

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Полоцкий государственный университет
имени Евфросинии Полоцкой»



**С. Ф. Якубовский
Г. Аннаев
К. Р. Зуева**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
для студентов специальности 6-05-0711-02
«Переработка нефти и газа и промышленный органический синтез»

Новополоцк
Полоцкий государственный университет
имени Евфросинии Полоцкой
2023

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73

Рекомендовано к изданию методической комиссией
механико-технологического факультета в качестве методических указаний
(протокол № 13 от 29.06.2023 г.)

Кафедра технологии и оборудования переработки нефти и газа

РЕЦЕНЗЕНТ:

инженер-проектировщик компании
ООО «СНЕТЕНГ Engineering-BEL»,
канд. техн. наук, доц.
И. А. ЕЛЬШИНА

© Якубовский С. Ф., Аннаев Г., Зуева К. Р., 2023
© УО «Полоцкий государственный университет
имени Евфросинии Полоцкой», 2023

ВВЕДЕНИЕ

Инженер-химик должен не только знать теоретические законы органической химии, но и обладать практическими навыками для выполнения лабораторного практикума. Изучение дисциплины «Органическая химия» способствует формированию общенаучных представлений, умения выявлять причинно-следственные связи и правильно объяснять наблюдаемые явления. На лабораторных занятиях закрепляются полученные теоретические знания.

Большое значение при изучении органической химии имеют лабораторные работы. Правильный эксперимент позволяет проследить закономерности химических процессов, исследовать воздействие разных факторов на те или иные явления в том или ином виде. Это способствует формированию методологии химического мышления. При выполнении лабораторных занятий по органической химии формируются навыки проведения химического эксперимента, организации рабочего места, сборки несложных приборов, соблюдения правил техники безопасности.

В методических указаниях по органической химии рассмотрены правила техники безопасности, методики выполнения лабораторных работ. В начале каждой работы приведены необходимые для выполнения лабораторной работы реактивы, посуда (приложение 1) и оборудование (приложение 2). В конце каждой главы даны контрольные вопросы, предназначенные как для подготовки к выполнению соответствующей работы, так и для подготовки к экзамену по лабораторным работам.

В отличие от традиционных лабораторных практик в методических указаниях добавлен перечень используемых химических посуды и другого оборудования, что несомненно будет полезным студентам при проведении химического эксперимента.

Пособие предназначено для студентов специальностей химического профиля.

Предлагаемые методические указания для выполнения учебно-исследовательских работ составлены в соответствии с программой курса «Органическая химия», «Химия углеводов» для химических специальностей вуза.

ПОРЯДОК РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Прежде чем начать лабораторную работу, нужно ознакомиться с теоретической частью, к которой она относится.

Перед началом лабораторных занятий студенты должны сдать верхнюю одежду в гардероб и отключить мобильные телефоны.

Работа в химической лаборатории только тогда продуктивна, когда она выполняется сознательно, с пониманием ее теоретического содержания. Студент должен просмотреть описание опытов по методическим указаниям, ознакомиться со свойствами изучаемых веществ по учебникам.

В лаборатории каждому отводится постоянное рабочее место, которое нужно содержать в чистоте. На рабочем столе должны находиться только те предметы, которые необходимы в данное время для работы.

Необходимые для работы реактивы выставляются над лабораторным столом, а концентрированные кислоты, щелочи, пахучие вещества – в вытяжных шкафах.

Сухие реактивы следует брать чистым сухим микрошпателем. При наливании растворов из склянок последние следует держать таким образом, чтобы этикетка была повернута внутрь ладони.

Неизрасходованные реактивы ни в коем случае нельзя высыпать (выливать) обратно в склянки. Крышки и пробки от реактивных банок и склянок следует класть на стол поверхностью, не соприкасающейся с реактивом.

При подготовке к лабораторной работе студенты должны:

- изучить теоретический материал, относящийся к данной работе;
- заполнить лабораторный журнал, занеся в него название работы, основные теоретические сведения о процессе, схему лабораторной установки и краткое описание методики выполнения работы (журнал оформляется индивидуально каждым студентом).

В процессе выполнения работы необходимо четко понимать ее цель и содержание каждой операции. По окончании работ студенты представляют преподавателю свои расчеты. Выполненные работы защищаются в сроки, указанные преподавателем.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В лаборатории не допускается выполнение работ, не связанных с плановыми научно-исследовательскими, учебными и производственными целями и не предусмотренных соответствующими инструкциями.

Не допускается покидать рабочее место, оставляя без присмотра зажженные горелки и другие нагревательные приборы. Перед уходом, даже на короткое время, источник нагрева должен быть выключен. Если по условиям работы нельзя прекращать нагрев, наблюдение за работой и нагревом во время отсутствия работающего должно быть поручено другому студенту.

При выполнении работы необходимо соблюдать следующие общие правила безопасности:

- при встряхивании, взбалтывании растворов в колбах или пробирках необходимо закрывать их пробками. Нельзя закрывать отверстия пальцем;
- при нагревании стеклянную посуду нельзя ставить непосредственно на огонь.

Нагревание надо вести на асбестовых сетках, песчаных, водяных банях или закрытых керамических нагревателях. Под электроплитки необходимо подкладывать куски асбеста или специальные керамические подставки во избежание прогорания столов.

Все работы, связанные с выделением вредных паров или газов, нужно проводить в вытяжных шкафах, обеспечивающих полное удаление выделяющихся газов и паров. Необходимо следить за тем, чтобы вытяжные шкафы находились в полной исправности. Нельзя пользоваться вытяжными шкафами с разбитыми стеклами.

Створки вытяжных шкафов должны быть закрыты. При необходимости, во время работы эти створки можно поднимать, но не более чем на 20–30 см.

Работать с летучими легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ) можно только при включенной вентиляции.

При работе с токсичными, огнеопасными и взрывчатыми веществами, при использовании электрического тока, а также при работе в ночное время в лаборатории должно находиться не менее двух человек.

Нельзя оставлять рабочее место без присмотра при выполнении опасных работ, связанных с нагреванием (огневым или электрическим) горючих веществ, использованием высокого напряжения, вакуума, повышенного давления, ядовитых веществ и др.

Не допускается использование самодельных и нагревательных приборов с открытой спиралью при выполнении работ.

Не допускается совместное хранение реактивов, отличающихся по химической природе.

Не допускается выброс в канализацию реактивов, слив в нее растворов, легковоспламеняющихся и горючих жидкостей. Их необходимо собирать в стеклянную тару с крышкой емкостью не менее 3 л для последующего обезвреживания.

Не допускается хранить любое оборудование на шкафах и в непосредственной близости от реактивов и растворов.

Твердые сыпучие реактивы следует отбирать из склянок только с помощью совочков, ложечек, шпателей, пробирок.

Студентам нельзя работать в лаборатории в отсутствие преподавателя или лаборанта, а также в неустановленное время без разрешения преподавателя.

Количество работающих или студентов, одновременно выполняющих работу в лаборатории, не должно превышать количества индивидуальных рабочих мест.

Работа с огнеопасными и легковоспламеняющимися жидкостями

Легковоспламеняющиеся вещества хранятся на складе университета, их получает для работы по мере необходимости заведующий лабораторией.

Все работы с ЛВЖ и ГЖ должны проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции, выключенных газовых горелках и электронагревательных приборах; включение последних может производиться лишь для выполнения необходимых технологических операций в соответствии с инструкцией. Не допускается проведение различных работ с пожароопасными веществами в одном месте. ЛВЖ и ГЖ могут находиться на рабочем месте лишь в количествах, необходимых для данной работы.

Не допускается:

- хранить в лаборатории летучие, горючие и легковоспламеняющиеся вещества в количестве, превышающем дневную потребность. Общее количество горючих веществ, хранящихся одновременно в лаборатории, не должно превышать 3 л. Их хранят в специально предназначенном для этой цели железном ящике;

- размещать горючие вещества на рабочем столе при включенных горелках, нагревательных приборах, а также приборах, работа которых сопровождается электрическим искрением;

- хранить горючие жидкости рядом с окислителями (азотная кислота, бром, пероксид водорода и др.);

– производить разлив летучих веществ (эфиров, бензола и др.) в помещениях, где в это время имеется открытый огонь. Разлив таких веществ необходимо производить в вытяжном шкафу при включенной вытяжной вентиляции;

– сливать горючие и токсичные вещества в раковину. Их надо сливать в специальную металлическую посуду с пробкой и централизованно направлять для уничтожения.

Перед началом работ с ЛВЖ и ГЖ работники лаборатории обязаны проверить исправность средств пожаротушения.

Все огнеопасные вещества и органические растворители с температурой кипения ниже 100 °С можно перегонять только на водяной бане вдали от нагревательных приборов.

При перегонке органических жидкостей необходимо использовать для равномерного кипения центры кипения и следить за работой холодильника.

При перегонке органических жидкостей в колбе обязательно должно оставаться небольшое количество жидкости.

Нагрев и перегонку ЛВЖ и ГЖ следует проводить в вытяжном шкафу на банях, заполненных соответствующим негорючим теплоносителем.

Не допускается нагревать на водяных банях вещества, которые при нагревании, а также при контакте с водой могут взрываться или выделять ядовитые пары или газы.

Недопустимо выпаривать на рабочих столах вещества, образующие вредные газы (пары кислот, аммиак, сероводород, хлор, бром, синильную кислоту и др.).

Не допускается внесение пористых, порошкообразных и других подобных им веществ (активированного угля, губчатого металла, пемзы и т.п.) в нагретые ЛВЖ и ГЖ.

Все пролитые жидкости, рассыпанные на столах или на полу вещества, разбитое стекло необходимо сразу же убирать.

Работа со щелочными металлами

Щелочные металлы (натрий, калий и др.) необходимо хранить в толстостенной стеклянной посуде под слоем керосина или другой высококипящей углеводородной жидкости, не реагирующей со щелочными металлами. Стеклянная посуда должна быть помещена в банку из жести с крышкой. Банки с металлическим натрием или калием надо хранить вдали от кислот, окислителей, воды и водных растворов в специальном металлическом ящике.

При работе с натрием и калием необходимо пользоваться предохранительными очками и работать в чистом сухом месте. Разрезать щелочные

металлы надо на сухой бумаге отдельным ножом, смазанным керосином. Мелкие кусочки натрия следует сразу утилизировать, обливая спиртом. Бумагу, использованную при разрезании, нельзя оставлять на столах, ее необходимо обработать спиртом до полного растворения металла, а затем водой.

Не допускается работа со щелочными металлами на водяных банях. Это может привести к взрыву. При перегонках жидкостей в присутствии металлических натрия или калия следует использовать песчаные бани.

Необходимо помнить, что при контакте натрия с хлороформом, четыреххлористым углеродом, бромформом и другими галогенопроизводными веществами происходит взрыв большой силы, поэтому нельзя допускать их случайного соприкосновения.

Работа с кислотами и щелочами

При работе с концентрированными растворами кислот и щелочей необходимо соблюдать осторожность, т.к. в случае попадания на кожу они могут вызвать сильные ожоги, а при попадании в глаза – потерю зрения.

Концентрированные растворы азотной, серной и соляной кислот необходимо хранить в лабораториях в толстостенной стеклянной посуде емкостью не более 2 л на стеклянных или фарфоровых поддонах в вытяжном шкафу.

Для предупреждения ожогов при работе с кислотами и щелочами необходимо пользоваться спецодеждой, очками и другими средствами индивидуальной защиты.

Кислоты, щелочи и другие едкие жидкости следует переливать при помощи сифонов с грушей или ручных насосов (айвейлеров) различных конструкций. Разливать концентрированную азотную, серную, уксусную и соляную кислоты необходимо только при включенной вентиляции в вытяжном шкафу или на открытом воздухе, при этом обязательным является использование воронки, а также применение спецодежды и средств индивидуальной защиты.

Растворы необходимо наливать из сосудов так, чтобы при наклоне этикетка оказывалась сверху («этикетку – в ладонь!»). Каплю, оставшуюся на горлышке, снимают краем той посуды, в которую наливают жидкость.

Не допускается хранить растворы щелочей и концентрированных кислот в тонкостенной стеклянной посуде.

Отработанные кислоты и щелочи следует собирать отдельно в специальную посуду и после нейтрализации и разбавления сливать в канализацию или в другое место, специально отведенное для этих целей. Полученные в процессе эксперимента вещества следует хранить в соответствующей посуде с этикетками или четкими надписями восковым карандашом.

Растворять твердые щелочи следует путем медленного прибавления их небольшими кусочками к воде при непрерывном перемешивании. Кусочки щелочи необходимо брать щипцами или пинцетом.

При смешивании веществ, сопровождающемся выделением тепла, необходимо пользоваться термостойкой толстостенной стеклянной или фарфоровой посудой.

Если кислота случайно пролита, вначале ее нужно засыпать песком, затем убрать песок, а место, где была разлита кислота, засыпать известью или содой, после чего смыть водой и вытереть насухо. Если случайно пролиты концентрированные растворы щелочей или аммиака, засыпать их можно как песком, так и древесными опилками.

Не допускается обращение с концентрированными кислотами и щелочами без защитных приспособлений (очки, перчатки).

В местах хранения азотной кислоты нельзя допускать скопления пыли, соломы и других легковоспламеняющихся веществ.

Сосуды с концентрированными кислотами нельзя закрывать корковыми и резиновыми пробками, их закрывают только стеклянными или керамическими пробками. Сосуды с концентрированными щелочами следует закрывать резиновыми пробками.

Во время приготовления растворов жидкость большей плотности следует вливать в жидкость меньшей плотности. При разбавлении концентрированной серной кислоты водой кислоту следует медленно при перемешивании приливать в воду, не допуская вскипания раствора.

Недопустимо набирать концентрированные кислоты в пипетки ртом. Для этой цели следует применять резиновые груши.

При переносе кислот и щелочей следует соблюдать следующие правила:

- допускается переноска кислот одним человеком в стеклянной посуде емкостью не более 5 л в специально приспособленных ящиках с ручкой;
- бутылки с растворами кислот и щелочей емкостью более 5 л необходимо помещать в корзины или ящики с прочными ручками и переносить вдвоем.

Работа с летучими ядовитыми веществами

Работа с ядовитыми веществами проводится только с разрешения заведующего кафедрой (научно-исследовательской лабораторией) при наличии разрешения и специальной инструкции для данного вида работ и после ознакомления с нею исполнителей работ под расписку.

Ответственность за хранение, учет и сбыт ядовитых веществ возлагается на лицо, назначенное приказом по университету.

При работе с ядовитыми растворителями (дихлорэтаном, трихлорэтиленом, бензолом, хлороформом и др.) необходимо соблюдать следующие условия:

- помещение должно хорошо вентилироваться. При отсутствии вентиляции или неисправности вентиляционной системы не допускается проведение работ с летучими веществами;
- перегонку или переливание этих растворителей можно производить только в вытяжном шкафу;
- при работе с сильными ядами нужно надевать резиновые перчатки, защитные очки и резиновый фартук, а при работе с летучими ядовитыми веществами (фосген, хлор и др.) – иметь наготове противогаз.

При появлении в воздухе ощущаемых органолептически количеств хлора, брома, хлороводорода и др. необходимо открыть окно и немедленно поставить в известность руководителя работ.

При работе с бромом необходимо:

- проводить работу только в вытяжном шкафу;
- остерегаться вдыхать пары брома;
- беречь глаза от паров брома;
- защищать руки, так как бром вызывает долго не заживающие язвы.

Работа с метиловым спиртом

Метиловый спирт – сильно ядовитое и легковоспламеняющееся вещество, по цвету и запаху напоминает этиловый спирт. Отравления возможны при вдыхании паров и всасывании через кожу, а в особенности при приеме внутрь. Небольшое количество метилового спирта (до 30 мл), принятое внутрь, вызывает тяжелое отравление, ведущее к слепоте и даже смерти.

Все работы, связанные с метиловым спиртом, необходимо проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

При попадании метилового спирта на кожу рук и другие участки тела необходимо немедленно вымыть руки и другие участки тела теплой водой с мылом.

Расходование метилового спирта можно производить только по разрешению заведующего кафедрой (научно-исследовательской лабораторией) с распиской в специальном журнале лица, использующего его.

Обязательна маркировка любого вида тары, содержащей метиловый спирт (надпись «Яд» и изображение специальной эмблемы).

Хранить метиловый спирт следует в специальных местах под запором и пломбой.

Работа с металлической ртутью

При работе с ртутью, в целях предупреждения отравлений и заражения помещения парами ртути, следует соблюдать следующие правила безопасности:

К работе допускаются лица, проинструктированные и хорошо знающие правила безопасной работы с ртутью.

Работать с ртутью разрешается в специально оборудованном для этой цели помещении: пол и столы с бортами покрываются специальным линолеумом, стены на высоту 2 м окрашиваются масляной краской.

Химическая очистка и дистилляция, а также заполнение приборов ртутью производится в вытяжном шкафу в специально выделенном для этих целей помещении (препараторской). Студентам выполнять такие работы запрещено.

Все ртутные приборы в обязательном порядке устанавливаются на металлическом окрашенном масляной краской поддоне или кювете. Поддон или кювета должны иметь размеры, позволяющие уловить при аварии всю пролитую ртуть.

Аппаратуру с наличием открытых поверхностей ртути надо размещать внутри вытяжных шкафов.

О случайно пролитой ртути следует немедленно сообщить руководителю работ.

Для сбора капелек ртути надо иметь амальгамированную медную пластинку или кисточку; для местной дегазации – 3%-ный раствор перманганата калия (полисульфит натрия, хлорного железа); для уборки помещения – отдельные тряпки и щетки.

При работе с ртутью не допускается:

- брать ртуть руками, производить отсасывание ртути или нагнетание воздуха ртом в приборы, заполненные ртутью;
- хранить продукты питания и принимать пищу в помещениях, где имеются ртутные приборы;
- уносить спецодежду домой;
- оставлять пролитую и неубранную ртуть.

Правила обращения со стеклом

Следует помнить, что прочность стеклянной посуды в значительной степени зависит от надлежащего обращения со стеклом, на котором не должно быть никаких царапин, особенно внутри посуды. Небрежное отношение со стеклянной посудой может быть причиной травмы.

При разламывании надрезанных стеклянных трубок их необходимо обернуть плотной тканью, чтобы не порезать руки краями стекла.

Вставляя трубку в пробку или шланг, необходимо держать трубку, обернутую полотенцем или тряпкой, рукой как можно ближе к вставляемому концу, не закрывая рукой отверстие выхода трубки.

Не допускается пользование надбитой или треснутой посудой.

Первая помощь при несчастных случаях

При несчастном случае пострадавшему должна быть немедленно оказана доврачебная помощь, при необходимости – вызван врач. О происшедшем необходимо доложить руководителю работ (структурного подразделения университета). До прибытия медицинского работника пострадавшему должен быть обеспечен покой, приток свежего воздуха.

В случае легкого поражения пострадавший должен направиться в медпункт (ближайшую поликлинику) с сопровождающим лицом.

При затрудненном дыхании до прихода врача следует освободить пострадавшего от стесняющей его одежды и давать кислород, при необходимости – укрыть тело. В случае потери сознания с остановкой дыхания пострадавшему немедленно, не ожидая прихода медперсонала, необходимо делать искусственное дыхание. При поражениях раздражающими газами искусственное дыхание противопоказано. В этом случае пострадавшему следует давать только кислород.

Во всех случаях (перелом, ранение, ожог, отравление) доврачебную помощь следует начинать немедленно со следующих действий:

- вынести человека из огня, дыма, зоны поражения электротоком или из других опасных для жизни мест. Помнить при этом о собственной безопасности;
- остановить артериальное кровотечение;
- восстановить сердечную деятельность и дыхание.

Только после восстановления сердцебиения и дыхания, остановки кровотечения можно накладывать повязки и шины, осуществлять транспортировку пострадавшего.

При попадании в глаза посторонних предметов (куски стекла, металлическая стружка и пр.) удаление их должен проводить только медицинский работник.

При порезах рук или других частей тела стеклом необходимо удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом, смазать края раны йодной настойкой и забинтовать.

Во всех случаях после оказания первой доврачебной помощи следует обратиться в медицинское учреждение.

Первая помощь пострадавшим от термических и химических ожогов

При термических ожогах обожженное место следует присыпать гидрокарбонатом натрия (питьевой содой), крахмалом, тальком или сделать примочки из свежеприготовленных 25%-ных растворов питьевой соды, перманганата калия или неразбавленного этилового спирта.

