихи, соединять сломанные кости, ощупывать места повреждений разрешается только врачу.

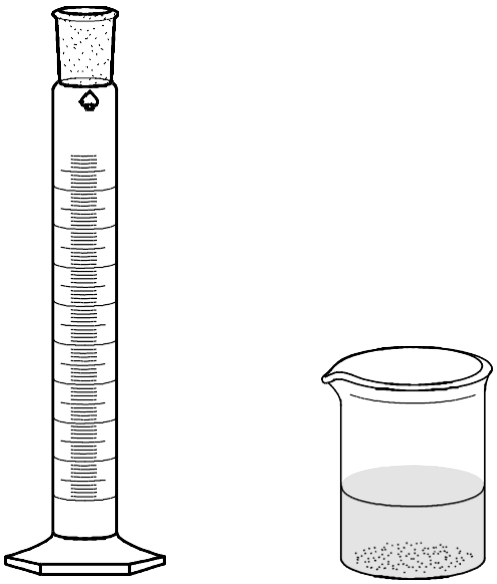
7. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

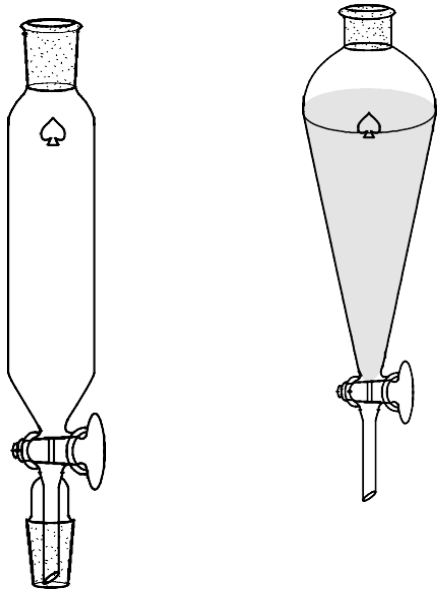




Круглодонные колбы

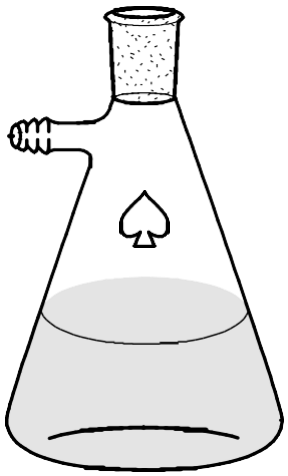
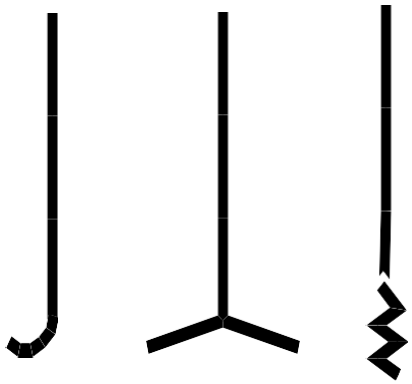
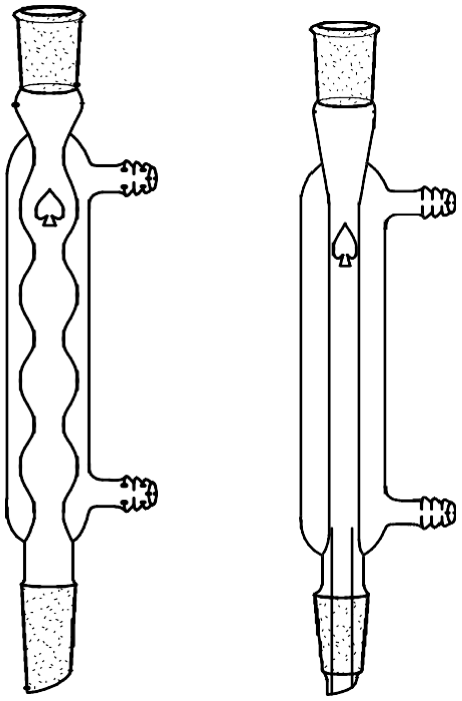
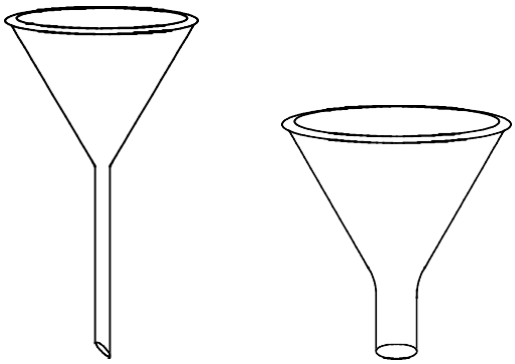
используются для проведения химических синтезов, если колба одногорлая, в нее обычно помещают обратный холодильник, если двугорлая – добавляют термометр; трехгорлая колба позволяет дополнительно помещать мешалку или капельную воронку

