

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ
ФАКУЛЬТЕТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Кафедра химии и технологии органических веществ,
природных соединений и полимеров

Калугин С.Н.

**МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ**

ID 91278 – Идентификация синтетических лекарственных препаратов
Образовательная программа - «6В07201 – Технология фармацевтического
производства»

форма обучения дневное отделение

Алматы, 2024

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии производства важнейших лекарственных препаратов требуют глубоких знаний процессов, протекающих на всех этапах фармацевтического производства. Для обеспечения успешного протекания производственных процессов будущему химику-фармацевту необходимы глубокие знания в области анализа.

Поэтому целью лабораторного практикума по органической химии для специальности является формирование у студентов научного подхода к фармакопейному анализу.

В процессе выполнения лабораторных работ студент должен научиться выделять из реакционной массы образующиеся продукты, очищать их и устанавливать основные физико-химические константы, пользоваться справочной химической литературой, правильно вести лабораторный журнал, должен знать методы качественного и количественного анализа основных классов органических соединений, усвоить правила безопасной работы в химической лаборатории, ознакомиться с лабораторной посудой и оборудованием.

Студент должен понимать и оценивать требования к условиям проведения аналитических реакций, протекающих по различным механизмам, уметь объяснить выбор того или иного растворителя, катализатора, температурного режима, контролировать ход химической реакции, знать достоинства и недостатки избранного метода и возможность применения других методов получения и очистки синтезируемых соединений, отчетливо представлять себе физические и химические свойства исходных и конечных продуктов.

Лабораторные занятия должны приучить студента правильно обращаться с химической посудой и оборудованием, собирать лабораторные установки, выполнять различные операции (кристаллизацию, перегонку, сушку, хроматографирование и т. д.).

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

К выполнению лабораторных работ по идентификации синтетических лекарственных препаратов допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности, сдавшие в оформленном виде лабораторную работу № 1 и расписавшиеся в нормативном документе отдела ТБ и ОТ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА»

1.1 Техника безопасности в химической лаборатории

Приступая к работе по органическому синтезу, в первую очередь необходимо твердо усвоить общие правила работы в лаборатории органического синтеза, правила техники безопасности, знать меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев, помнить, что беспорядочность, поспешность, неряшливость могут привести к порче работы и даже к несчастным случаям.

К работе в химической лаборатории могут быть допущены только лица, прошедшие полный инструктаж, сдавшие экзамен по ТБ и ОТ и обученные

безопасным методам работы. Инструктируемый должен изучить свойства важнейших химических веществ, с которыми он будет работать; обращение с лабораторной посудой и основными приборами; возможные вредности; средства профилактики отравлений и первой помощи; противопожарный инвентарь и правила пользования им.

Ответственным за соблюдение правил техники безопасности и пожарной безопасности в лаборатории являются преподаватель и лаборант, ведущие лабораторные занятия. По всем работам, проводимым в лаборатории, должны быть разработаны подробные инструкции по технике безопасности, которые должны находиться на рабочих местах лаборатории.

В каждой лаборатории должна быть вывешена надпись с фамилией сотрудника, ответственного за соблюдение правил техники безопасности и пожарной безопасности.

Методические основы стандартизации в области безопасности труда изложены в следующих Государственных стандартах:

ГОСТ 12.0.001—82. Основные положения;

ГОСТ 12.0.002—80. Термины и определения;

ГОСТ 12.0.003—74. Опасные и вредные производственные факторы.

Классификация;

ГОСТ 12.0.004—79. Организация обучения работающих безопасности труда.

Общие положения.

Основные положения, о которых студент должен помнить всегда при выполнении практикума по органической химии, приведены ниже.