При ожогах химическими веществами, особенно кислотами и щелочами, пораженный участок кожи следует быстро промыть большим количеством питьевой соды, после чего на обожженное место наложить примочку: при ожогах кислотой – из 2%-ного раствора питьевой соды, при ожогах щелочью – из 1–2%-ного раствора уксусной или борной кислоты.

При попадании в глаза брызг кислоты необходимо промыть их большим количеством воды, а затем 3%-ным раствором питьевой соды.

Если при работе со щелочными металлами или фосфором эти вещества попали на кожу, необходимо тампоном из ваты снять с кожи остатки веществ, а затем промыть пораженное место 5%-ным раствором питьевой соды и перманганата калия.

При химических ожогах прежде всего надо удалить с кожи химическое вещество ватным тампоном, смоченным соответствующим растворителем, а затем пораженный участок тела обработать спиртом. При ожогах едкими веществами, растворимыми в воде (кислоты, щелочи), следует быстро промыть обожженное место большим количеством воды, а затем обработать его нейтрализующими средствами.

При ожогах бромом следует быстро снять его с поверхности кожи несколькими порциями этилового спирта и затем смазать пораженное место мазью от ожогов.

При воспламенении одежды необходимо загасить огонь на пострадавшем, набросив на него асбестовое или шерстяное одеяло, кошму и т.п. (*нельзя бегать!*). Погасив огонь, следует приступить к оказанию первой помощи.

Первая помощь при отравлениях

При отравлениях пострадавшего надо немедленно вывести (вынести) из зараженной атмосферы на свежий воздух, оказать первую помощь, а затем направить в медпункт (ближайшую поликлинику).

При отравлении кислотами надо выпить 4–5 стаканов теплой воды и вызвать рвоту, затем выпить столько же взвеси оксида магния в воде и снова вызвать рвоту. После этого сделать два промывания желудка чистой водой объемом не менее 6 л.

При попадании внутрь концентрированных кислот и при потере сознания не допускается вызывать искусственную рвоту, применять карбонаты и гидрокарбонаты как противоядие (вместо оксида магния). В этом случае необходимо вызвать врача.

При отравлении щелочами надо выпить 4–5 стаканов теплой воды и вызвать рвоту, затем выпить столько же водного 2%-ного раствора уксусной кислоты. После этого сделать два промывания желудка теплой чистой водой.

При отравлении фенолами надо выпить 4–5 стаканов теплой воды и вызвать рвоту, затем выпить столько же розового раствора перманганата калия и снова вызвать рвоту. Третье промывание желудка сделать водным 5%-ным раствором этанола (объем не менее 1 л).

При отравлении парами брома надо дать пострадавшему нюхать с ватки нашатырный спирт (водный 10%-ный раствор аммиака), затем промыть ему слизистые оболочки носа и горла водным 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия.

При отравлении газами пострадавшему надо обеспечить чистый воздух и покой, в тяжелых случаях давать кислород.

ГЛАВА 1. ПРОСТЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ

Лабораторная работа № 1. Простая перегонка

Перегонка является одним из методов разделения веществ и осуществляется на приборе, изображенном на рисунке 1. В качестве критерия разделения выступает разница в температурах кипения различных веществ. В зависимости от разницы в температурах кипения выделяют три разновидности перегонки:

- если разница в температурах составляет больше, чем $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, то в этом случае проводят простую перегонку (без дефлегматора).
- если разница в температурах составляет больше, чем $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, но меньше, чем $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, то в этом случае проводят перегонку с дефлегматором или перегонку из колбы Вюрца.
- если разница в температурах кипения составляет меньше, чем $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, то перегонка с дефлегматором не дает удовлетворительного разделения, и в этом случае необходима ректификация.

Если вещество имеет большую температуру кипения или разлагается при температуре кипения, то используют перегонку при пониженном давлении. При этом температура кипения вещества понижается тем сильнее, чем меньше остаточное давление в системе.

Прибор для простой перегонки состоит из круглодонной колбы (ни в коем случае нельзя перегонять из конической или плоскодонной колбы!!!), термометра, насадки для перегонки, прямого холодильника, алонжа, нескольких колб-приемников (для перегонки двухкомпонентной смеси необходимо три приемника). Термометр для перегонки следует подбирать таким образом, чтобы температура кипения самого высококипящего компонента была ниже на $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$, чем верхняя граница показаний термометра. Резервуар с ртутью должен находиться на уровне отвода насадки для перегонки или ниже на $0,5\text{ см}$.

После сборки прибора проверьте ее правильность, плотность соединения шлифов. Колба должна находиться на расстоянии около $0,5\text{ см}$ от поверхности плитки. Холодильник должен быть не зажат в лапке, а лишь слегка прижат во избежание растрескивания стекла. Проверьте, брошены ли центры кипения в перегоняемый раствор, поскольку в противном случае возможен перегрев жидкости и выброс ее из колбы.

Перегонку низкокипящих веществ (диэтиловый эфир, хлористый метилен, ацетон) нужно проводить при нагревании на водяной бане. Температура бани должна быть на $10\text{--}15\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше, чем температура кипения растворителя.

Следует помнить, что показываемая температура кипения будет немного отличаться от справочной, т.к. в справочниках приводится термодинамическая

равновесная температура кипения, определяемая в эбулиостатах, и измеряемая при давлении 1 атм. При перегонке, как правило, определяют и записывают интервал температуры кипения, (например, $T_{\text{к}}(\text{C}_6\text{H}_6)$ 80–82 °С).

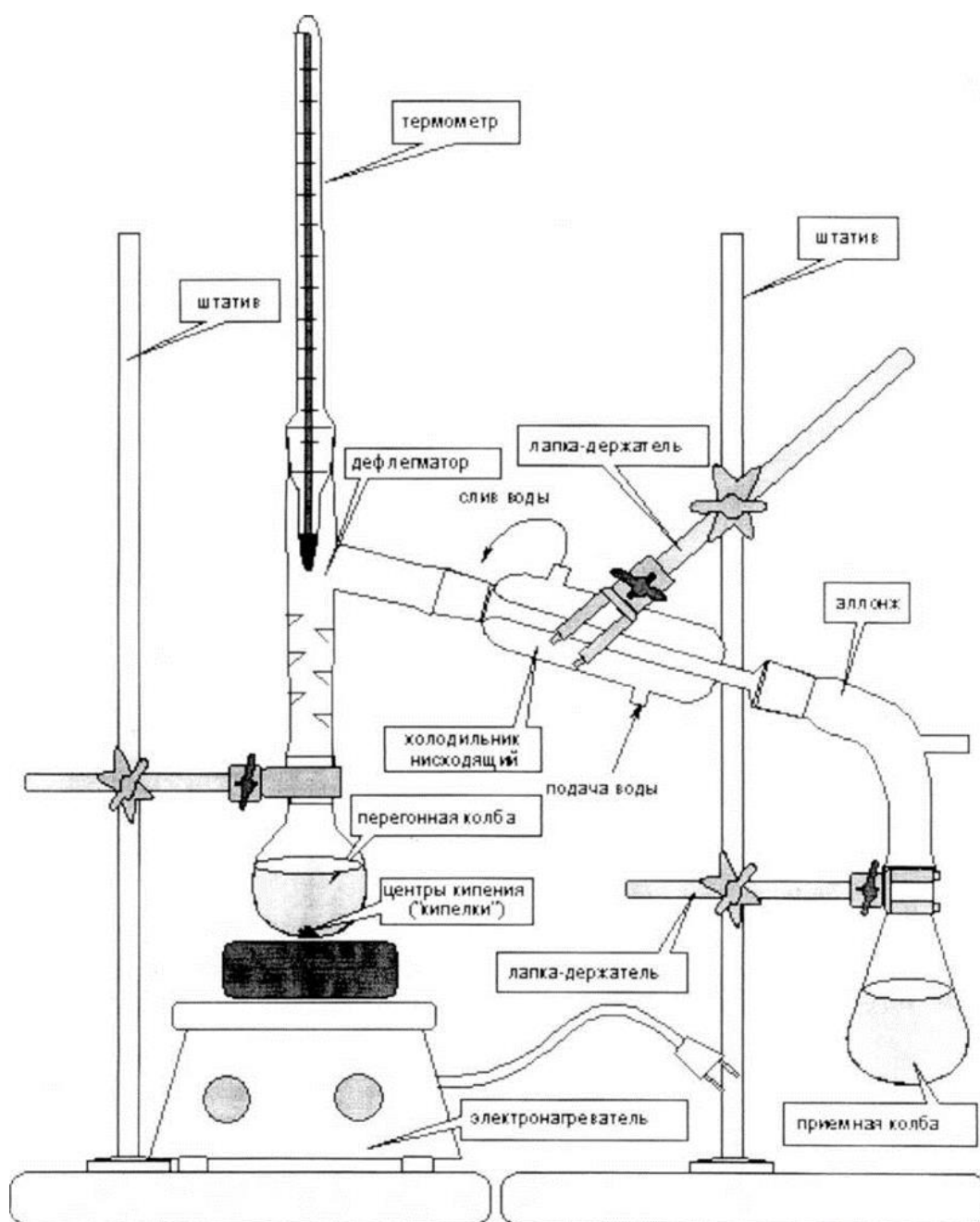


Рисунок 1. – Прибор для простой перегонки

Выполнение работы

Для перегонки вам потребуется следующая посуда:

- перегонная колба;
- две конические или плоскодонные колбы-приемники;
- прямой холодильник;
- термометр;

- насадка для перегонки;
- аллонж;
- мерный цилиндр.

Объем и номер смеси растворителей для перегонки вы получите у преподавателя.

Вначале соберите прибор, проверьте правильность соединения отдельных частей и правильность закрепления прибора, проверьте подачу воды в холодильник. Следите за тем, чтобы водопроводные шланги и электрические провода не касались электроплитки. Отмерьте заданное количество нужной смеси и перелейте ее в перегонную колбу, обязательно добавьте центры кипения. Вновь соберите прибор и включите электрическую плитку. Для ускорения процесса нагревания колбу оберните стеклотканью.

Как только пары вещества прогреют насадку или дефлегматор, стеклоткань можно снять. Оптимальная скорость перегонки составляет 1 каплю в 1–2 секунды. Скорость перегонки регулируйте нагревом электроплитки.

После отгонки первой фракции температура может временно упасть, дождитесь нового повышения температуры и замените колбу-приемник. Соберите вторую фракцию.

Нельзя перегонять вещества досуха, в перегонной колбе должно остаться 1–2 мл жидкости.

При оформлении работы отметить:

- номер и исходный объем перегоняемой смеси;
- температуру и давление в лаборатории.

Результаты перегонки представить в виде таблицы 1.

Таблица 1. – Образец таблицы

№ фракции	$DT_{\text{кип.}}$	V, мл	$n^{\circ} D$
1			
2			

Пример представлен в таблице 2.

Таблица 2. – Пример заполненной таблицы

№ фракции	$DT_{\text{кип.}}$	V, мл	$n^{\circ} D$
1	55–75	11	1,3858
2	115–140	12	1,4955

Лабораторная работа № 2. Перекристаллизация

Перекристаллизация относится к методам разделения веществ, основанная на различии в растворимости данного вещества в горячем и в холодном растворителе, а также на различии растворимости разных веществ в одном и том же растворителе при одной и той же температуре.

Выполнение работы

Перекристаллизация из органического растворителя

Для перекристаллизации вам потребуется следующая посуда:

- технические весы;
- микрошпатель;
- круглодонная колба на 100 или 250 мл;
- обратный холодильник;
- кристаллизатор;
- колба Бунзена;
- воронка Бюхнера;
- фильтровальная бумага;
- водоструйный насос.

Название вещества и растворитель для перекристаллизации вы получите у преподавателя.

Перекристаллизация из воды

Для перекристаллизации вам потребуется следующая посуда:

- технические весы;
- микрошпатель;
- термостойкий стакан на 100 или 250 мл;
- кристаллизатор;
- колба Бунзена;
- воронка Бюхнера;
- фильтровальная бумага;
- водоструйный насос.

Название вещества для перекристаллизации вы получите у преподавателя.

Вначале соберите прибор, проверьте правильность соединения отдельных частей и правильность закрепления прибора, проверьте подачу воды в холодильник.

Взвесьте вещество на технических весах и запишите массу себе в журнал. Количественно перенесите вещество в круглодонную колбу и добавьте немного растворителя, чтобы его было явно недостаточно для полного растворения. Добавьте в смесь центр кипения и нагрейте раствор до кипения. Если

вещество полностью не растворилось, через обратный холодильник периодически добавляйте растворитель малыми порциями до полного растворения вещества, каждый раз доводя смесь до кипения. Всю эту операцию нужно проводить очень внимательно, так как избыток растворителя ведет к получению разбавленного раствора, в результате чего большое количество вещества остается в маточнике.

Кристаллизацию вещества производят путем охлаждения насыщенного раствора. Для охлаждения горячий раствор лучше перелить в стакан, из которого кристаллы легче будет перенести на фильтр. Горячий насыщенный раствор оставляют в стакане для медленного охлаждения, так как при быстром охлаждении получаются мелкие кристаллы, обладающие большой удельной поверхностью. Такие кристаллы способны адсорбировать из раствора большое количество примесей.

Обычно стараются получать кристаллы среднего размера, так как крупные кристаллы содержат включение маточного раствора, а мелкие образуют густую кашицу, между отдельными кристаллами которой, наряду с примесями, также прочно удерживается маточный раствор.

Некоторые вещества очень трудно кристаллизуются даже при охлаждении раствора, что связано со способностью органических веществ к образованию перенасыщенных некристаллизующихся растворов. В этом случае кристаллизацию вызывают искусственно, внося затравку в виде нескольких кристаллов того же самого чистого вещества или трением стеклянной палочки о стенку сосуда. После внесения затравки и начала выпадения кристаллов раствор следует оставить в покое.

Обычно выделение кристаллов практически заканчивается через 30–40 мин после охлаждения раствора холодной водой. Для полноты выделения кристаллов сосуд помещают на 20–30 мин в охлаждающую смесь.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают от маточного раствора на бумажном фильтре при помощи водоструйного насоса. При фильтровании через воронку Бюхнера нужно учитывать следующее: размеры воронки Бюхнера должны соответствовать количеству осадка, а размеры колбы Бунзена – объему раствора. Бумажный фильтр вырезается ножницами, причем его диаметр непременно делается меньше диаметра воронки – фильтр должен закрывать все отверстия дна воронки, но не достигать стенок.

Перед фильтрованием фильтр смачивают растворителем, плотно присыпают его к воронке с помощью водоструйного насоса и лишь тогда наливают в воронку фильтруемую смесь.

Для более полного удаления маточного раствора рекомендуется отжать кристаллы на фильтре шпателем, пестиком или плоской стороной стеклянной пробки, не прекращая фильтрования до тех пор, пока не перестанут стекать капли маточного раствора.

После фильтрования вынимают воронку Бюхнера, опрокидывают ее на сложенный вдвое лист фильтровальной бумаги, под который подложен картон, и высыпают кристаллы. Окончательное удаление растворителя достигается путем высушивания вещества на воздухе в течение нескольких часов в бумажной коробке или чашке Петри. Вещества, устойчивые термически, можно сушить в сушильном шкафу при температуре более низкой (на 10–20 °С), чем температура плавления высушиваемого вещества.

После высушивания взвесьте вещество и рассчитайте выход перекристаллизации.

Лабораторная работа № 3. Определение показателя преломления

Одной из важнейших характеристик вещества является показатель преломления. Прибором, в котором проводят определение показателя преломления, является рефрактометр. Поскольку показатель преломления вещества зависит от длины волны падающего излучения (явление дисперсии), то обычно показатель преломления измеряют для d-линии натрия. Показатель преломления зависит также от температуры, поэтому необходимо указывать температуру, при которой проводилось определение. Каждое вещество имеет различную зависимость показателя преломления от температуры, однако для подавляющего количества веществ значение показателя преломления с увеличением температуры линейно уменьшается. Обычно справочные величины относят к 20 °С или 25 °С. Показатель преломления определяют с точностью до $\pm 0,0001$. Обозначается показатель преломления следующим образом: $n_D(\text{EtOH})=1,3610$.

Выполнение работы

Определение показателя преломления проводят следующим способом: открывают крышку прибора с верхней призмой и стеклянной палочкой или пипеткой наносят 1–2 капли вещества, стараясь при этом не касаться призмы. Закрывают призмы и поворачивают их до тех пор, пока перекрестье шкалы не совпадет с границей раздела света и тени. Снимают и записывают показания показателя преломления. Тысячные доли отсчитывают по шкале, а десятитысячные оценивают на глаз между делениями шкалы.

После того как вы провели определение, откройте крышку и протрите призмы ваткой или фильтровальной бумагой, смоченной спиртом. Закройте призмы, переложив их фильтровальной бумагой, и выключите прибор из сети.

Лабораторная работа № 4. Определение температуры плавления

Температура плавления является одной из важнейших физических констант вещества. Она практически не зависит от внешнего давления и очень чувствительна к чистоте вещества. Иногда десятые доли процента примесей способны уменьшить температуру плавления на несколько градусов. Поэтому определять температуру плавления необходимо на достаточно чистых образцах.

Определение температуры плавления проводят методом нагревания в капилляре. Вещество измельчают в фарфоровой ступке и набивают капилляр таким образом, чтобы вещество в нем занимало приблизительно 0,5–1 см по высоте. Затем капилляр закрепляют таким образом, чтобы вещество в нем находилось на одном уровне с резервуаром с ртутью. Термометр помещают в термостат с высококипящей жидкостью и нагревают на плитке, следя за изменением температуры. За начало точки плавления берут ту температуру, при которой появляется первая капля жидкости в капилляре.

За верхнюю границу точки плавления берут ту температуру, при которой все вещество расплавилось, и жидкость в капилляре стала абсолютно прозрачной и однородной. Обычно интервал определяемой таким образом температуры плавления составляет 1–1,5 °С. Записывают результат определения следующим образом: $T_K(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})=120\text{--}121\text{ }^\circ\text{C}$. Прибор для определения температуры плавления веществ показан на рисунке 2.

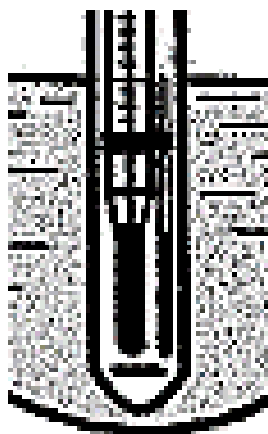


Рисунок 2. – Прибор для определения температуры плавления веществ

Выполнение работы

Несколько шпателей вещества по заданию преподавателя разотрите в фарфоровой ступке. Набейте капилляр веществом и закрепите капилляр на термометре. Закрепите термометр в лапке штатива таким образом, чтобы резервуар со ртутью находился на высоте приблизительно 2–5 см от электроплитки (скорость нагрева должна быть 3–5 °С в минуту). По мере приближения

к температуре плавления приподнимите термометр для уменьшения скорости нагрева. Интервал температуры плавления определяют аналогично, как в приборе для измерения T .

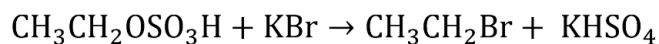
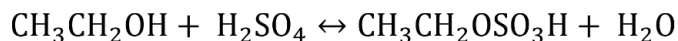
При оформлении работы зарисуйте прибор и подпишите его части. Запишите, для какого вещества вы определяли температуру плавления и отметьте полученные результаты. Сделайте вывод о чистоте вещества на основании справочного значения T .

Вопросы для самоконтроля

1. Какие посуды и оборудования нужны для простой перегонки? Назовите их.
2. Какие посуды потребуются для перекристаллизации из органического растворителя, перекристаллизации из воды?
3. Для чего определяют показатель преломления?
4. Как определить температуру плавления?
5. Какие посуды нужны для определения температуры плавления веществ?

ГЛАВА 2. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ. ГАЛОГЕНАРЕНЫ

Лабораторная работа № 5. Бромистый этил



Реактивы: этиловый спирт – 22 г (28 мл); бромид калия – 25 г; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) – 51,5 г (28 мл).

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 250 мл; дефлегматор; термометр; холодильник водяной; алонж; колба коническая; делительная воронка.

Методика синтеза и выделения

В круглодонную колбу помещают 28 мл концентрированной серной кислоты и, охлаждая, при быстром перемешивании приливают 28 мл этилового спирта. Теплую смесь при перемешивании и охлаждении колбы холодной водой разбавляют 20 мл ледяной воды, а затем прибавляют 25 г тонко растертого бромида калия. В реакционную колбу вставляют дефлегматор, снабженный термометром и длинным прямым водяным холодильником с алонжем. Конец алонжа на 1–1,5 см погружают в воду со льдом, налитую в колбу-приемник, и время от времени добавляют в нее кусочки льда. Через рубашку холодильника пропускают довольно сильную струю холодной воды.