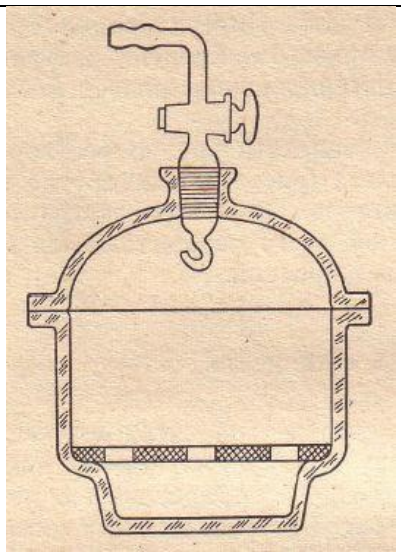
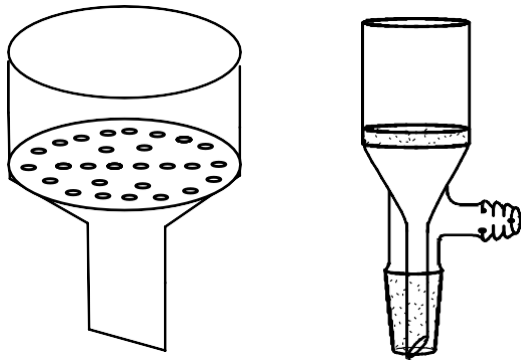