Реакционную смесь нагревают на песчаной бане при 35–50 °С до прекращения выделения маслянистых капель бромистого этила, скапливающихся на дне приемника. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то нагрев временно прекращают, а затем вновь возобновляют.

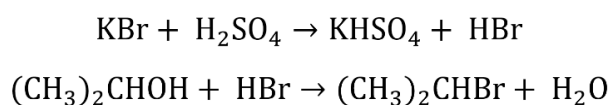
После окончания реакции содержимое приемника переливают в делительную воронку подходящего размера и после отстаивания сливают бромистый этил (нижний слой) в коническую колбу вместимостью 100 мл. Колбу хорошо охлаждают льдом с солью и при постоянном встряхивании прибавляют из капельной воронки по каплям концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя под бромистым этилом. При обработке серной кислотой из бромистого этила извлекаются этиловый спирт (примесь), диэтиловый эфир (побочный продукт) и вода (происходит высушивание). Содержимое колбы переносят в сухую делительную воронку, отделяют нижний (сернокислотный) слой и отбрасывают его, а верхний слой (бромистый этил) переносят в колбу Вюрца. Перегонку сухого бромистого

этила ведут на водяной бане, при этом приемник снаружи охлаждают водой со льдом. Собирают фракцию, отгоняющуюся в интервале 35–40 °С (основная масса перегоняется при 38–39 °С).

Выход 26 г (50% от теоретического).

Бромистый этил (бромэтан) – бесцветная жидкость; смешивается со спиртом, эфиром, хлороформом; умеренно растворим в воде (0,914 г в 100 мл при 20 °С). Т. кип. 38,4 °С, $\rho=1,4555$, $n_D=1,4239$.

Лабораторная работа № 6. Бромистый изопропил



Реактивы: изопропиловый спирт – 15 мл; бромид калия – 15 г; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 19 мл.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 250 мл; прибор для перегонки с дефлегматором; воронка делительная; колба Вюрца.

Методика синтеза и выделения

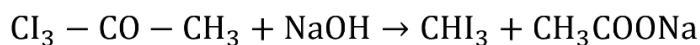
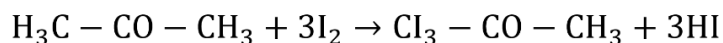
В круглодонную колбу помещают 15 мл изопропилового спирта, 19 мл концентрированной серной кислоты, перемешивая и охлаждая колбу под струей холодной воды. К охлажденной до комнатной температуры смеси, продолжая перемешивание, добавляют 15 г бромида калия. Затем колбу через дефлегматор соединяют с нисходящим холодильником Либиха и реакционную смесь перегоняют до тех пор, пока в приемник не перестанут переходить маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь слишком сильно пенится, нагревание на короткое время прекращают.

Бромистый изопропил отделяют от воды в делительной воронке и осторожно, небольшими порциями, добавляют к нему концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя. Очищенный таким образом от изопропилового спирта и побочного продукта – диизопропилового эфира – изопропилбромид перегоняют из маленькой колбы Вюрца, собирая фракцию с температурой кипения 57–61 °С.

Выход 8–10 г (30–40% от теоретического).

Бромистый изопропил (изопропилбромид, 2-бромпропан) – бесцветная жидкость с Т. кип. 59,4 °С; $\rho=1,31 \text{ г/см}^3$, $n_D=1,4251$; мало растворим в воде (0,344 г в 100 мл при 12,5 °С), смешивается в любых соотношениях с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром.

Лабораторная работа № 7. Иодоформ



Реактивы: ацетон – 4 г (5 мл); йод – 2 г; иодид калия – 4 г; гидроксид натрия, 10%-ный раствор.

Посуда и оборудование: стакан вместимостью 150 мл; воронка капельная.

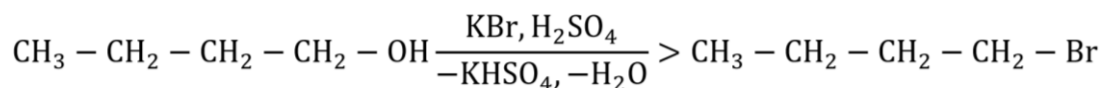
Методика синтеза и выделения

В стакан помещают 4 г иодида калия, приливают 7,5 мл дистиллированной воды и после растворения соли добавляют 2 г иода. К полученному раствору приливают 17,5 мл воды. Затем в реакционную массу вводят 5 мл ацетона и при перемешивании по каплям добавляют из капельной воронки 10%-ный раствор гидроксида натрия до исчезновения красноватой окраски раствора (приблизительно 4,5 мл). Иодоформ, который при этом выпадает в виде желтого кристаллического осадка, через 30 мин отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воздухе.

Выход 0,93 г (90% от теоретического).

Иодоформ (триодметан) – твердое кристаллическое вещество желтого цвета со специфическим запахом и Т. пл. 119 °С. Растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе. В воде практически нерастворим, не перегоняется с водяным паром. Под действием света быстро гидролизуетсся раствором щелочи, поэтому следует избегать сильнощелочной среды в процессе синтеза.

Лабораторная работа № 8. н-Бутилбромид



Реактивы: н-бутанол – 23 г; бромид калия – 38 г; серная кислота конц. – 46 г, сульфат натрия или хлорид кальция.

Посуда и оборудование: круглодонная колба объемом 250 мл; переходник 14/29; насадка Вюрца; прямой и обратный холодильники; капельная воронка; аллонж; делительная и коническая воронки; комплект посуды для перегонки с дефлегматором.

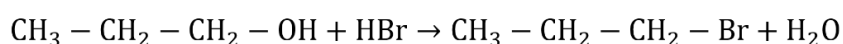
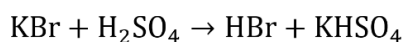
Методика синтеза и выделения

В колбу помещают воду (35 мл), прибавляют тонко растертый бромид калия (38 г), *n*-бутиловый спирт (23 г) и при перемешивании приливают небольшими порциями концентрированную (98%) серную кислоту (46 г). Затем к колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают ее на сетке или на песчаной бане так, чтобы реакционная смесь слабо кипела. Кипячение смеси продолжают в течение 2 ч. После окончания нагревания колбу соединяют насадкой Вюрца с прямым холодильником и отгоняют бутилбромид в приемник с водой. Если жидкость в приемнике начнет подниматься по аллонжу, опускают приемник или поворачивают аллонж в сторону, чтобы он только соприкасался с поверхностью воды. Отгонку проводят до тех пор, пока маслянистые капли продукта не перестанут опускаться на дно колбы, а наоборот – начнут всплывать на поверхность воды. Отделяют органический слой (нижний) от воды в делительной воронке и промывают его водой до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага), сушат хлоридом кальция или сульфатом натрия, отфильтровывают осушитель и перегоняют продукт с дефлегматором, собирая фракцию с *T.* кип. 100–103 °С.

Выход около 23 г (55%).

n-Бутилбромид имеет *T.* кип. 102 °С, $n_D=1,4398$.

Лабораторная работа № 9. Бромистый пропил



Реактивы: бромистый калий – 4,3 г (3 мл); спирт пропиловый – 3 мл; серная кислота ($\rho=1,84$ г/см³) – 9,2 г (5 мл).

Посуда и оборудование: круглодонная колба с круглым горлом на 25–50 мл; холодильник водяной; делительная воронка на 25 мл; мерный цилиндр на 10 мл; пипетка; прибор для перегонки.

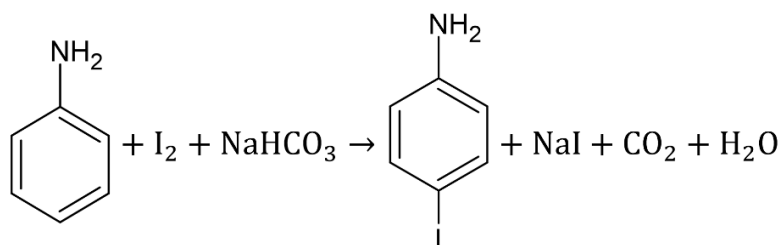
Методика синтеза и выделения

В круглодонную колбу вливают спирт, добавляют 2 мл воды и, охлаждая струей водопроводной воды, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты. В охлажденную до комнатной температуры смесь добавляют растертый бромистый калий. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлена трубка нисходящего холодильника. Приемником служит делительная воронка, в которую опущен изогнутый конец холодильника. Образующийся бромистый пропил собирают в ледяную воду для предотвращения потерь вследствие

испарения. Реакционную колбу нагревают на песчаной бане, при этом бромистый пропил перегоняется и оседает в виде тяжелых капель на дне приемника. Нагревание производят до тех пор, пока в воронку не перестанут поступать мелкие капли, падающие на дно. Воду из делительной воронки сифонируют, а в бромистый пропил бросают кусочек прокаленного хлористого кальция. Через 20–30 мин продукт сливают в перегонную колбу, куда вместо «кипелок» добавляют кусочек прокаленного хлористого кальция. Бромистый пропил перегоняют на водяной бане, собирая фракцию в интервале температур 69–70 °С.

Выход 2–2,5 г.

Лабораторная работа № 10. *p*-Иоданилин



Реактивы: анилин – 2,2 г; бикарбонат натрия – 3 г; иод – 5 г.

Посуда и оборудование: стакан на 50 мл; мешалка; круглодонная колба на 50 мл; водяной холодильник.

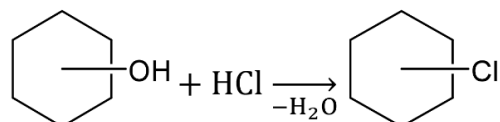
Методика синтеза и выделения

В стакан помещают анилин, бикарбонат натрия и 20 мл воды. Смесь охлаждают до 12–15 °С прибавлением небольшого количества льда. Затем пускают в ход мешалку и прибавляют к реакционной смеси истолченный в порошок иод порциями по 1–1,2 г через каждые 3–5 мин таким образом, чтобы все прибавление закончилось в течении получаса, после чего перемешивание продолжают еще 20–30 мин. За это время реакция заканчивается и окраска, обусловленная йодом, практически исчезает. Сырой *p*-иоданилин, выпавший в виде темной кристаллической массы, отфильтровывают и тщательно отжимают. Сырой продукт очищают, нагревая его в колбе с обратным холодильником с 15 мл петролейного эфира на водяной бане при температуре не выше 75–80 °С, иначе может произойти осмоление продукта. Смесь часто взбалтывают в течении 15 мин, и затем горячий раствор осторожно сливают с осадка в стакан при непрерывном перемешивании. Стакан охлаждают смесью льда с солью. *p*-Иоданилин выпадает в виде почти бесцветных игл, его отсасывают и сушат на воздухе. Фильтрат выливают обратно в колбу, смесь снова

нагревают и раствор сливают с осадка, охлаждают, выпавший п-иоданилин снова отсасывают и сушат.

Выход 3,3–3,7 г. Т. пл. 62–63 °С.

Лабораторная работа № 11. Хлорциклогексан



Реактивы: циклогексанол; концентрированная HCl; CaCl₂.

Посуда и оборудование: круглодонная колба; водяная баня; электроплитка; обратный холодильник; колба-приемник.

Синтез проводить в вытяжном шкафу!

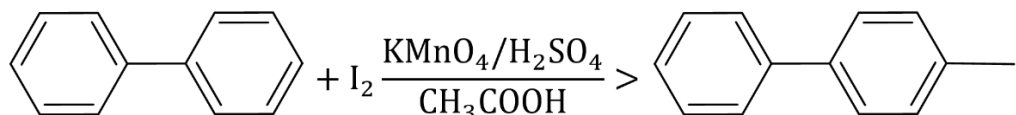
Методика синтеза и выделения

В круглодонной колбе растворяют 15 г циклогексанола в 23,5 мл концентрированной HCl. Раствор на холоде насыщают хлористым водородом и затем кипятят 2 ч в колбе с обратным холодильником. После кипячения верхний слой отделяют, несколько раз промывают водой, сушат над CaCl₂ и перегоняют.

Выход около 12 г (70% от теоретического). Т. кип. 141 °С; $n_D=1,4625$.

В качестве побочного продукта в небольшом количестве получается циклогексен. Т. кип. 80–82 °С; $n_D=1,4455$.

Лабораторная работа № 12. 4-Иоддифенил (Способ 1)



Реактивы: бифенил – 3,35 г; иод – 3,2 г; CH₃COOH ледяная – 25 мл; KMnO₄ – 2,6 г; H₂SO₄ ($\rho=1,84$ г/см³) – 1,8 мл.

Посуда и оборудование: трехгорловая колба на 100 мл, электромешалка, обратный холодильник, капельная воронка, водяная баня, воронка Бюхнера, фильтровальная бумага.

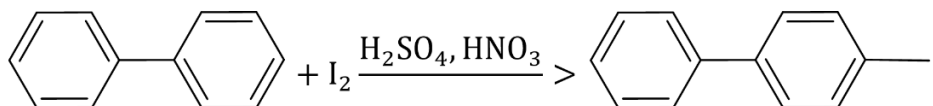
Работу проводить в вытяжном шкафу!

Методика синтеза и выделения

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 3,35 г бифенила, 3,2 г измельченного I₂, 2,6 г KMnO₄, 25 мл ледяной уксусной кислоты и постепенно прибавляют 1,8 мл конц. H₂SO₄. Реакционную смесь выдерживают на кипящей водяной бане при интенсивном перемешивании до полного исчезновения иода (примерно 2–2,5 ч). Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой от неорганических солей и перекристаллизовывают из этилового спирта, отделяя примеси на воронке для горячего фильтрования.

Выход 4,5 г (74% от теоретического). Т. пл. 112–113 °С.

Лабораторная работа № 13. 4-Иоддифенил (Способ 2)



Реактивы: дифенил, СН₃СООН ледяная, иод, HNO₃ (ρ=1,4 г/см³) и 5,5 мл H₂SO₄ (ρ=1,84 г/см³), р-р соды.

Посуда и оборудование: электроплитка; водяная баня; капельная воронка.

Методика синтеза и выделения

В колбу загружают 7,7 г дифенила, 30 мл ледяной уксусной кислоты и 6,35 г тонкоизмельченного йода, смесь нагревают до 35–36 °С на водяной бане (температура бани) и постепенно в течении 1 часа 10 минут при сильном механическом перемешивании добавляют из капельной воронки смесь из 1 мл HNO₃ (ρ=1,4 г/см³) и 5,5 мл H₂SO₄ (ρ=1,84 г/см³). Перемешивание продолжают 5 минут. Полученную реакционную массу разбавляют водой, осадок отфильтровывают, промывают водой, раствором соды (I₂+Na₂SO₃+H₂O=Na₂SO₃+HI) и снова водой. Проводят перекристаллизацию из спирта.

Выход 9 г (64% от теоретического). Т. пл. 112–113 °С.

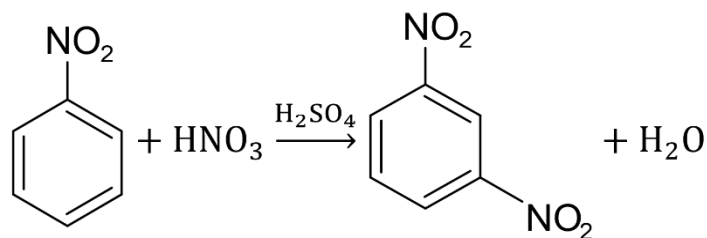
Вопросы для самоконтроля

1. Чем отличаются получения 4-иоддифенил способ 1 от способа 2?
2. Расскажите физико-химические свойства полученного вещества.
3. Какие посуды и оборудования использовали в лабораторной?

4. Напишите уравнение реакций бромирования (в присутствии катализатора) следующих соединений: а) толуола; б) этилбензола; в) м-ксилола; г) нитробензола; д) хлорбензола. Какие положения занимает атом брома по отношению к уже имеющимся в ядре заместителям? Назовите полученные соединения.
5. С помощью каких реагентов можно из бутилового спирта получить хлористый бутил? Укажите наиболее удобный метод получения.
6. Какие соединения получаются при действии бромоводорода на 1-бутен, 2-бутен, 1,3-бутадиен и изопрен?
7. Какой из изомерных ксилолов легче бромруется на холоде в присутствии катализатора?

ГЛАВА 3. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Лабораторная работа № 14. м-Динитробензол (Способ 1)



Реактивы: нитробензол – 4,1 мл (5 г); азотная кислота ($\rho=1,4 \text{ г/см}^3$) – 2,5 мл; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 17 мл; этиловый спирт – 50 мл.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 100 мл; стакан вместимостью 250 мл; холодильник воздушный; термометр; баня водяная.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

Методика синтеза и выделения

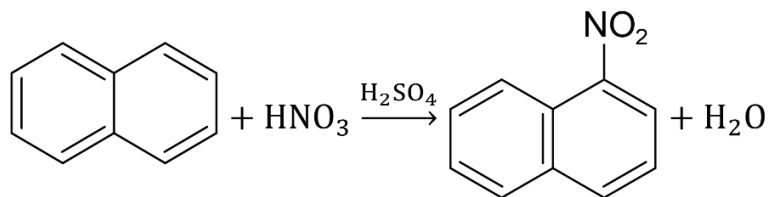
В круглодонную колбу наливают 17 мл концентрированной серной кислоты, затем постепенно, при взбалтывании 12,5 мл концентрированной азотной кислоты. К полученной смеси добавляют по каплям 4,1 мл нитробензола и закрывают колбу пробкой с воздушным холодильником. Содержимое колбы при частом перемешивании нагревают 1 ч на водяной бане. После этого делают пробу на окончание реакции, для чего в пробирку с холодной водой помещают с помощью стеклянной палочки несколько капель реакционной массы. Она должна застыть в кристаллы м-динитробензола без примесей маслянистого нитробензола. В случае наличия последнего смесь нагревают еще 10–15 мин.

Охлажденную реакционную смесь выливают при перемешивании в стакан с холодной водой, отфильтровывают затвердевший м-динитробензол и промывают водой. Сырой продукт помещают в стакан с 50 мл горячей воды и плавят. Эту операцию повторяют дважды. После охлаждения м-динитробензол отфильтровывают и отжимают в фильтровальной бумаге. Очищают м-динитробензол перекристаллизацией из этилового спирта (на 1 г продукта необходимо 7 мл спирта).

Выход 5–6 г (75–90% от теоретического). Т. пл. 89,5 °С.

м-Динитробензол – бесцветное кристаллическое вещество. Растворяется в бензоле, эфире, ацетоне, спирте (2,6 г в 100 мл при 20 °С), трудно – в воде (0,32 г в 100 мл при 100 °С).

Лабораторная работа № 15. α -Нитронафталин



Реактивы: нафталин – 5 г; азотная кислота ($\rho=1,4 \text{ г/см}^3$) – 3,9 г; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 5 мл; этиловый спирт.

Посуда и оборудование: фарфоровый стакан вместимостью 50 мл; термометр; мешалка.

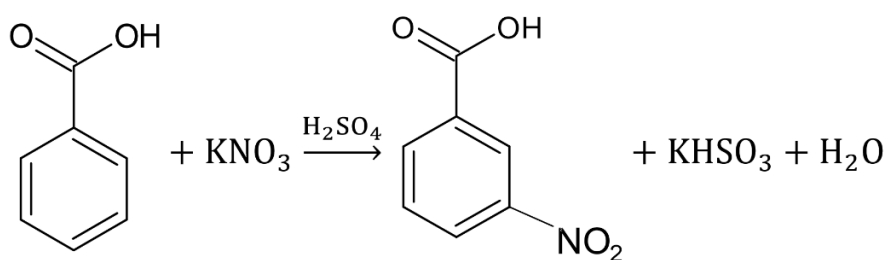
Методика синтеза и выделения

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой и термометром, смешивают 5 мл серной кислоты с 2,7 мл воды и приливают 3,9 г (2,8 мл) азотной кислоты. К нитрующей смеси, нагретой до 50°C (термометр в смеси), вносят 5,0 г хорошо измельченного нафталина. Перемешивание с помощью механической мешалки ведут в течение 1 ч при 50°C . Затем температуру повышают до 60°C и перемешивают еще 1 ч. После охлаждения реакционной массы полученный нитронафталин всплывает на поверхность кислоты в виде пористой лепешки. Продукт отделяют и промывают в фарфоровой чашке кипящей водой несколько раз. При этом с парами воды отгоняются остатки нафталина. Расплавленный нитронафталин выливают тонкой струей в холодную воду при сильном перемешивании. Застывший в виде мелких шариков продукт фильтруют и сушат на воздухе.

Выход 5,8 г (86 % от теоретического). Очистку α -нитронафталина производят перекристаллизацией из этилового спирта.

α -Нитронафталин – желтый кристаллический продукт с Т. пл. $59\text{--}60^\circ\text{C}$. Растворяется в этаноле, эфире, хлороформе, ацетоне.

Лабораторная работа № 16. м-Нитробензойная кислота



Реактивы: бензойная кислота – 5 г; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 13 мл; нитрат калия – 10 г; гидроксид бария – 17,5 г.

Посуда и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 50 мл; мешалка; термометр; воронка для горячего фильтрования; установка для перегонки с водяным паром.

Методика синтеза и выделения

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, вносят 13 мл серной кислоты и нагревают на водяной бане до 70 °С. Баню удаляют и при постоянном перемешивании постепенно прибавляют смесь 5 г бензойной кислоты и 10 г нитрата калия, следя за температурой, которая не должна превышать 80 °С. Затем содержимое колбы нагревают на водяной бане при 85–90 °С до тех пор, пока на поверхности реакционной массы не образуется масляный слой м-нитробензойной кислоты. После охлаждения реакционную массу выливают в холодную воду, выпавшую в осадок м-нитробензойную кислоту отфильтровывают, промывают сначала холодной водой, а потом несколько раз горячей.

Осадок переносят в колбу для перегонки с водяным паром и отгоняют непрореагировавшую бензойную кислоту.

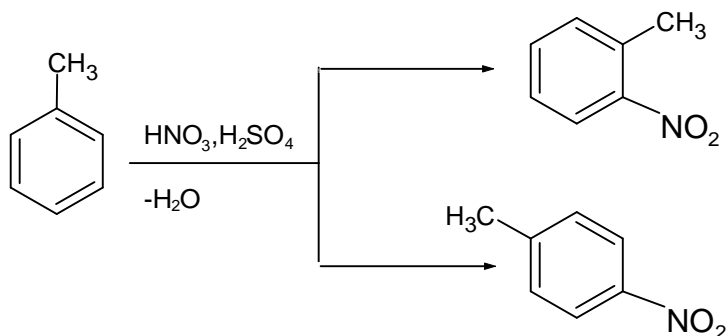
м-Нитробензойную кислоту очищают в виде бариевой соли. Для этого сырую кислоту растворяют в 20-кратном по массе количестве воды и обрабатывают горячим раствором гидроксида бария до слабощелочной реакции. Затем добавляют 200 мл воды и смесь кипятят до полного растворения осадка. Раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования, фильтрат охлаждают и продукт отфильтровывают.

Для получения свободной кислоты бариевую соль кипятят с 10%-ной соляной кислотой. После охлаждения выпавшую м-нитробензойную кислоту отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из воды.

Выход 3,8 г (56% от теоретического).

м-нитробензойная кислота – белый кристаллический порошок с Т. пл. 140–141 °С. Растворяется в этиловом спирте, эфире, трудно растворима в бензоле и в холодной воде (0,31 г в 100 мл).

Лабораторная работа № 17. о- и п-Нитротолуолы



Реактивы: толуол – 25 г (29 мл); азотная кислота ($\rho=1,4 \text{ г/см}^3$) – 24,3 мл; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 25 мл.

Посуда и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 мл; капельная воронка; термометр; делительная воронка; холодильник воздушный; мешалка.

Методика синтеза и выделения

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой, готовят нитрующую смесь, приливая порциями к 24,3 мл (34 г) азотной кислоты 25 мл серной кислоты и следя, чтобы температура не превышала 60°C . При этой температуре добавляют по каплям 25 г (29 мл) толуола. Затем смесь перемешивают еще 30 мин, охлаждают до комнатной температуры и переносят содержимое колбы в делительную воронку. Нижний кислотный слой отделяют, а верхний, масляный слой несколько раз промывают водой и сушат прокаленным хлоридом кальция. Масло отделяют от хлорида кальция и в стаканчике или колбе охлаждают льдом.

Через некоторое время выпавшие кристаллы *p*-нитротолуола отфильтровывают от масла.

Выход 23 г (60% от теоретического).

p-Нитротолуол – бледно-желтое кристаллическое вещество с Т. пл. $51\text{--}54^\circ\text{C}$, Т. кип. 238°C , $\rho=1,2860$; легко растворяется в этиловом спирте, эфире, ацетоне, бензоле, трудно – в воде (0,04 г в 100 мл при 30°C). Для полной очистки его перегоняют, собирая фракцию $232\text{--}236^\circ\text{C}$.

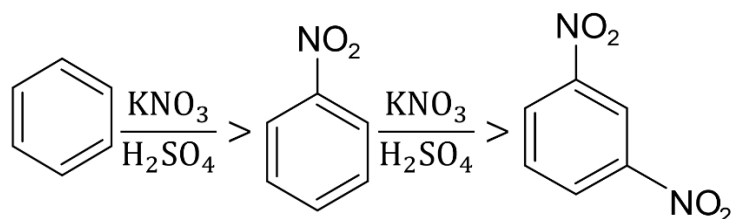
Маслянистый маточник перегоняют из того же прибора, собирая фракцию с Т. кип. $216\text{--}222^\circ\text{C}$. Полученная желтая жидкость состоит в основном из *o*-нитротолуола.

Выход 16,7 г (35% от теоретического).

Т. пл. $-9,5^\circ\text{C}$ (α -форма), $-3,8^\circ\text{C}$ (β -форма). Т. кип. $219\text{--}219,5^\circ\text{C}$ (α -форма), $222\text{--}223^\circ\text{C}$ (β -форма).

o-Нитротолуол – очень хорошо растворим в большинстве органических растворителей (этаноле, эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе), трудно – в воде (0,06 г в 100 мл при 30°C).

Лабораторная работа № 18. *m*-Динитробензол (Способ 2)



Реактивы: серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 8,82 г; азотнокислый калий – 6,06 г; бензол – 0,78 г.

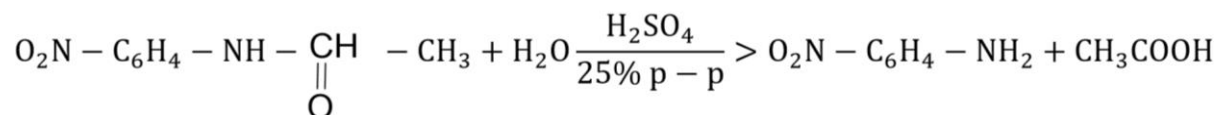
Посуда и оборудование: длинная пробирка из термостойкого стекла; стакан на 50 мл; микроотсос.

Методика синтеза и выделения

Пробирку со смесью азотнокислого калия и бензола помещают в кипящую водяную баню, а затем к смеси добавляют серную кислоту. По окончании бурного выделения окислов азота содержимое пробирки нагревают в течении 5–7 мин на кипящей водяной бане, после чего быстро выливают содержимое пробирки в стакан с 40 мл воды. Кристаллы м-динитробензола отсасывают на микроотсосе и промывают холодной водой. Перекристаллизовывают м-динитробензол из спирта.

Выход 0,85 г (50% от теоретического). Т. пл. 89 °С.

Лабораторная работа № 19. п-Нитроанилин



Реактивы: п-нитроацетанилид – 15 г; едкий натр (10%); серная кислота (25%) – 70 мл.

Посуда и оборудование: круглодонная колба на 250 мл; стакан на 500 мл; холодильник Либиха; воронка Бюхнера.

Методика синтеза и выделения

В круглодонную колбу емкостью на 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 15 г п-нитроацетанилида (предварительно перекристаллизованного из спирта), 70 мл 25%-ного раствора серной кислоты и нагревают на песчаной бане или на сетке до полного растворения. Раствор приобретает оранжевую окраску.

Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и выделяют свободное основание, подщелачивая раствор 10%-ным едким натром до щелочной реакции (проба по фенолфталеину). Выпавший обильный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо промывают холодной водой, перекристаллизовывают из кипящей воды и сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 60 °С.

Выход 11–12 г.

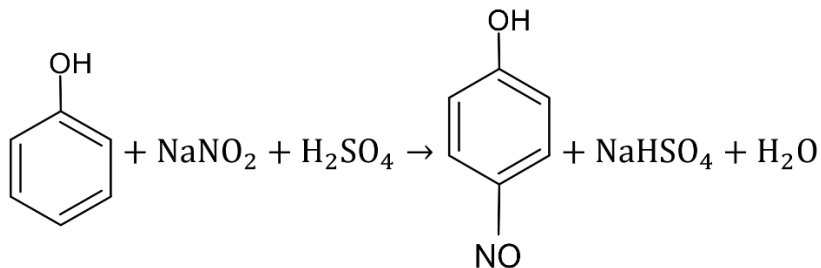
п-Нитроанилин – желтые иглы. Т. пл. 147–148 °С, растворим в спирте, эфире и бензоле. Легко сублимируется.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите уравнение реакции получения: а) м-динитробензол (способ 1); б) м-динитробензол (способ 2); в) α -нитронафталин; г) м-нитробензойная кислота; д) о- и п-нитротолуолы; е) п-нитроанилин.
2. Чем отличается получение м-динитробензола способ 1 от способа 2?
3. Какие реактивы нужны для проведения синтеза?
4. Какие посуды и оборудование использовали при проведении синтеза?
5. В чем особенность методики синтеза?
6. По каким физико-химическим показателям можно понять, что синтез проведен успешно?

ГЛАВА 4. НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ

Лабораторная работа № 20. *p*-Нитрозофенол



Реактивы: фенол – 5 г; нитрит натрия – 4,6 г; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 3,5 г; лед – 60 г.

Посуда и оборудование: стакан фарфоровый вместимостью 200 мл; капельная воронка; термометр; мешалка; баня.

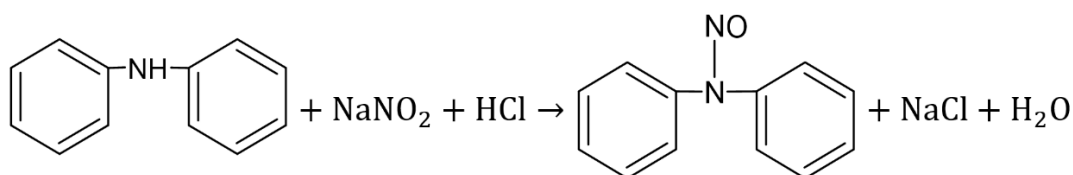
Методика синтеза и выделения

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 45 мл воды, растворяют в ней 4,6 г нитрита натрия и прибавляют 5 г фенола, расплавленного в 15 мл воды. В эту смесь вводят 60 г измельченного льда и из капельной воронки в течение 1 ч по каплям прибавляют холодный раствор серной кислоты, полученный отдельным смешением 2 мл концентрированной кислоты с 7 мл воды. Прибавление ведут при энергичном перемешивании и наружном охлаждении реакционной массы льдом с солью, чтобы температура во время реакции была около 0°C . При этой температуре содержимое перемешивают еще в течение 2 ч, после чего *p*-нитрозофенол отфильтровывают, промывают холодной водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге и высушивают при $50\text{--}60^\circ\text{C}$.

Выход 5,2 г (80% от теоретического).

p-Нитрозофенол – бесцветные кристаллы с Т. пл. 133°C . Легко растворяется в эфире, ацетоне, этаноле, трудно – в холодной воде, лучше – в горячей.

Лабораторная работа № 21. *p*-Нитрозодифениламин



Реактивы: дифениламин – 5 г; этиловый спирт – 25 мл; соляная кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$) – 4,76 г; нитрит натрия – 2,5 г.

Посуда и оборудование: стакан фарфоровый вместимостью 50 мл; баня со льдом; термометр; мешалка; колба Бунзена и воронка Бюхнера.

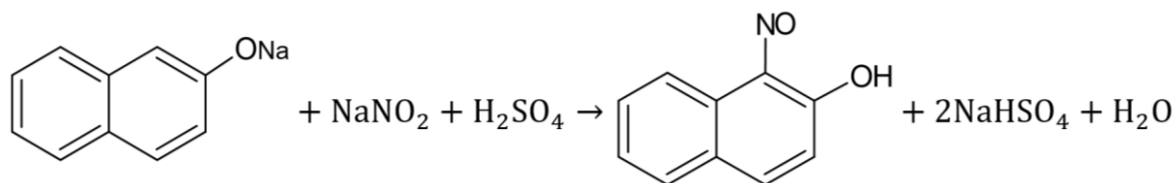
Методика синтеза и выделения

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой и термометром, растворяют 5 г дифениламина в 25 мл этилового спирта. Содержимое охлаждают до 0°C и быстро при перемешивании приливают 4,76 г (4 мл) концентрированной соляной кислоты, а затем раствор 2,5 г нитрита натрия в 3–4 мл воды. Выпавший в осадок *n*-нитрозодифениламин отфильтровывают, хорошо отжимают и влажным перекристаллизовывают из спирта, растворяя полученный продукт в минимальном количестве этанола при кипении. После охлаждения из фильтрата выделяются желто-зеленые кристаллы.

Выход 4,6 г (78% от теоретического). Т. пл. 66–67 °С.

n-Нитрозодифениламин – легко растворяется в горячем спирте, бензоле, трудно растворим в воде.

Лабораторная работа № 22. 1-Нитрознафтол-2



Реактивы: 2-нафтол – 5 г; нитрит натрия – 24,4 г; серная кислота, 20%-ная – 225 г (197 мл); гидроксид натрия, 10%-ный раствор – 138 г (124 мл); лед.

Посуда и оборудование: стакан фарфоровый вместимостью 1000 мл; капельная воронка; термометр; мешалка; баня.

Методика синтеза и выделения

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой, термометром и капельной воронкой, при размешивании и нагревании на водяной бане до температуры не выше 60°C растворяют 5 г 2-нафтола в 138 г (124 мл) 10%-ного раствора гидроксида натрия. Раствор должен быть прозрачным и показывать слабощелочную реакцию по индикаторной бумаге. Смесь льда с солью температуру раствора снижают до 0°C , прибавляют 400 мл воды и 24,4 г нитрита натрия.

После этого из капельной воронки, конец которой погружен в жидкость, в течение 1 ч по каплям прибавляют 225 г (197 мл) 20%-ной серной кислоты, охлажденной до 5 °С. Во время прибавления кислоты необходимо тщательное перемешивание, температура не должна превышать 3 °С. После прибавления кислоты реакционную массу при перемешивании и температуре 0–5 °С выдерживают 1,5 ч. В этих условиях образуется мелкозернистый светло-желтый 1-нитрозофтаол-2. Его отфильтровывают, промывают холодной водой и отжимают. Сушат при температуре 70–80 °С.

Выход 5,5 г (91,5% от теоретического). Т. пл. 108–110 °С.

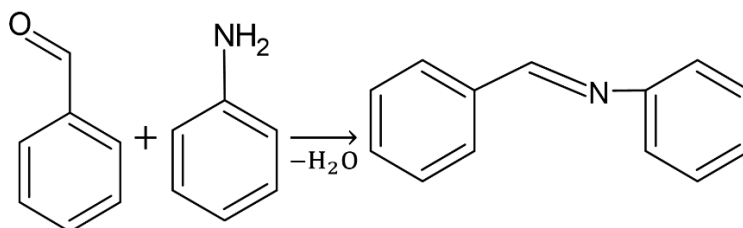
1-Нитрозофтаол-2 – хорошо растворяется в этаноле, бензоле, эфире, ледяной уксусной кислоте, водных растворах щелочей, мало растворим в воде (0,1 г в 100 мл при 20 °С).

Вопросы для самоконтроля

1. Как отличить нитросоединение от нитрозосоединения?
2. Напишите уравнение реакции получения: а) п-нитрозофенол; б) п-нитрозодифениламин; в) 1-нитрозофтаол-2.
3. Какие реактивы нужны для проведения синтеза?
4. Какие посуды и оборудование использовали при проведении синтеза?
5. В чем особенность методика синтеза?
6. По каким физико-химическим показателям можно понять, что синтез проведен успешно?

ГЛАВА 5. АМИНЫ

Лабораторная работа № 23. Бензальанилин



Реактивы: бензальдегид (свежеперегнаный) – 10,5 г (10 мл); анилин (свежеперегнаный) – 9,3 г (9,2 мл); этиловый спирт 95%-ный – 25 мл; этиловый спирт 85%-ный.

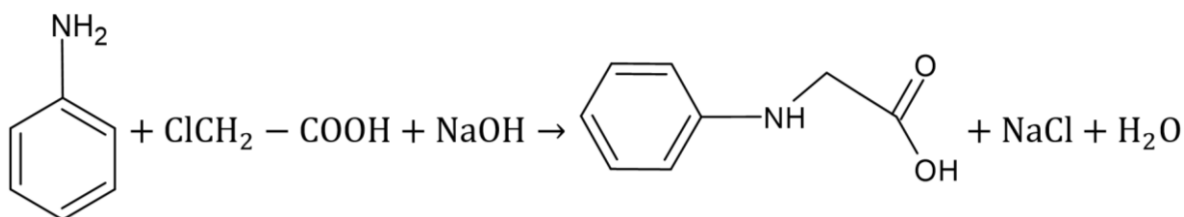
Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 100 мл; стакан вместимостью 100 мл; мешалка; колбы конические вместимостью 250 мл – 2 шт.

Методика синтеза и выделения

В круглодонную колбу вместимостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, наливают 10 мл бензойного альдегида, а затем при энергичном перемешивании прибавляют 9,2 мл анилина. Через несколько секунд начинается реакция, протекающая с выделением теплоты. Реакционной массе дают отстояться в течение 15 мин и при хорошем перемешивании выливают в стакан с 25 мл 95%-ного этилового спирта. Раствор оставляют на 10 мин при комнатной температуре, после чего в течение 30 мин охлаждают ледяной водой. Полученную кристаллическую массу отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Бензальанилин перекристаллизовывают из 85%-ного спирта.

Выход 15 г (83% от теоретического).

Лабораторная работа № 24. Фенилглицин



Реактивы: хлоруксусная кислота; едкий натрий; анилин.

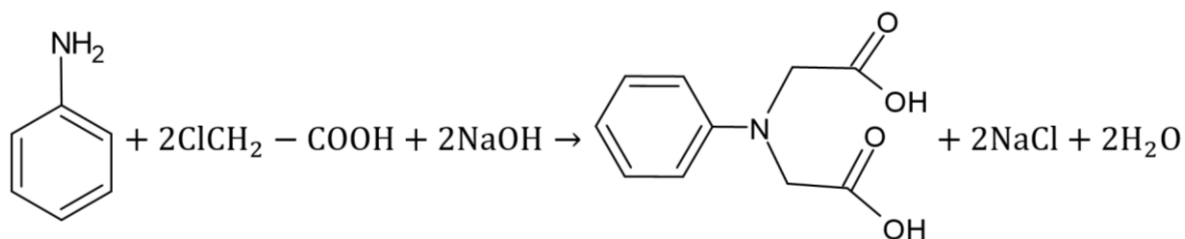
Посуда и оборудование: круглодонная колба; электроплитка; обратный холодильник; воронка Бюхнера.

Методика синтеза и выделения

Смесь 9,3 г хлоруксусной кислоты, 60 мл воды, 4 г едкого натра и 9,5 г анилина кипятят в круглодонной колбе с обратным холодильником. Через несколько минут образуется светло-желтый раствор, который при охлаждении застывает в сплошную массу светло-желтых кристаллов фенилглицина. Осадок охлаждают льдом, отсасывают на воронке Бюхнера и промывают ледяной водой.

Выход 13 г (84% от теоретического). Т. пл. 126–127 °С.

Лабораторная работа № 25. Анилиндиуксусная кислота



Реактивы: анилин, хлоруксусная кислота, р-р NaOH, уголь активированный, конц. HCl.

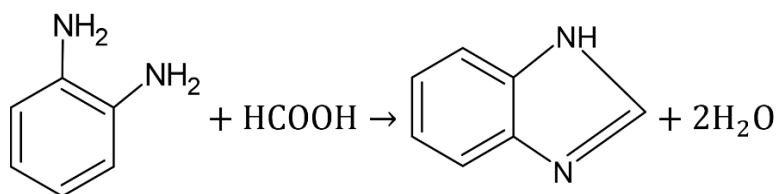
Посуда и оборудование: круглодонная колба; мешалка; обратный холодильник; капельная воронка; водяная баня; электроплитка.