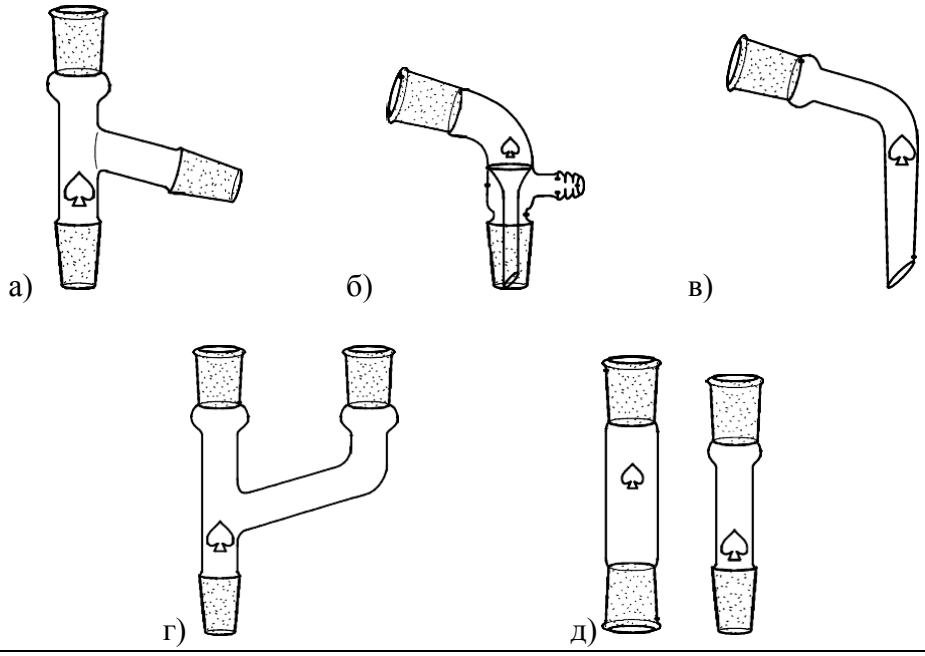


Измерительная посуда: мерный цилиндр и стакан. Стаканом можно отмерить приблизительное количество жидкости, цилиндром более точный объем, до 0,5 мл

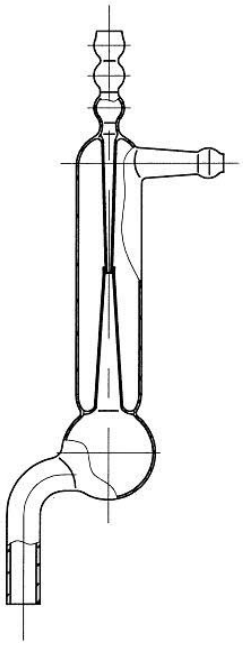
Делительные воронки удобно использовать для разделения жидкостей с разной плотностью

	
Колба Бунзена используется при фильтровании, специальный отвод предназначен для подключения к насосу	**Мешалки:** специальные стеклянные палочки, предназначенные для перемешивания реакционной смеси
	
Холодильник Либиха: необходим для конденсации паров кипящей жидкости, присоединяется к колбе	**Воронки:** используются для переливания жидкостей и пересыпания твердых веществ

	
Вакуумный эксикатор предназначен для сушки вещества: газоотводную трубку эксикатора присоединяют с помощью резинового вакуум-шланга к насосу; подачу воздуха регулируют краном	**Воронка Бюхнера и фильтр Шота** используются для отделения кристаллических веществ от маточного раствора



Насадки и переходники: а) насадка Вюрца, б-в) аллонжи, г) Ч-образная насадка, д) переходники. Служат для соединения основных частей химических установок: колба – холодильник, холодильник – приемник.

	**Водоструйный насос**, использующий для создания разрежения струю воды, которая течёт сквозь него. Создаваемое разрежение определяется давлением паров воды при данной температуре, и, в случае использования холодной водопроводной воды, составляет около 20 мм рт ст Водоструйные насосы изготовляются из стекла, стали, пластмасс (тефлона) и широко используются в лабораторной практике.
	Насос Комовского предназначен для создания пониженного и повышенного давления воздуха. Представляет собой масляный поршневой насос, основанный на отсечке воздуха. Движение поршня обеспечивается шатунно-кривошипным механизмом, соединенным с ручным приводом. В зависимости от того, будет ли шланг насоса присоединен к всасывающему ниппелю, или к нагнетательному ниппелю, насос обеспечивает разрежение или увеличение давления.
Спиртовка	**Газовая горелка**