Методика синтеза и выделения

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 60 г свежеперегнанного анилина и раствор 183 г хлоруксусной кислоты в 800 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане до температуры воды 80–90 °С, поддерживая рН в пределах 10–12 прибавлением 20%-ного раствора NaOH. После того как рН перестанет понижаться (обычно после прибавления ≈700 мл NaOH), реакцию смесь нагревают еще 2–3 ч. Затем горячий раствор обрабатывают активированным углем, фильтруют и подкисляют концентрированной соляной кислотой до рН=2–1. Смесь охлаждают, выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают ледяной водой до отрицательной реакции на хлоридионы и высушивают при 70–75 °С.

Выход анилиндиуксусной кислоты 105–115 г (85–90% от теоретического).

Лабораторная работа № 26. Бензимидазол



Реактивы: о-фенилендиамин; муравьиная кислота; 10%-ный р-р NaOH.

Посуда и оборудование: круглодонная колба; водяная баня; воронка Бюхнера.

Методика синтеза и выделения

В круглодонную колбу емкостью 50 мл помещают 5,4 г о-фенилендиамина и добавляют 3,2 мл 90%-ного раствора муравьиной кислоты (муравьиную кислоту можно брать и с меньшей концентрацией, вплоть до 40%). Смесь нагревают на водяной бане в течение 2 ч при 100 °С. По охлаждении к смеси при перемешивании медленно приливают 10%-ный раствор NaOH до слабощелочной реакции по лакмусу. Сырой выпавший бензимидазол отсасывают (колбу споласкивают ледяной водой) на воронке Бюхнера, промывают 5 мл холодной воды и перекристаллизовывают из 75 мл кипящей воды в стакане на 150 мл. Продукт может быть окрашен. Т. пл. 170–172 °С.

Выход 4,9–5,05 г (83–85% от теоретического).

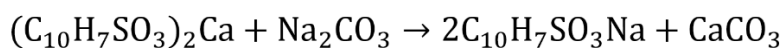
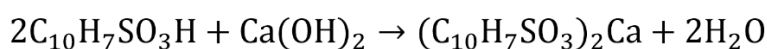
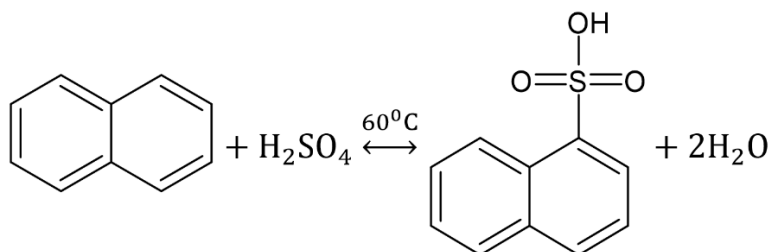
Вопросы для самоконтроля

1. Напишите уравнение реакций получения: а) бензальанилин; б) фенилглицин; в) анилиндиуксусная кислота; г) бензимидазол.
2. Какие реактивы нужны для проведения синтеза?
3. Какие посуды и оборудование использовали при проведении синтеза?
4. В чем особенность методики синтеза?
5. По каким физико-химическим показателям можно понять, что синтез проведен успешно?

ГЛАВА 6. СУЛЬФОКИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Лабораторная работа № 27.

α -Нафталинсульфокислота (Натриева соль)



Реактивы: нафталин – 5 г; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 58,6 г (32 мл); гидроксид кальция – 7 г; карбонат натрия, 10%-ный раствор; лед.

Посуда и оборудование: колба трехгорлая вместимостью 100 мл; стакан вместимостью 150–200 мл; термометр; чашка фарфоровая; баня водяная.

Методика синтеза и выделения

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 32 мл концентрированной серной кислоты, которую охлаждают до 0°C . В охлажденную кислоту вносят порциями 5 г измельченного нафталина. При температуре около 0°C смесь перемешивают в колбе 2–3 ч, затем ледяную баню заменяют водяной и нагревают содержимое колбы до 60°C . При этой температуре смесь выдерживают 30 мин, после чего отбирают пробу в пробирку с водой. Если нафталин не выпадает и раствор в пробирке прозрачен, реакционную массу выливают в 50 мл холодной воды, нейтрализуют 7 г гидроксида кальция до исчезновения кислой реакции по индикаторной бумаге и отделяют фильтрованием осадок сульфата кальция, который промывают небольшим количеством воды, присоединяя промывные воды к оставшему фильтрату.

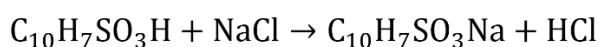
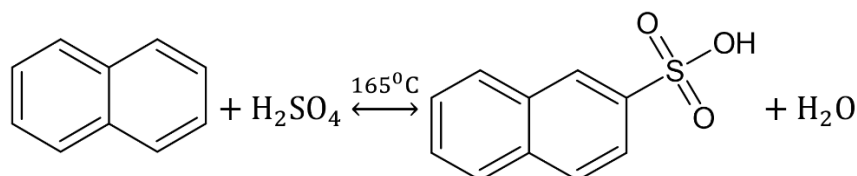
Последний представляет собой раствор кальциевой соли α -нафталинсульфокислоты. Его обрабатывают 10%-ным раствором карбоната натрия до слабощелочной реакции и переводят таким образом кальциевую соль в натриевую.

Осадок карбоната кальция отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды и отбрасывают. Фильтрат, содержащий натриевую соль α -нафталинсульфокислоты, выпаривают в фарфоровой чашке досуха на водяной бане.

Выход 8,5 г (95% от теоретического).

Натриевая соль α -нафталинсульфонокислоты – хорошо растворима в воде, ограниченно – в этиловом спирте, не плавится.

Лабораторная работа № 28.
 β -Нафталинсульфонокислота (Натриева соль)



Реактивы: нафталин – 5 г; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 6 г (3,3 мл); хлорид натрия – 8,5 г.

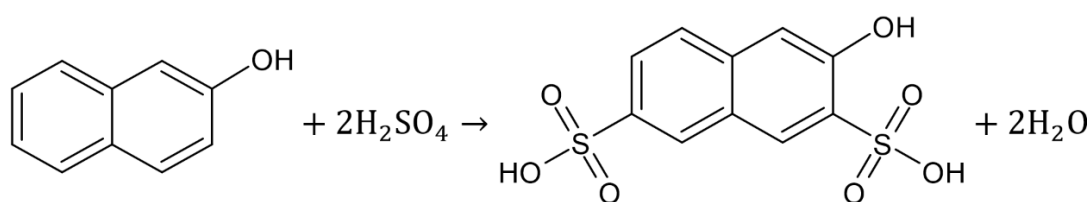
Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 50 мл; термометр; стакан вместимостью 100 мл.

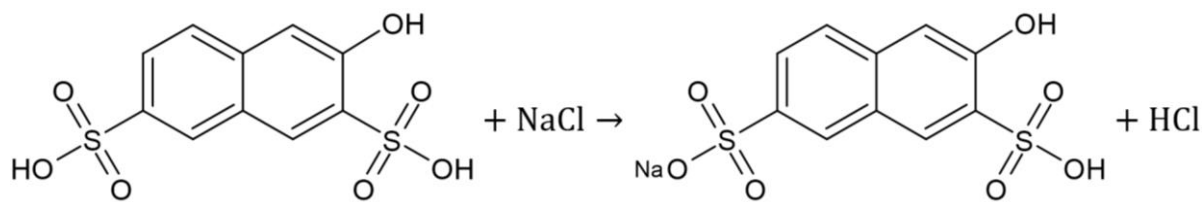
Методика синтеза и выделения

В круглодонную колбу загружают 3,3 мл концентрированной серной кислоты и постепенно при встряхивании вносят 5 г измельченного нафталина. Колбу закрывают пробкой с боковой прорезью и термометром, опущенным в реакционную смесь, которую нагревают на песчаной бане при 160–170 °С в течение 4 ч. После окончания реакции немного охлажденную смесь выливают в стакан с 40 мл холодной воды. Раствор отделяют фильтрованием от непрореагировавшего нафталина и высаливают из него β -нафталинсульфонокислоту в виде ее труднорастворимой натриевой соли, добавляя к раствору 8,5 г хлорида натрия. Через 2 ч осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают в сушильном шкафу при 100 °С.

Выход 8 г (90% от теоретического).

Лабораторная работа № 29. 2-Нафтол-3,6-дисульфонокислота (Мононатриева кислота)





Реактивы: 2-нафтол – 7,2 г; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 30 г (16 мл); хлорид натрия, 20%-ный раствор.

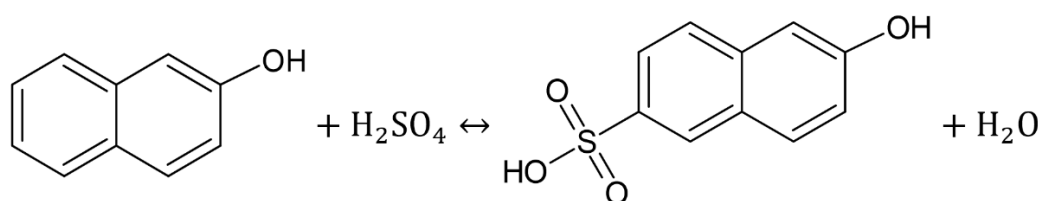
Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 50 мл; стакан фарфоровый вместимостью 150 мл; трубка стеклянная.

Методика синтеза и выделения

В круглодонную колбу помещают 16 мл концентрированной серной кислоты, нагревают ее на масляной бане до $125 \text{ }^\circ\text{C}$ и, поддерживая эту температуру, медленно вносят 7,2 г мелко истолченного 2-нафтола. Колбу закрывают пробкой, снабженной широкой стеклянной трубкой, играющей роль обратного воздушного холодильника, и нагревают 4 ч на масляной бане при $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Дают реакционной смеси остыть и выливают в 100 мл охлажденной льдом воды. При перемешивании прибавляют к раствору 30 г хлорида натрия. В осадок выпадает кислая натриевая соль 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты. Через 4–6 ч осадок отсасывают, промывают раствором хлорида натрия и сушат при $100\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$. Продукт может быть перекристаллизован из воды.

Выход 8,5 г (52% от теоретического).

Лабораторная работа № 30. 2-Нафтол-6-сульфокислота



Реактивы: 2-нафтол – 7,2 г; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 15 г (8,1 мл); хлорид натрия – 15–18 г.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 100 мл; стакан фарфоровый вместимостью 250 мл; мешалка механическая; баня масляная.

Методика синтеза и выделения

В круглодонной колбе нагревают 8,1 мл концентрированной серной кислоты до $30\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$ и при энергичном перемешивании вносят 7,2 г хорошо

измельченного 2-нафтола. Реакционную смесь выдерживают 3–4 ч при 100 °С на масляной бане и выливают в 100 мл холодной воды. Раствор отделяют фильтрованием от непрореагировавшего 2-нафтола и высаливают из фильтрата хорошо измельченным хлоридом натрия 2-нафтол-6-сульфо кислоту в виде ее натриевой соли. Осадок через 1–2 ч отсасывают и высушивают при 100–110 °С.

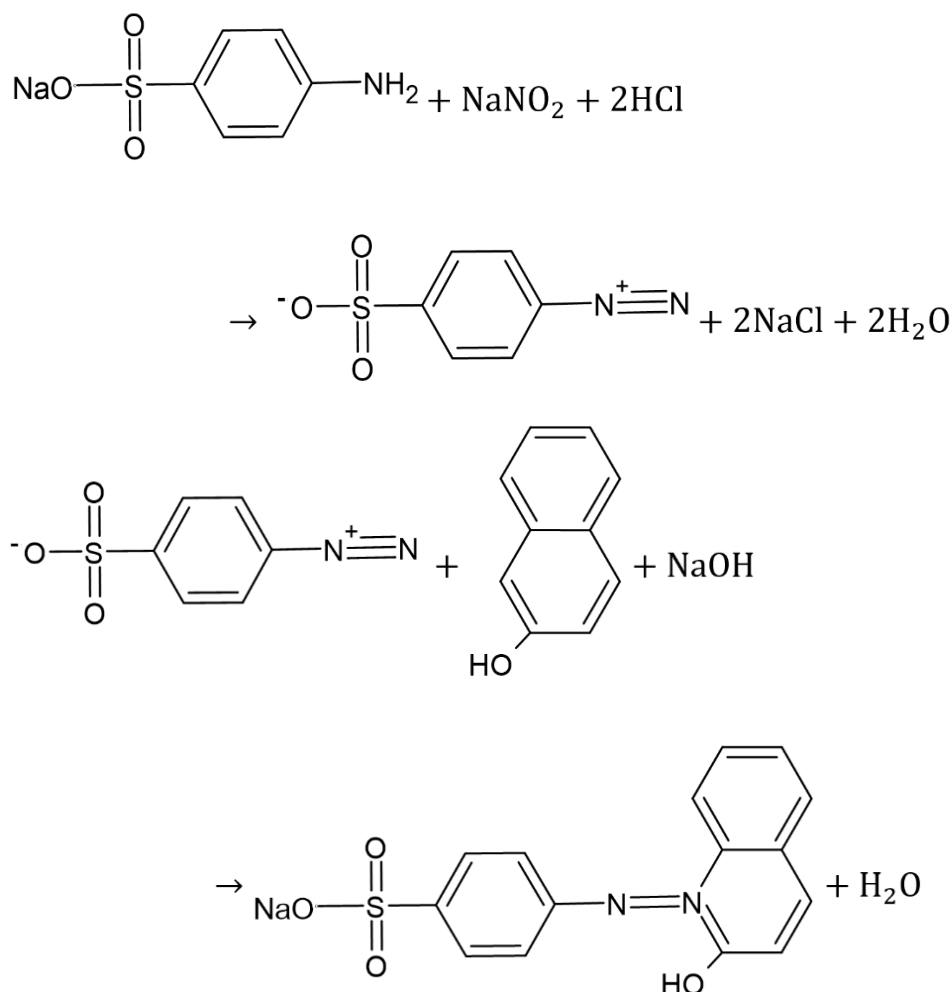
Выход 7 г (60% от теоретического).

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите реакцию нитрирования нафталина. При какой температуре проводится реакция, почему?
2. Проведите сульфирование бензола: а) серной кислотой; б) оксидом серы (VI); в) эквимолярным количеством хлорсульфоновой кислоты; г) избытком хлорсульфоновой кислоты. Какие побочные продукты образуются при этом?
3. Расположите приведенные ниже соединения в порядке уменьшения их активности по отношению к сульфорирующему агенту (SO_3H^+): толуол, этилбензол, бромбензол, нитробензол, анизол, нафталин. Какие продукты реакции образуются в результате моносulfирования?
4. Какие моносulfокислоты могут быть получены при сульфировании анилина, N, N-диметиланилина, хлорбензола, бензальдегида?
5. Какой параметр реакции сульфирования необходимо изменять, чтобы преимущественно получать: а) α - или β -нафталинсульфо кислоту; б) α - или β -антрахинонсульфо кислоту? Каким образом можно осуществлять взаимные превращения изомерных моносulfокислот нафталина?
6. Сульфирование ведется моногидратом. В лаборатории имеется серная кислота плотностью 1,824 г/см³ и 20%-ный олеум. Рассчитайте, сколько серной кислоты и олеума требуется для получения 30 г бензолсульфо кислоты, если π -сульфирование бензола 66,4.

ГЛАВА 7. ДИАЗСОЕДИНЕНИЯ

Лабораторная работа № 31. β -Нафтоловый оранжевый



Реактивы: сульфаниловая кислота – 2,5 г; нитрит натрия – 1 г; β -нафтол – 2 г; гидроксид натрия, 2 н. раствор; соляная кислота, 4 н.; хлорид натрия – 12 г.

Посуда и оборудование: стаканы вместимостью 100 мл – 2 шт.; термометр.

Методика синтеза и выделения

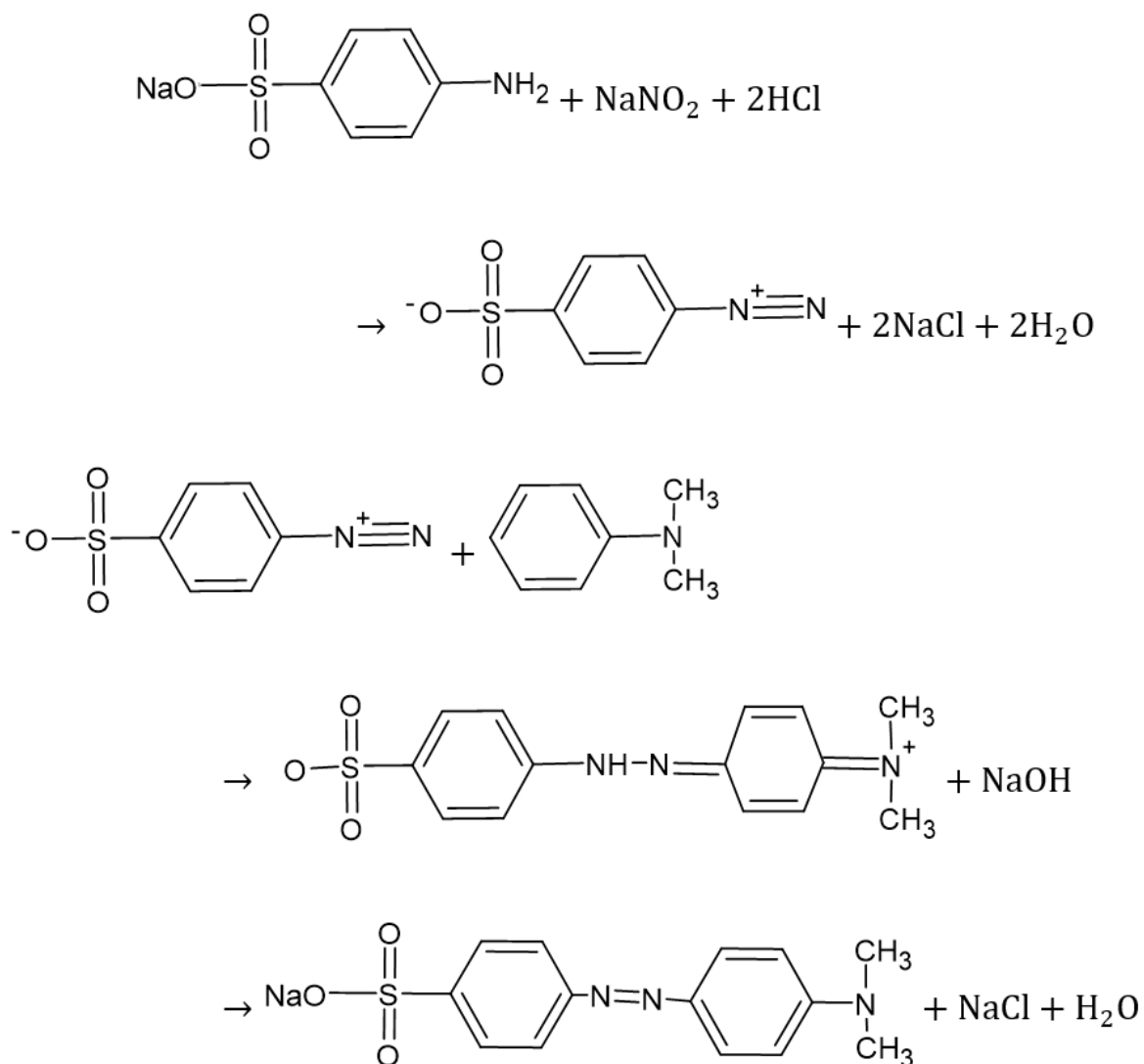
В стакане растворяют 2,5 г сульфаниловой кислоты в 65 мл 2 н. раствора гидроксида натрия и к полученному раствору соли прибавляют раствор 1 г нитрита натрия в 12 мл воды. Затем реакционную смесь охлаждают до 10 °С и при перемешивании постепенно вносят в стакан 4 н. раствор соляной кислоты до прекращения образования осадка. Полученную взвесь п-дiazобензолсульфонокислоты при комнатной температуре быстро, при перемешивании, приливают к щелочному раствору β -нафтола (2 г в 25 мл 2 н. гидроксида натрия).

Через несколько минут начинается кристаллизация оранжево-желтых листочков красителя (натриевой соли). Для уменьшения растворимости красителя прибавляют 12 г хлорида натрия. Смесь охлаждают и фильтруют. Продукт реакции на фильтре промывают холодной водой.

Выход 4 г (79% от теоретического).

β-Нафтоловый оранжевый [кислотный оранжевый, *p*-(2-гидрокси-1-нафтилазо) бензолсульфокислый натрий] – кристаллическое вещество ярко-оранжевого цвета. Хорошо растворяется в воде.