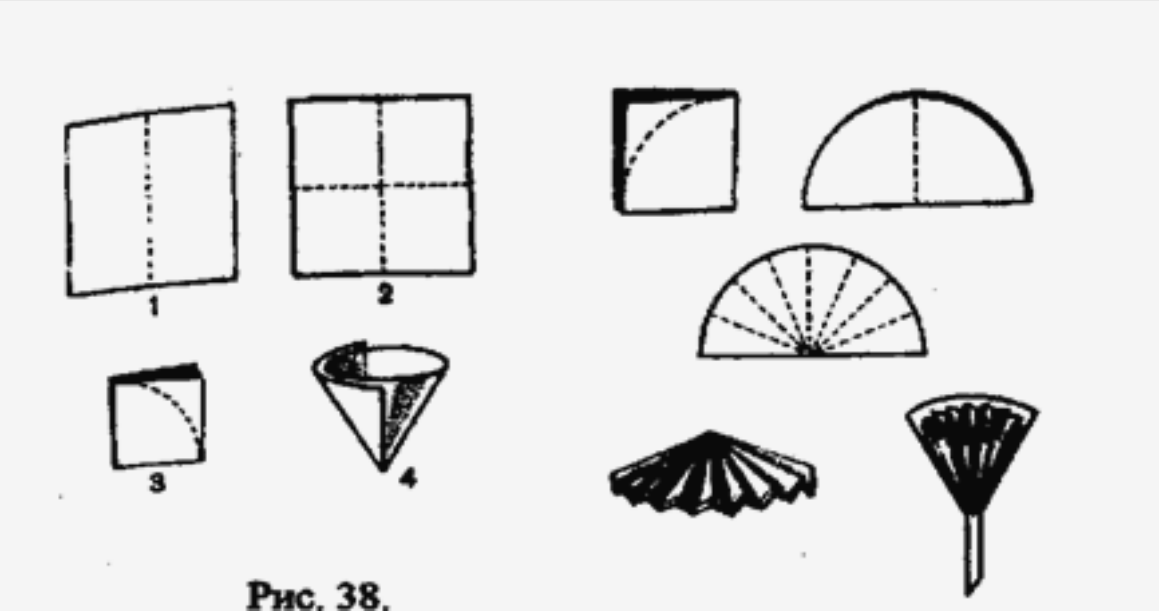
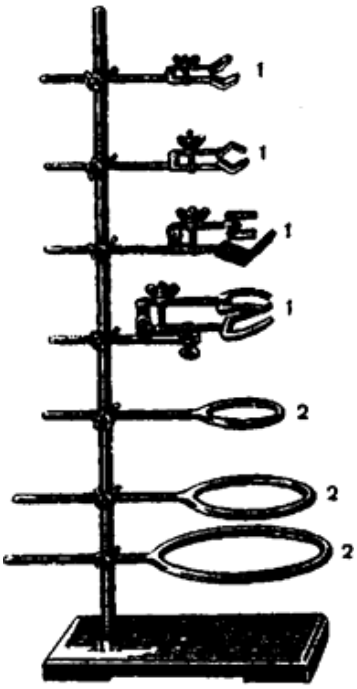


Схема изготовления фильтров (гладких и складчатых)



Штатив с набором лапок (1) и колец (2)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3
1. ОЧИСТКА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ 5
1.1. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ 5
Лабораторная работа № 1 Перекристаллизация органических соединений 5
1.2. ВОЗГОНКА 14
Лабораторная работа № 2 Сублимационная очистка йода 18
Лабораторная работа № 3 Сублимационная очистка бензойной кислоты 20
2. РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ЖИДКОСТЕЙ 22
2.1. ПЕРЕГОНКА 22
Лабораторная работа № 4 Перегонка при атмосферном давлении 26
Лабораторная работа № 5 Перегонка в вакууме 31
Лабораторная работа № 6 Перегонка с водяным паром 34
2.2. ЭКСТРАКЦИЯ 37
3. ХРОМАТОГРАФИЯ 39
Лабораторная работа № 7 Определение состава смесей (нитроанилинов и азабензола) методом тонкослойной хроматографии по фактору замедления чистых образцов 44
Лабораторная работа № 8 Определение активности оксида алюминия 46
Лабораторная работа № 9 Тонкослойная хроматография ароматических соединений 48
Лабораторная работа № 10 Тонкослойная хроматография моносахаридов на оксиде алюминия малой активности 49
Лабораторная работа № 11 Разделение азобензола и о-нитроанилина на колонке с оксидом алюминия 49
4. ПРОВЕРКА (ГРАДУИРОВКА) ТЕРМОМЕТРА 52
5. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ ПРИБОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ 53
6. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ 55
7. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА 65

Учебное издание

ЦЕЛУЙКИН Виталий Николаевич

ЧАДИНА Валерия Вячеславовна

ОЧИСТКА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие по органической химии

Редактор О.А. Панина