Лабораторная работа № 32. Метилловый оранжевый



Реакции: сульфаниловая кислота – 2,5 г; диметиланилин (свежеперегнаный) – 2,5 г; нитрит натрия – 1 г; соляная кислота, 1 н.; соляная кислота, 2 н.; гидроксид натрия, 2 н. раствор.

Посуда и оборудование: стаканы вместимостью 50 мл – 2 шт.; баня со льдом; термометр.

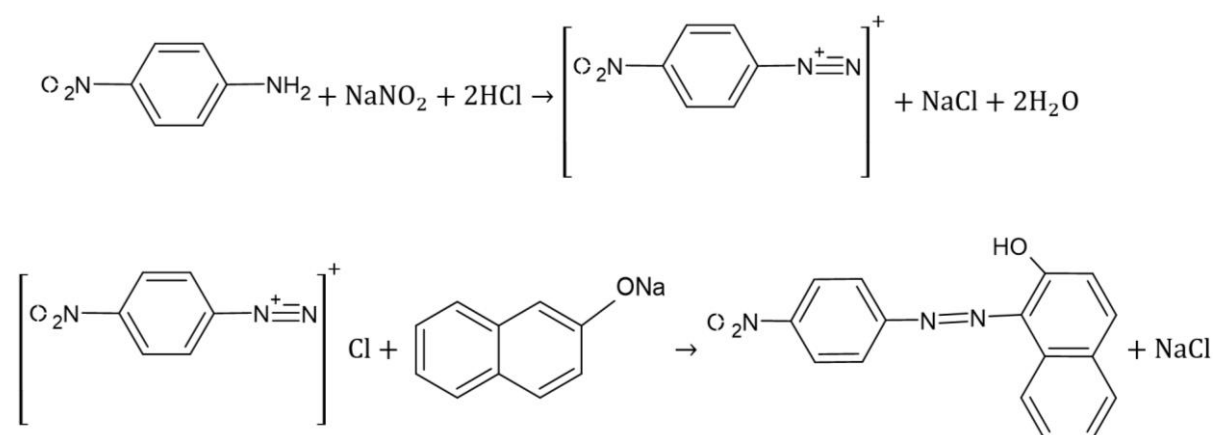
Методика синтеза и выделения

В небольшом стакане растворяют 2,5 г диметиланилина в 25 мл 1 н. соляной кислоты и охлаждают до 0–5 °С (раствор № 1). В другом стакане растворяют 2,5 г сульфаниловой кислоты в 6 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. К нему прибавляют 1 г нитрита натрия, растворенного в 12 мл воды. Полученную смесь охлаждают льдом и к ней приливают при перемешивании 6 мл 2 н. соляной кислоты (раствор № 2). Затем к раствору № 1 приливают раствор № 2 и добавляют 2 н. раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. Натриевая соль красителя выделяется в виде оранжево-желтых листочков. После 1,5–2 ч стояния краситель отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды.

Выход 4 г (95% от теоретического).

*Метилловый оранжевый [гелиантин, 1-(*n*-диметиламино)фенилазо-4-бензолсульфонокислый натрий]* – кристаллическое вещество оранжевого цвета. Хорошо растворим в воде, в спирте нерастворим. Является кислотно-основным индикатором: в щелочной среде имеет желтую окраску, в нейтральной – оранжевую, а в кислой – красную.

Лабораторная работа № 33. *p*-Нитроанилиновый красный



Реактивы: *p*-нитроанилин – 1 г; нитрит натрия – 0,6 г; β-нафтол – 1 г; ацетат натрия – 2 г; соляная кислота, 6 н.; гидроксид натрия, 8 н. раствор; хлорид натрия, 20%-ный раствор.

Посуда и оборудование: стаканы вместимостью 100 мл – 2 шт.; термометр; баня со льдом; колба Бунзена; воронка Бюхнера.

Методика синтеза и выделения

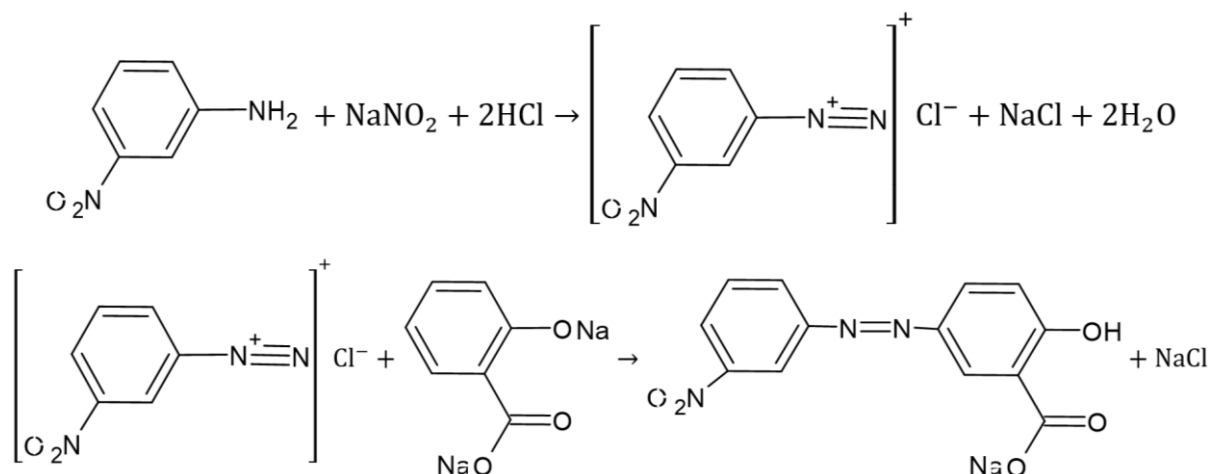
В стакане растворяют 1 г п-нитроанилина в 9 мл горячей воды, содержащей 1,5 мл 6 н. раствора соляной кислоты. Смесь охлаждают и добавляют еще 1,5 мл 6 н. раствора соляной кислоты и 5 мл воды. К полученному раствору соли (гидрохлорида п-нитроанилина) при 0 °С добавляют по каплям раствор 0,6 г нитрита натрия в 4 мл воды. Если при этом выпадает осадок, то добавляют еще немного 6 н. соляной кислоты до его полного растворения. Окончание реакции устанавливают по иодкрахмальной бумаге. Реакционную смесь выдерживают в течение 30 мин и добавляют раствор 2 г ацетата натрия в 7 мл воды.

В другом стакане растворяют 1 г β-нафтола в 4 мл 8 н. раствора гидроксида натрия. Затем добавляют 50 мл горячей воды, полученную смесь охлаждают и при перемешивании вносят в приготовленный ранее раствор соли арилдиазония. Через 30 мин выпавший осадок отфильтровывают, промывают 20%-ным раствором хлорида натрия, затем холодной водой и сушат на воздухе.

Выход 2 г (98% от теоретического).

п-Нитроанилиновый красный [натриевая соль 1-(п-нитрофенилазо)-2-гидроксинафталина] – красное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

Лабораторная работа № 34. Ализариновый желтый



Реактивы: м-нитроанилин – 2,5 г; соляная кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$) – 10,1 г (8,5 мл); нитрит натрия – 1,5 г; салициловая кислота – 2,5 г; карбонат натрия – 7,5 г; хлорид натрия, 10%-ный раствор.

Посуда и оборудование: стакан вместимостью 100 мл; стакан фарфоровый вместимостью 200 мл; воронка капельная; мешалка; термометр; баня ледяная.

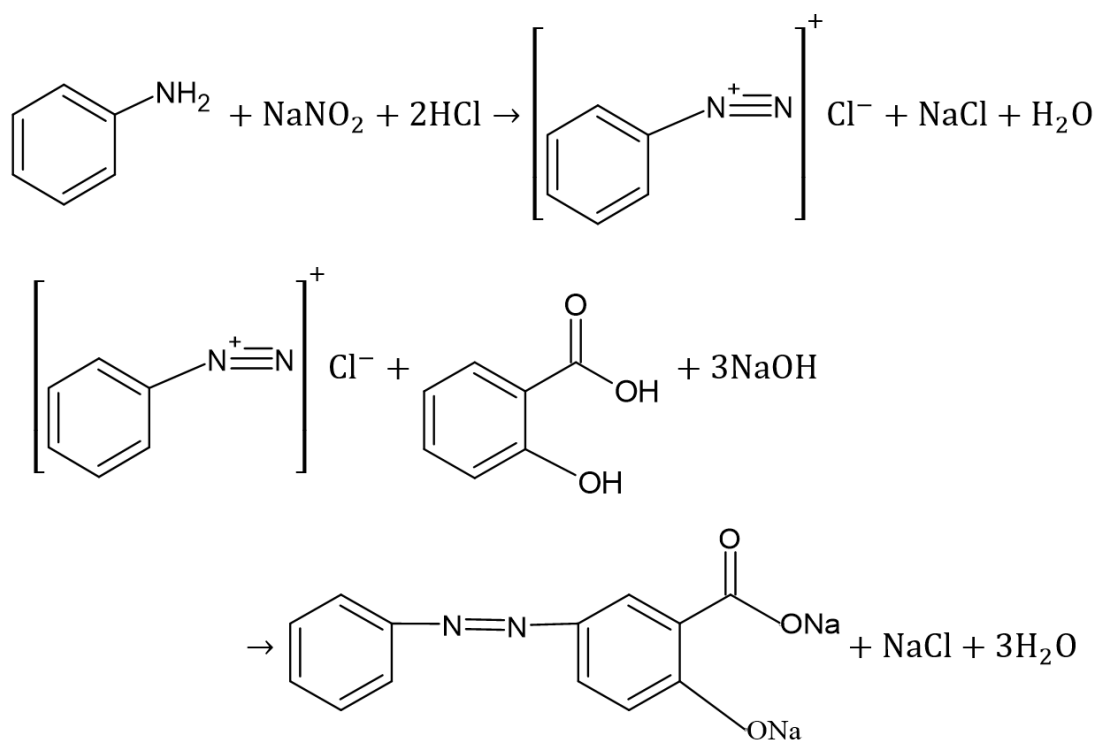
Методика синтеза и выделения

В стакане растворяют 2,5 г м-нитроанилина в разбавленной соляной кислоте (8,5 мл концентрированной HCl в 40 мл воды). Для полного растворения содержимое можно слегка нагреть. Охладив полученную смесь до 0 °С, ее диазотируют, добавляя по каплям из капельной воронки раствор 1,5 г нитрита натрия в 5 мл воды. Температура при этом не должна быть выше 5 °С. Диазораствор при хорошем размешивании приливают к находящемуся в фарфоровом стакане при 0 °С раствору 2,5 г салициловой кислоты и 7,5 г карбоната натрия в 40 мл воды. Желтый осадок красителя отфильтровывают, слегка промывают 10%-ным раствором хлорида натрия и сушат при 40–50 °С.

Выход 2,5 г (около 45% от теоретического).

Ализариновый желтый (3-карбокситриазобензол) – желтый азокраситель, в виде натриевой соли хорошо растворим в воде.

Лабораторная работа № 35. Фенилазосалициловая кислота



Реактивы: анилин – 9,3 г (9,1 мл); соляная кислота (1:1) – 45 мл; нитрит натрия – 7 г; салициловая кислота – 13,8 г; гидроксид натрия, 36%-ный раствор – 16,5 мл; карбонат натрия – 3 г.

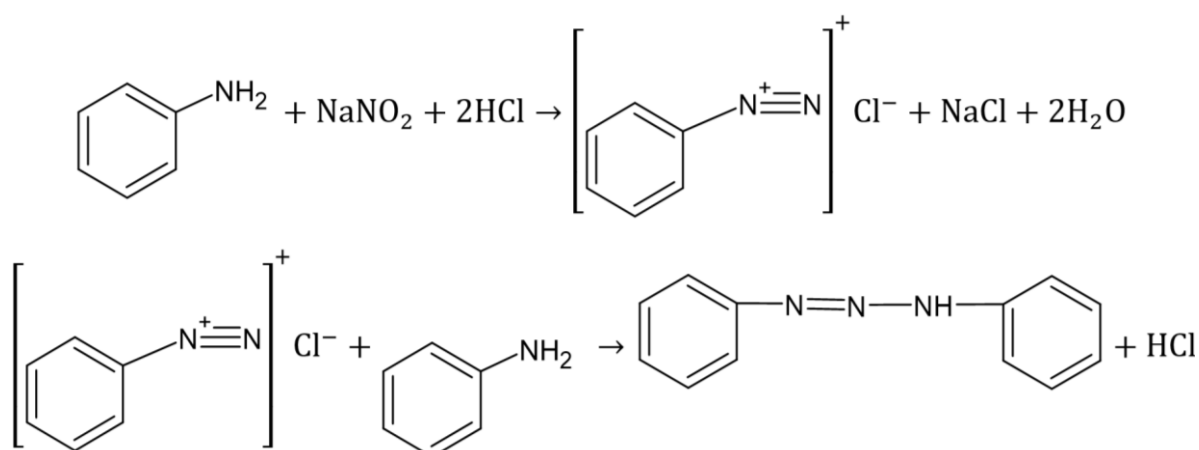
Посуда и оборудование: стакан вместимостью 200 мл – 2 шт.; мешалка механическая; термометр; баня водяная.

Методика синтеза и выделения

В стакане, снабженном мешалкой и термометром, растворяют 9,1 мл анилина в 45 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты. Раствор охлаждают в бане с ледяной водой до 0 °С. При перемешивании медленно приливают к нему охлажденный раствор 7 г нитрита натрия в 20 мл воды. Окончание реакции диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумаге. Через 10 мин после окончания реакции избыток соляной кислоты нейтрализуют осторожным внесением 2 г карбоната натрия, после чего раствор должен давать слабо-кислую реакцию по конго красному. Полученный раствор диазосоединения при перемешивании постепенно приливают к охлажденному до 0 °С раствору 13,8 г салициловой кислоты и 16,5 мл 36%-ного раствора гидроксида натрия и 35 мл воды, к которому добавлен 1 г карбоната натрия. Через 2 ч выпавший краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера.

Выход 12–13 г (42–45% от теоретического).

Лабораторная работа № 36. Диазоаминобензол



Реактивы: анилин – 4,7 г (4,6 мл); нитрит натрия – 1,75 г; соляная кислота (1:5) – 30 мл; ацетат натрия – 12,5 г; этиловый спирт.

Посуда и оборудование: стаканы вместимостью 200, 100 и 50 мл; мешалка механическая; баня водяная.

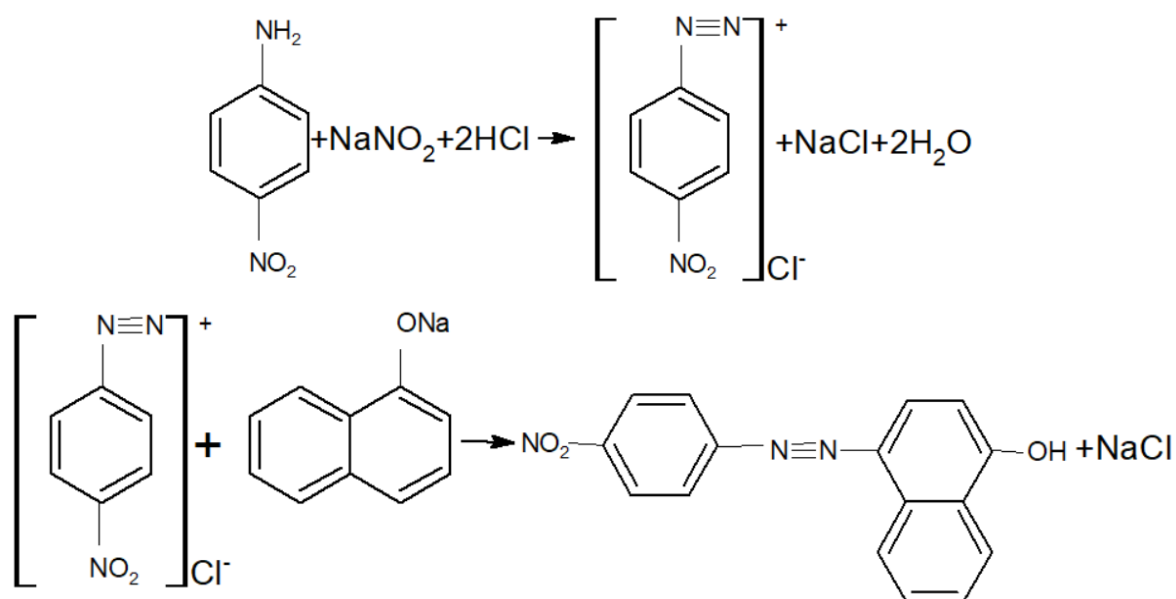
Методика синтеза и выделения

В стакане вместимостью 200 мл растворяют 4,6 мл анилина в 30 мл соляной кислоты. В раствор, охлаждаемый ледяной водой, добавляют 25 г льда и постепенно при перемешивании приливают раствор 1,75 г нитрита натрия в небольшом количестве воды. Температура реакционной смеси

не должна подниматься выше 5 °С. После окончания реакции, которое определяют по иодкрахмальной бумаге, реакционную смесь оставляют на 15 мин при охлаждении и затем к ней добавляют раствор 12,5 г ацетата натрия в 50 мл воды. Выпавший осадок диазоаминобензола отсасывают, промывают водой, отжимают и перекристаллизовывают из этилового спирта.

Выход продукта 4,6 г (90% от теоретического).

Лабораторная работа № 37. *p*-Нитробензолазо- α -нафтол (Магnezон II)



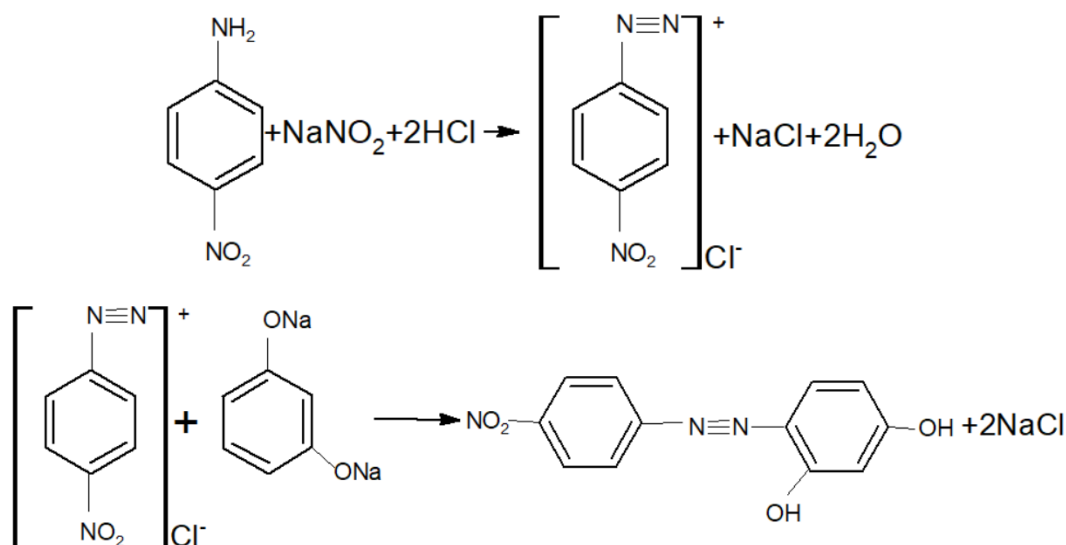
Реактивы: р-р *p*-нитроанилина; HCl; NaNO₂; α -нафтол; 5%-ный NaOH.

Посуда и оборудование: стакан на 250 мл, воронка Бюхнера.

Методика синтеза и выделения

В стакан на 250 мл, содержащий 50 г мелкоистолченного льда, выливают раствор 6,9 г *p*-нитроанилина в 25 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты и туда же добавляют раствор 4 г NaNO₂ в 13 мл воды. К полученному раствору соли диазония прибавляют при перемешивании раствор 7,2 г α -нафтола в 60 мл 5%-ного NaOH. После прибавления α -нафтола реакционная смесь должна показывать щелочную реакцию. Реакционную смесь выдерживают 1 час, добавляют разбавленную соляную кислоту до кислой реакции по конго. Выпавший осадок красителя отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2–3 раза 5%-ной HCl, затем водой до исчезновения кислой реакции. Полученный ярко-красный порошок сушат на воздухе. Перекристаллизацию проводят из нитробензола. Т. пл. 277–279 °С.

Лабораторная работа № 38. п-Нитробензолазорезорцин (Магнезон I)



Реактивы: п-нитроанилин; соляная кислота; NaNO_2 ; резорцин; 5%-ный р-р NaOH .

Посуда и оборудование: стакан на 250 мл; воронка Бюхнера.

Методика синтеза и выделения

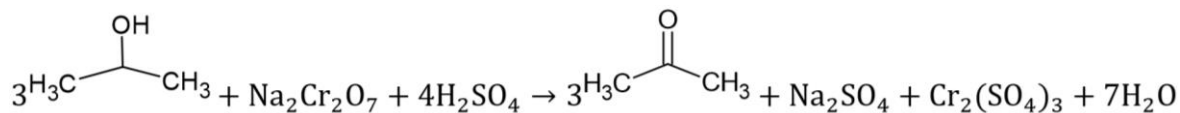
В стакан на 250 мл, содержащий 50 г мелкоистолченного льда, выливают раствор 6,9 г п-нитроанилина в 25 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты и туда же добавляют раствор 4 г NaNO_2 в 13 мл воды. К полученному раствору соли диазония прибавляют при перемешивании раствор 5,5 г резорцина в 60 мл 5%-ного NaOH . После прибавления резорцина реакционная смесь должна показывать щелочную реакцию. Реакционную смесь выдерживают 1 час, добавляют разбавленную соляную кислоту до кислой реакции по конго. Выпавший осадок красителя отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2–3 раза 5%-ной HCl , затем водой до исчезновения кислой реакции. Полученные коричнево-красные кристаллы сушат на воздухе. Т. пл. 199–200 °С.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите уравнения реакций получения: а) β -нафтоловый оранжевый; б) метиловый оранжевый; в) п-нитроанилиновый красный; г) ализариновый желтый; д) фенилазосалициловая кислота; е) диазоаминобензол; е) п-нитробензолазо- α -нафтол (Магнезон II); ж) п-нитробензолазорезорцин (Магнезон I).
2. Какие реактивы нужны для проведения синтеза?
3. Какие посуды и оборудование использовали при проведении синтеза?

ГЛАВА 8. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Лабораторная работа № 39. Ацетон



Реактивы: изопропиловый спирт – 15,6 г (20 мл); дихромат натрия – 15 г; серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) – 33,1 г (18 мл).

Посуда и оборудование: колба двугорлая вместимостью 200 мл; холодильник водяной; капельная воронка; термометр; колба Вюрца; баня водяная.

Методика синтеза и выделения

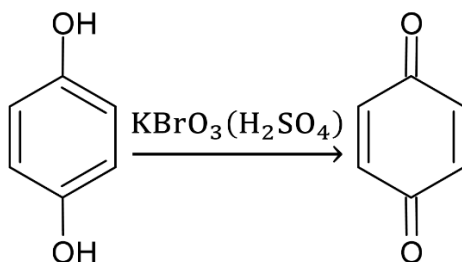
В двугорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 20 мл изопропилового спирта. Отдельно готовят хромовую смесь, растворяя 15 г дихромата натрия в 60 мл воды и смешивая полученный раствор с 18 мл концентрированной серной кислоты (осторожно прибавляют кислоту в водный раствор дихромата). Полученную хромовую смесь из капельной воронки небольшими порциями (по 1–2 мл) прибавляют в колбу. Сразу начинается реакция окисления, сопровождаемая сильным разогреванием реакционной массы. Следующую порцию окислителя добавляют после того, как реакция замедляется.

После прибавления всей хромовой смеси колбу нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Затем реакционную смесь охлаждают, переливают в колбу Вюрца с нисходящим холодильником и отгоняют ацетон на водяной бане, собирая фракцию, кипящую в пределах 55–58 °С.

Выход ацетона 10 г (66,3% от теоретического).

Ацетон (пропанон-2) – бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, смешивается с водой во всех отношениях. Т. кип. 56,24 °С, $\rho_4^{30}=0,7908$, $n_d=1,3590$.

Лабораторная работа № 40. п-Бензохинон (Способ 1)



Реактивы: гидрохинон; KBrO_3 ; 5%-ная серная кислота.

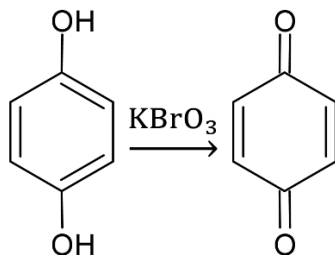
Посуда и оборудование: колба на 200 мл; термометр; водяная баня.

Методика синтеза и выделения

В колбу емкостью 200 мл наливают 100 мл воды, суспендируют в ней 10 г гидрохинона, затем вносят 5,5 г KBrO_3 и при перемешивании постепенно добавляют 5 мл 5%-ной серной кислоты. Поместив в колбу термометр, нагревают ее на водяной бане до $45\text{ }^\circ\text{C}$. Твердые вещества при этом растворяются, а через 10–15 мин начинается реакция с образованием в качестве промежуточного продукта почти черного кристаллического хингидрона. Без дальнейшего подогревания температура самопроизвольно повышается до $75\text{ }^\circ\text{C}$. По окончании реакции (через 10–15 мин) черный цвет реакционной массы изменяется до ярко-желтого (цвет бензохинона). После охлаждения до $0\text{ }^\circ\text{C}$ отфильтровывают хинон, промывают его небольшим количеством ледяной воды и сушат.

Выход п-бензохинона почти количественный. Т. пл. $116\text{ }^\circ\text{C}$.

Лабораторная работа № 41. п-Бензохинон (Способ 2)



Реактивы: гидрохинон; KBrO_3 ; 5%-ная серная кислота.

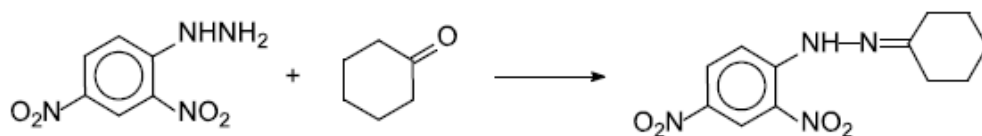
Посуда и оборудование: колба на 200 мл; термометр; водяная баня; магнитная мешалка.

Методика синтеза и выделения

В колбу емкостью 200 мл наливают 100 мл воды, суспендируют в ней при помощи магнитной мешалки 10 г гидрохинона и затем растворяют 5,5 г KBrO_3 . При перемешивании небольшими порциями приливают 5 мл 5%-го раствора серной кислоты. После этого, поместив в колбу термометр, медленно нагревают содержимое до $45\text{ }^\circ\text{C}$. Начинается реакция, сопровождающаяся самопроизвольным повышением температуры до $75\text{ }^\circ\text{C}$. По окончании реакции (смесь ярко-желтого цвета) содержимое колбы охлаждают до $0\text{ }^\circ\text{C}$ в бане со льдом, осадок отфильтровывают и промывают небольшим количеством ледяной воды. Полученный продукт сушат при комнатной температуре на воздухе.

Выход 8,8 г (~90% от теоретического). Т. пл. $116\text{--}117\text{ }^\circ\text{C}$.

Лабораторная работа № 42.
2,4-Динитрофенилгидразон циклогексанона



Реактивы: ДНФГ – 4 г; серная кислота конц. – 20 мл; циклогексанон – 2,5 г.

Посуда и оборудование: круглодонная колба на 250 мл; колба нагретель.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

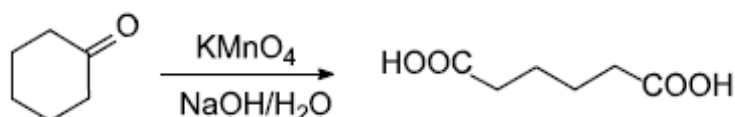
Методика синтеза и выделения

В круглодонной колбе емкостью 250 мл в 10 мл воды суспендируют 4 г динитрофенилгидразина. Затем при перемешивании прибавляют 20 мл конц. серной кислоты, а после этого дополнительно 20 мл воды и 70 мл этанола. К полученному теплomu раствору прибавляют раствор 2,5 г циклогексанона в 10 мл спирта, нагревают раствор до кипения и оставляют остывать.

Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают, промывают водой, небольшим количеством спирта, эфира и сушат на фильтре.

Выход ~5 г (90%). Т. пл. 162 °С.

Лабораторная работа № 43. Гексадионовая кислота



Реактивы: KMnO_4 – 30,5 г; циклогексанон – 9,8 г; NaOH , 10%-ный раствор – 3 мл.

Посуда и оборудование: трехгорловая колба на 500 мл; магнитная мешалка; капельная воронка; обратный холодильник; термометр.

Методика синтеза и выделения

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, помещают раствор 30,5 г перманганата калия в 250 мл воды и 9,8 г циклогексанона. Реакционную смесь нагревают до 30 °С, добавляют 3 мл 10%-го раствора NaOH . В результате начавшейся экзотермической реакции температура смеси

поднимается до 45 °С, после чего смесь выдерживают 20 мин при этой температуре; при необходимости смесь охлаждают. В результате реакции исчезает фиолетовая окраска и выпадает MnO_2 . Для полного протекания реакции и коагуляции MnO_2 реакционную смесь кипятят в течение 20 мин (капельная проба не должна давать фиолетовую окраску, в противном случае избыток перманганата калия разлагают, добавляя немного бисульфита натрия). Осадок отфильтровывают, промывают водой, фильтрат упаривают на ротаторном испарителе до ~70 мл (если фильтрат мутный, его следует профильтровать через слой активированного угля). Горячий раствор подкисляют конц. HCl . При охлаждении до 0 °С выкристаллизовывается адипиновая кислота. Через 14 часов ее отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат в вакууме над P_2O_5 .

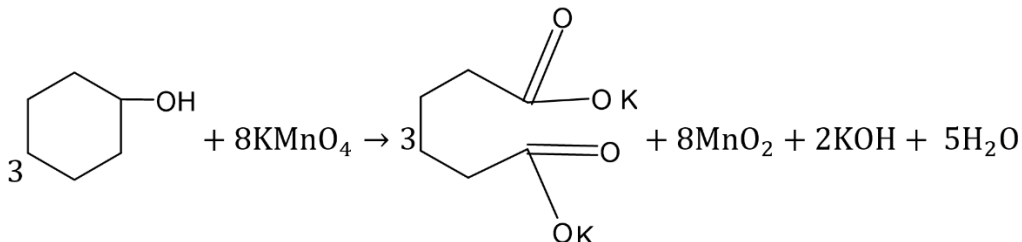
Выход 7,8 г (53% от теоретического). Т. пл. 149–151 °С.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие вещества образуются кроме ацетона в синтезе ацетона?
2. Чем отличаются способ 1 и 2 в синтезе п-бензохинона?
3. Как получить 2,4-динитрофенилгидразон циклогексанона? Напишите уравнение реакций.
4. Для чего используется $KMnO_4$ в синтезе гексадионовой кислоты? Напишите уравнение реакций.

ГЛАВА 9. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Лабораторная работа № 44. Адипиновая кислота



Реактивы: циклогексанол – 10 г (10,6 мл); перманганат калия – 45 г; углекислый натрий; серная кислота.

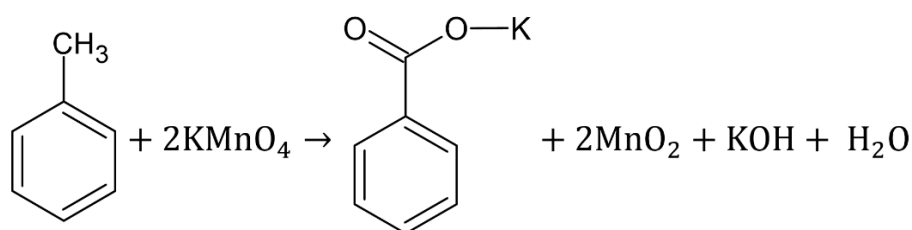
Посуда и оборудование: трехгорлая колба на 250 мл; мешалка; термометр; колба Бунзена; воронка Бюхнера; стакан.

Методика синтеза и выделения

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 20 г углекислого натрия в 100 мл воды. К полученному раствору прибавляют циклогексанол и затем небольшими порциями при энергичном перемешивании вносят через боковой тубус растертый в тонкий порошок перманганат калия. Так как температура реакционной смеси не должна быть выше 30 °С, время от времени колбу охлаждают водяной баней. После окончания реакции двуокись марганца отфильтровывают и к фильтрату прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты. Выпавшую адипиновую кислоту отделяют, сушат и перекристаллизовывают из воды.

Выход ~10 г. Т. пл. 151 °С.

Лабораторная работа № 45. Бензойная кислота



Реактивы: толуол – 10 г (11,5 мл); перманганат калия – 34 г; соляная кислота.

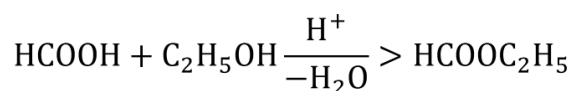
Посуда и оборудование: круглодонная колба на 1 л; водяной холодильник; колба Бунзена; воронка Бюхнера; стакан; баня песчаная.

Методика синтеза и выделения

В литровой колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят в течение 4 ч на песчаной бане 10 г толуола в 700 мл воды и 34 г мелко растертого перманганата калия. Для равномерного кипения реакционной смеси в колбу бросают несколько кусочков пористого кирпича. После окончания реакции бесцветный раствор охлаждают (если реакционная смесь остается окрашенной, обесцвечивания достигают прибавлением 3–5 мл спирта или 1 г щавелевой кислоты при нагревании), выпавшую двуокись марганца отфильтровывают и дважды промывают теплой водой (по 10–15 мл). Фильтрат упаривают до объема 100–150 мл и подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по конго. При этом осаждается бензойная кислота. Ее отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат. Т. пл. 120–121 °С.

Выход 70–80% от теоретического.

Лабораторная работа № 46. Этилформиат



Реактивы: 96%-ная муравьиная кислота; этиловый спирт; безводный CaCl_2 .

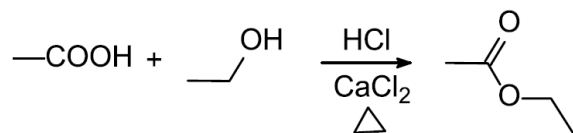
Посуда и оборудование: круглодонная колба на 100 мл; нагреватель; дефлегматор; нисходящий холодильник; водяная баня.

Методика синтеза и выделения

В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают 20 г 96%-ной муравьиной кислоты и 22 г этилового спирта и прибавляют 5 г безводного CaCl_2 . Смесь нагревают с дефлегматором, соединенным с нисходящим холодильником, на водяной бане; при этом этилформиат отгоняется и собирается в приемнике, охлаждаемом холодной водой. Полученный эфир промывают водой, 2 н. раствором MgSO_4 , затем снова водой, высушивают над безводным CaCl_2 , перегоняют на водяной бане из колбы с высоким дефлегматором.

Выход 26 г (84% от теоретического). Т. кип. 55 °С, $n_d=1,3600$.

Лабораторная работа № 47. Этилацетат



Реактивы: уксусная кислота лед. – 10 мл; спирт этиловый абс. – 12 мл; HCl конц. – 0,5 мл; CaCl₂ безводный – 6 г.

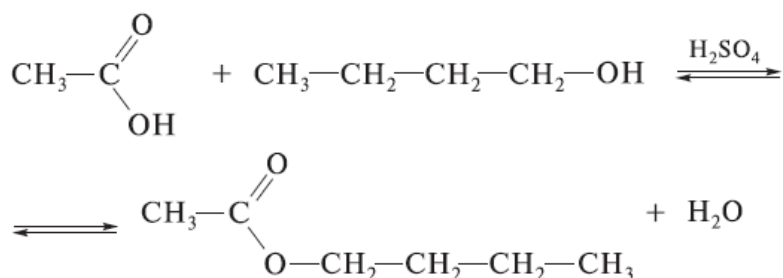
Посуда и оборудование: круглодонная колба; обратный холодильник; колбанагреватель; делительная воронка.

Методика синтеза и выделения

В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 12 мл абс. этилового спирта, 10 мл ледяной уксусной кислоты, 0,5 мл конц. HCl и 6 г прокаленного CaCl₂. В колбу бросают «кипелки» и смесь нагревают на колбонагревателе 1,5–2 ч, поддерживая равномерное кипение. Охлажденную жидкость выливают в делительную воронку, отделяют нижний водный слой, а оставшийся эфир промывают 2%-м раствором Na₂CO₃ до нейтральной реакции. Затем для отделения спирта этилацетат встряхивают с 50%-м раствором CaCl₂. Отделяют нижний водный слой, а полученный эфир сушат прокаленным CaCl₂ не менее 10 часов. Эфир перегоняют с использованием колбонагревателя.

Выход 10,5 г (71% от теоретического). Т. кип. 77 °С при 760 мм рт. ст., n_D=1,3728.

Лабораторная работа № 48. н-Бутилацетат



Реактивы: н-бутанол – 13 г (0,18 моль); уксусная кислота – 13 г (0,22 моль); серная кислота конц. – 1,8 г (0,02 моль), гидрокарбонат натрия (5% водн. раствор), сульфат натрия.

Посуда и оборудование: круглодонная колба объемом 50–100 мл; насадка Дина-Старка (водоотделитель); обратный холодильник; делительная и коническая воронки; комплект посуды для перегонки с дефлегматором.

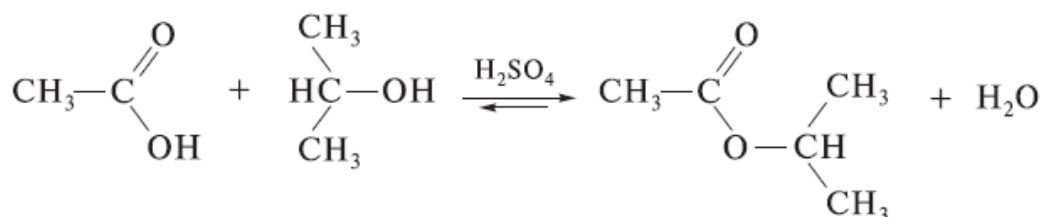
Методика синтеза и выделения

В колбу помещают уксусную кислоту (13 г), конц. серную кислоту (1,8 г) с «кипелками», смесь перемешивают, затем прибавляют н-бутиловый спирт (13 г) и снова тщательно перемешивают. К колбе присоединяют насадку Дина-Старка (в водоотделитель рекомендуется налить столько воды, чтобы

ее уровень находился на 2–3 см ниже переливного колена водоотделителя) с обратным холодильником и нагревают смесь на сетке до интенсивного кипения. В водоотделителе конденсат расслаивается (регулируя интенсивность кипения, следует добиться, чтобы конденсат из обратного холодильника свободно стекал по переливному колену обратно в реакционную колбу). Смесь кипятят до тех пор, пока в водоотделителе не соберется вычисленное по уравнению реакции количество воды (3,2 мл) или пока слой воды не перестанет увеличиваться. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, переносят в делительную воронку и промывают 5%-ным раствором соды и водой до нейтральной реакции органического слоя (универсальная индикаторная бумага). Органический слой (верхний) отделяют от воды и сушат прокаленным сульфатом натрия или магния. На следующий день осушитель отфильтровывают на воронке со складчатым фильтром, фильтрат перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую в интервале 123–126 °С.

Выход ~14,5 г (70%) н-бутилацетата. Т. кип. 126 °С, $n_D=1,3951$.

Лабораторная работа № 49. Изопропилацетат



Реактивы: изопропиловый спирт – 22 г (0,37 моль); уксусная кислота – 15 г (0,25 моль); серная кислота конц. – 2,5 г (0,025 моль); гидрокарбонат натрия (5%-ный водн. раствор); сульфат натрия.

Посуда и оборудование: колба Вюрца объемом 50–100 мл; капельная воронка; прямой холодильник; аллонж; делительная и коническая воронки; комплект посуды для перегонки с дефлегматором.

Методика синтеза и выделения

В колбу Вюрца помещают изопропиловый спирт (7 г) и при перемешивании прибавляют конц. серную кислоту (2,5 г). К колбе присоединяют прямой холодильник и капельную воронку. Колбу Вюрца нагревают до слабого кипения жидкости и прибавляют к ней из капельной воронки по каплям смесь изопропилового спирта (15 г) и уксусной кислоты (15 г). Прибавление ведут с той же скоростью, с которой отгоняется образующийся эфир. После окончания отгонки прибавляют к дистилляту воду (10 мл) и 5%-ный раствор соды

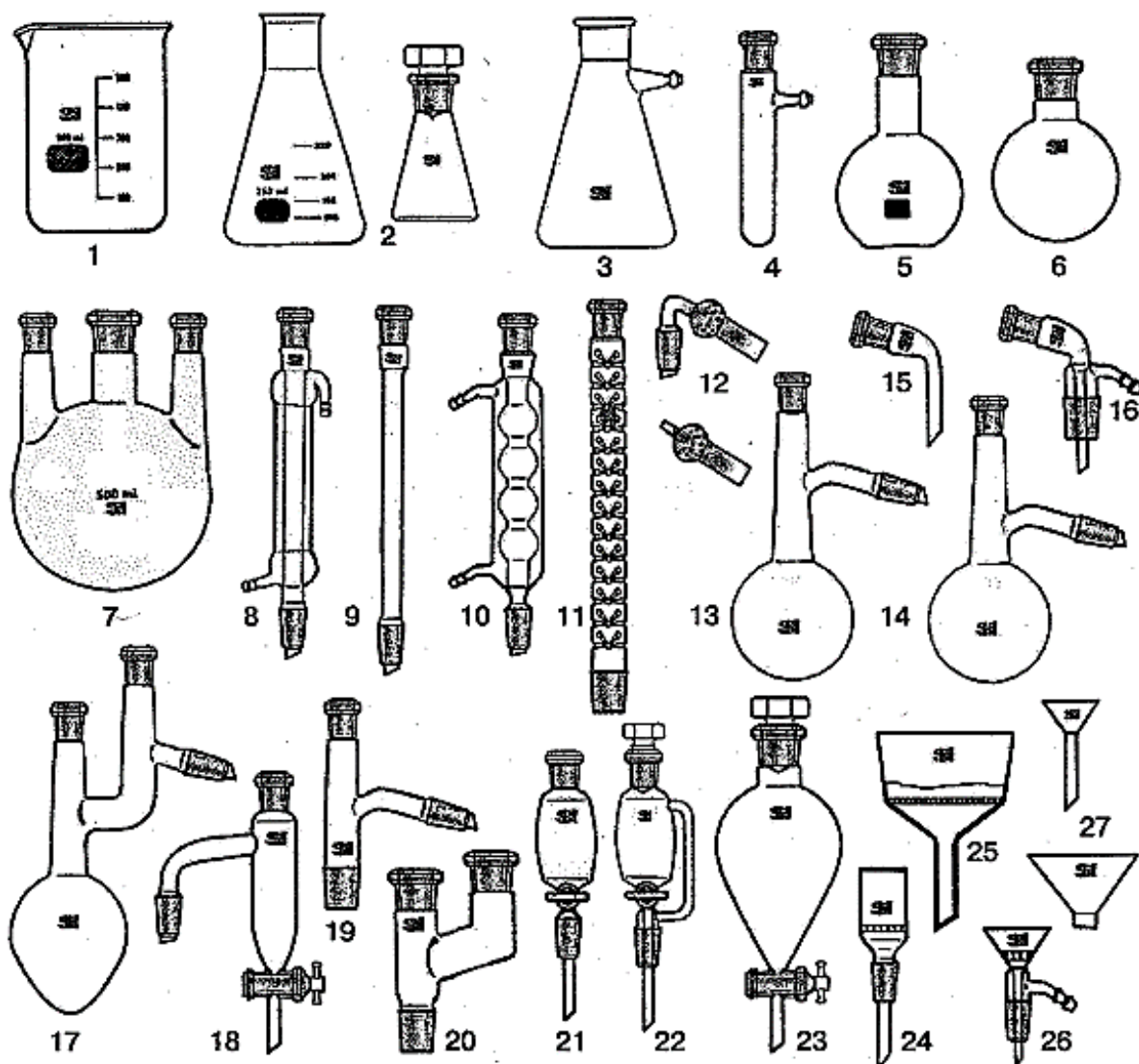
до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага). Смесь переносят в делительную воронку и отделяют органический слой от нижнего водного слоя. Органический слой дважды промывают водой и сушат прокаленным сульфатом натрия или магния. На следующий день осушитель отфильтровывают на воронке со складчатым фильтром и перегоняют продукт с дефлегматором, собирая фракцию с Т. кип. 85–89 °С.

Выход ~15 г (70%) изопронилацетата. Т. кип. 89 °С, $n_D = 1,3770$.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие побочные вещества выделяются в синтезе адипиновой кислоты? Напишите уравнение реакции.
2. Какие реактивы нужны для синтеза бензойной кислоты? Напишите уравнение реакции.
3. В какой среде протекает реакция синтеза этилформиата?
4. Напишите уравнение реакции синтеза: а) этилацетат; б) н-бутилацетат; в) изопронилацетат

Наиболее часто применяемая посуда в лаборатории органической химии



- 1 – стакан; 2 – конические колбы; 3 – колбы Бунзена; 4 – пробирка с отводом;
 5 – колба плоскодонная; 6 – колба круглодонная; 7 – трехгорлая колба;
 8 – прямой холодильник (холодильники Либиха); 9 – воздушный холодильник;
 10, 11 – обратные холодильники; 12 – хлоркальцевые трубки;
 13, 14 – перегонные колбы Вюрца; 15, 16 – аллонжи;
 17 – перегонная колба Кляйзена; 18 – насадка Дина-Старка (водоотделитель);
 19 – насадка Вюрца; 20 – двурогий форштосс; 21, 22 – капельные воронки;
 23 – делительная воронка; 24 – фильтр Шотгта; 25 – воронка Бюхнера;
 26 – воронка Хирша; 27 – воронка

Рисунок 3. – Химическая посуда, наиболее часто используемая в органическом синтезе

Основные приборы экспериментальных работ в лаборатории органической химии

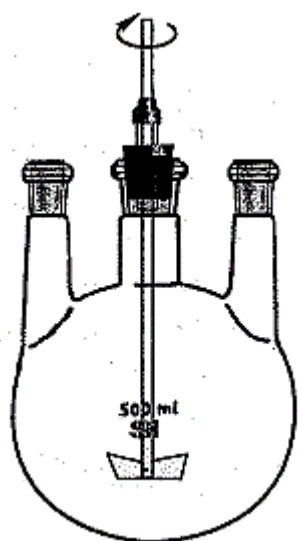
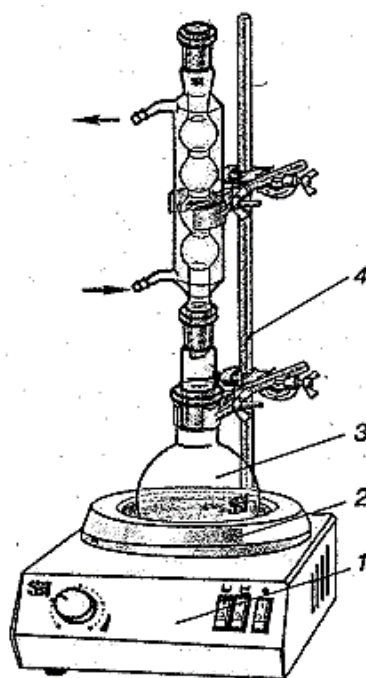


Рисунок 4. – Реактор с мешалкой и простейшим затвором



1 – панель управления колбонагревателя; 2 – гнездо для колбы с нагревательным элементом; 3 – нагреваемый прибор для проведения синтеза; 4 – штатив с лапками

Рисунок 5. – Колбонагреватель со смонтированным прибором для проведения синтеза

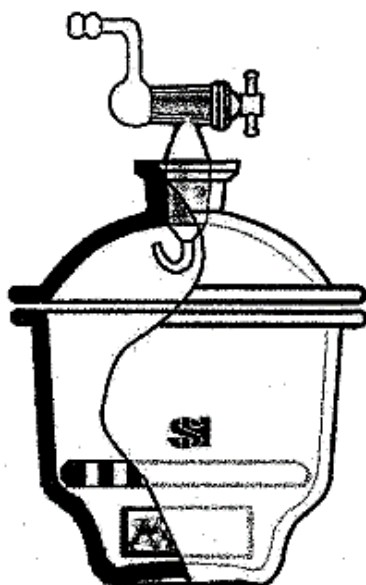
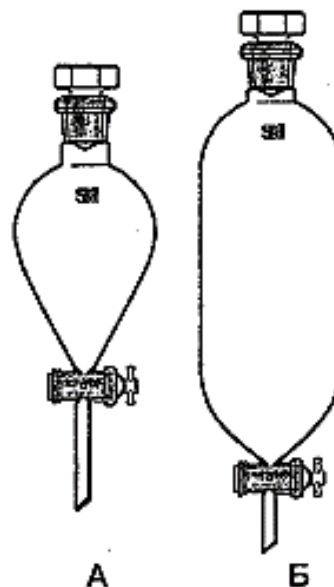


Рисунок 6. – Вакуумный эксикатор



А – коническая; Б – цилиндрическая

Рисунок 7. – Дельные воронки

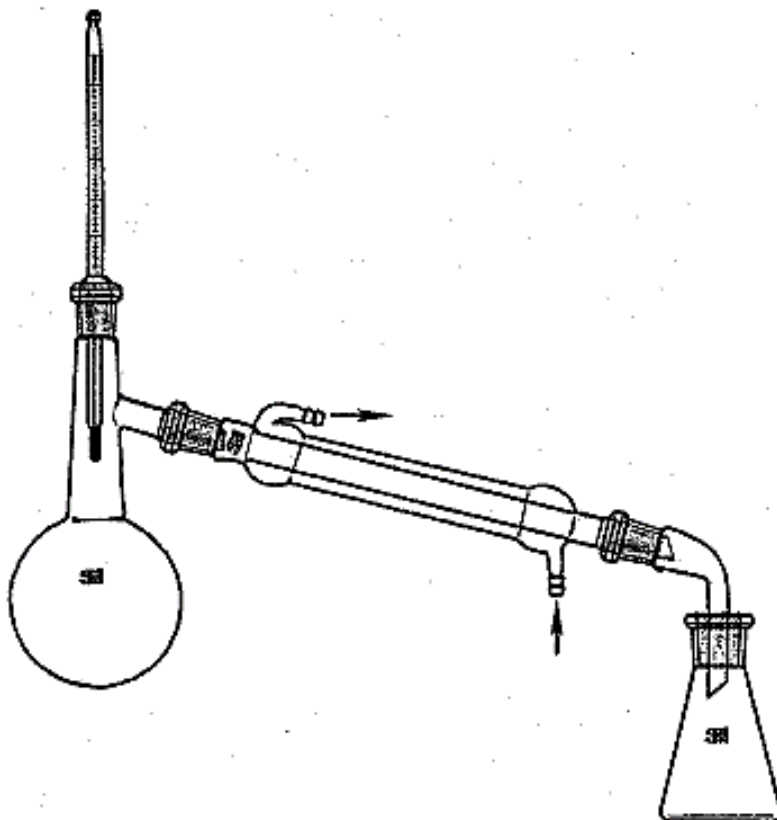


Рисунок 8. – Прибор для перегонки низкокипящих веществ

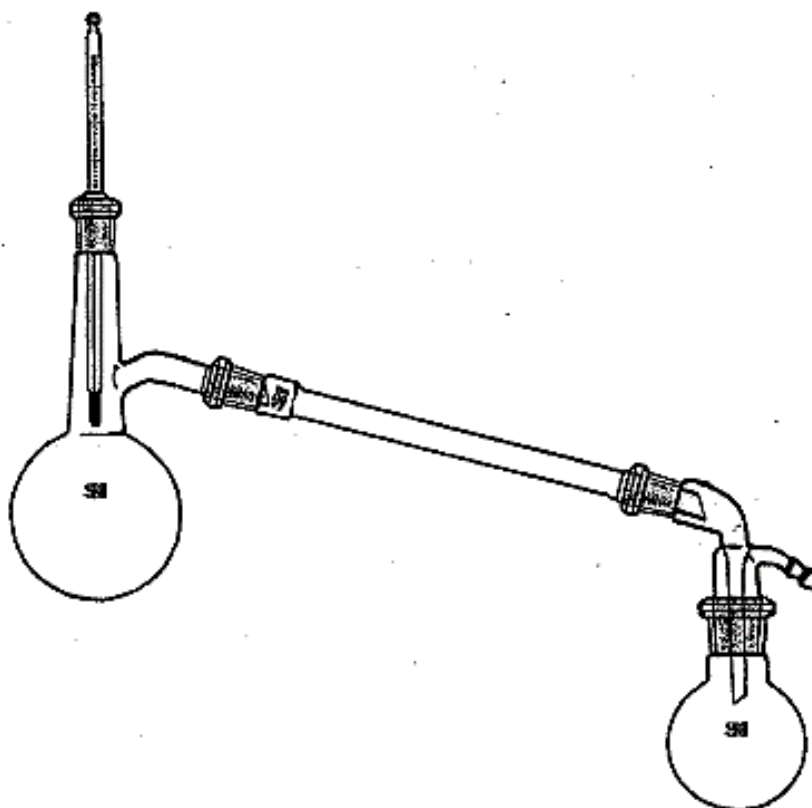
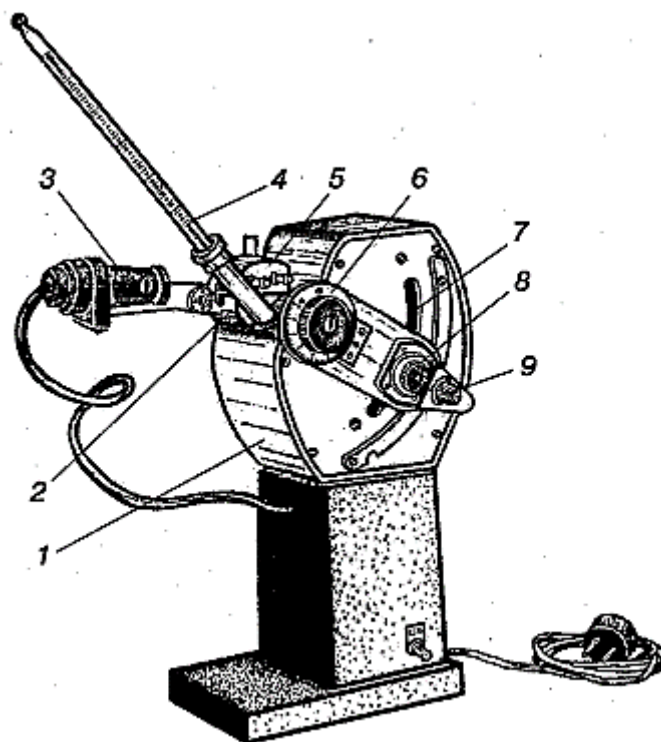


Рисунок 9. – Прибор для перегонки высококипящих веществ



1 – корпус; 2 – нижнее полушарие измерительной камеры; 3 – осветитель;
4 – термометр; 5 – верхнее полушарие измерительной камеры;
6 – лимб компенсации; 7 – шкала; 8 – рукоятка настроечного механизма

Рисунок 10. – Общий вид рефрактометра УРЛ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ

1. Практикум по органической химии. Органический синтез / С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.В. Иванов. – М.: Высш. шк., 1991. – 303 с.
2. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. – М.: МГУ, 1972. – 247 с.
3. Лабораторные работы по органической химии / В.М. Альбицкая, Х.В. Бальян, О.Ф. Гизбург и др. – М.: Высш. шк., 1974. – 286 с.
4. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
5. Практикум по органической химии / Н.С. Зефилов, В.И. Теренин, М.В. Ливанцов и др. – 3-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 569 с. – (Учебник для высшей школы).
6. Травень В.Ф., Щекотихин А.Е. Практикум по органической химии. – 2-е изд. (эл.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 595 с. – (Учебник для высшей школы).
7. Синтез органических соединений из малых количеств веществ: лаб. практикум для студ. спец. 26.02, 26.03, 31.12 (0902, 0903, 0904, 0905, 1512) / Ленингр. лесотехн. акад. им. С.М. Кирова. – Л.: Госхимиздат, 1957. – 62 с.
8. Лабораторные работы по органической химии: учеб. пособие для хим.-технол. специальностей вузов / Под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. – Изд. 2-е. – М.: Высш. шк., 1970. – 296 с.
9. Голодников Г.В., Мандельштам Т.В. Практикум по органическому синтезу: учеб. пособие / Под ред. К.А. Оглоблина. – Л.: Ленинград. ун-т, 1976. – 376 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ПОРЯДОК РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ.....	4
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	5
ГЛАВА 1. ПРОСТЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ.	15
Лабораторная работа № 1. Простая перегонка.....	15
Лабораторная работа № 2. Перекристаллизация.	18
Лабораторная работа № 3. Определение показателя преломления.	20
Лабораторная работа № 4. Определение температуры плавления.	21
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	22
ГЛАВА 2. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ. ГАЛОГЕНАРЕНЫ.....	23
Лабораторная работа № 5. Бромистый этил.....	23
Лабораторная работа № 6. Бромистый изопропил	24
Лабораторная работа № 7. Иодоформ.....	25
Лабораторная работа № 8. н-Бутилбромид	25
Лабораторная работа № 9. Бромистый пропил	26
Лабораторная работа № 10. п-Иоданилин	27
Лабораторная работа № 11. Хлорциклогексан.....	28
Лабораторная работа № 12. 4-Иоддифенил (Способ 1)	28
Лабораторная работа № 13. 4-Иоддифенил (Способ 2)	29
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	29
ГЛАВА 3. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ.....	31
Лабораторная работа № 14. м-Динитробензол (Способ 1)	31
Лабораторная работа № 15. α-Нитронафталин	32
Лабораторная работа № 16. м-Нитробензойная кислота	32
Лабораторная работа № 17. о- и п-Нитротолуолы.....	33
Лабораторная работа № 18. м-Динитробензол (Способ 2)	34
Лабораторная работа № 19. п-Нитроанилин	35
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	36

ГЛАВА 4. НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ.....	37
Лабораторная работа № 20. п-Нитрозофенол	37
Лабораторная работа № 21. п-Нитрозодифениламин.....	37
Лабораторная работа № 22. 1-Нитрозонафтол-2	38
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	39
ГЛАВА 5. АМИНЫ.....	40
Лабораторная работа № 23. Бензальанилин	40
Лабораторная работа № 24. Фенилглицин	40
Лабораторная работа № 25. Анилиндиуксусная кислота	41
Лабораторная работа № 26. Бензимидазол.....	42
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	42
ГЛАВА 6. СУЛЬФОКИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	43
Лабораторная работа № 27. α-Нафталинсульфокислота (Натриева соль).....	43
Лабораторная работа № 28. β-Нафталинсульфокислота (Натриева соль).....	44
Лабораторная работа № 29. 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (Мононатриева кислота)	44
Лабораторная работа № 30. 2-Нафтол-6-сульфокислота	45
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	46
ГЛАВА 7. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ.....	47
Лабораторная работа № 31. β-Нафтоловый оранжевый	47
Лабораторная работа № 32. Метилоранжевый.....	48
Лабораторная работа № 33. п-Нитроанилиновый красный.....	49
Лабораторная работа № 34. Ализариновый желтый	50
Лабораторная работа № 35. Фенилазосалициловая кислота	51
Лабораторная работа № 36. Диазоаминобензол	52
Лабораторная работа № 37. п-Нитробензолазо-α-нафтол (Магнезон II)	53
Лабораторная работа № 38. п-Нитробензолазорезорцин (Магнезон I)	54
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	54

ГЛАВА 8. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	55
Лабораторная работа № 39. Ацетон	55
Лабораторная работа № 40. п-Бензохинон (Способ 1).....	55
Лабораторная работа № 41. п-Бензохинон (Способ 2).....	56
Лабораторная работа № 42. 2,4-Динитрофенилгидразон циклогексанона.....	57
Лабораторная работа № 43. Гексадионовая кислота	57
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	58
ГЛАВА 9. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	59
Лабораторная работа № 44. Адипиновая кислота	59
Лабораторная работа № 45. Бензойная кислота.....	59
Лабораторная работа № 46. Этилформиат	60
Лабораторная работа № 48. н-Бутилацетат	61
Лабораторная работа № 49. Изопропилацетат	62
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	63
Приложение 1. Наиболее часто применяемая посуда в лаборатории органической химии.	64
Приложение 2. Основные приборы экспериментальных работ в лаборатории органической химии.	65

Учебное издание

ЯКУБОВСКИЙ Сергей Федорович
АННАЕВ Гелдимырат
ЗУЕВА Ксения Ромуалдовна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
для студентов специальности 6-05-0711-02
«Переработка нефти и газа и промышленный органический синтез»

Редактор *А. А. Прадидова*

Подписано в печать 13.09.23. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 4,03. Тираж 30 экз. Заказ 406.

Издатель и полиграфическое исполнение –
учреждение образования «Полоцкий государственный университет
имени Евфросинии Полоцкой».

Свидетельство о государственной регистрации
издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/305 от 22.04.2014, перерегистрация от 24.08.2022.

ЛП № 02330/278 от 27.05.2004.

Ул. Блохина, 29, 211440 г. Новополоцк.