1. Все работы в лаборатории должны проводиться в хлопчатобумажных халатах, застегивающихся спереди.
2. Для защиты глаз от химических ожогов и механических повреждений следует пользоваться очками типа ОЗО (открытые защитные очки) или защитной маской из органического стекла С-40.
3. Для защиты органов дыхания, глаз и кожи лица от воздействия содержащихся в воздухе вредных веществ использовать промышленные фильтрующие противогазы. При этом каждый студент должен знать размер пригодного для него шлема-маски противогаза.
4. От действия агрессивных веществ необходимо защищать руки резиновыми анатомическими или кислотощелочестойкими перчатками.
5. При работе в лаборатории органической химии всегда нужно помнить, что органические соединения в той или иной мере ядовиты и взрывоопасны. Поэтому необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным, не допускать соприкосновения веществ с кожей, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищи во время работы.
6. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения и одному работать в лаборатории.
7. На всех банках, склянках и на любой другой посуде, в которой хранятся реактивы, должно быть указано их название. Пользоваться реактивами неизвестного происхождения категорически запрещается.
8. Нельзя производить какие бы то ни было опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сейчас же после окончания опыта.
9. Нельзя наклоняться над сосудом, в котором что-либо кипит или в который наливается какая-нибудь жидкость (особенно едкая). При нагревании жидкости в

пробирке отверстие ее не должно быть направлено ни на кого из работающих в лаборатории.

10. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества можно только, если есть полная уверенность, что они не ядовиты. При этом, не делая глубокого вдоха, не наклоняясь над сосудом, следует направлять к себе пары или газы движением руки.

11. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла. Тонкостенную химическую посуду нагревают не на открытом огне, а на асбестовой сетке; причем необходимо следить, чтобы ни с одной стороны сосуда пламя горелки не выбивалось из-под сетки, так как в результате неравномерного нагревания сосуд может лопнуть. Большие химические стаканы с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая стакан одной рукой за дно.

12. Острые края стеклянных трубок должны быть оплавлены на газовом пламени. При разламывании надрезанных стеклянных трубок их нужно растягивать, а не сгибать, защитив руки полотенцем. Вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку, нужно обернуть трубку полотенцем, держать как можно ближе к вставляемому концу и не проталкивать ее, а ввинчивать, смочив водой, вазелином или глицерином. Конец трубки необходимо предварительно оплавить.

13. Перед тем как начать загрузку реагентов, нужно тщательно осмотреть прибор и убедиться в том, что он правильно собран, а при наличии мешалки проверить ее работу. Внутреннее пространство любого прибора, не предназначенного для работы под давлением или под вакуумом, во избежание взрыва всегда должно иметь сообщение с атмосферой.

14. Работу с запаянными трубками, автоклавами и баллонами со сжатыми и сжиженными газами можно производить только после изучения специальных инструкций по технике безопасности.

15. При работе с газовыми горелками необходимо следить за тем, чтобы:

- а) газовые горелки стояли на керамической или асбестовой подставке;
- б) поблизости не было легковоспламеняющихся веществ;
- в) пламя не отрывалось от горелки и не проскакивало внутрь нее. В последнем случае горелку нужно погасить, дать остыть и лишь затем зажечь. Нельзя держать без надобности на столах зажженные горелки.

16. Отсасывать воздух из вакуум-эксикатора можно только с помощью водоструйного насоса. При этом вакуум-эксикатор нужно обернуть полотенцем или накрыть матерчатым колпаком. Колбу для фильтрования под вакуумом (колбу Бунзена) объемом более 1 л также необходимо обворачивать полотенцем.

17. Перед тем как приступить к вакуум-перегонке, нужно изучить специальную инструкцию по технике безопасности.

18. Во время работы дверцы вытяжного шкафа нельзя открывать больше чем на V_3 рабочего сечения шкафа. Категорически запрещается производить работу в вытяжном шкафу с полностью поднятыми дверцами, просовывать голову внутрь вытяжного шкафа. При вспышках в вытяжном шкафу немедленно выключить вентиляцию и закрыть дроссель-клапан, так как в противном случае пожар может распространиться по вентиляционному каналу.

19. Переливать кислоты или растворы щелочей, проводить щелочное плавление или реакции, сопровождающиеся бурным вскипанием, можно только в вытяжном шкафу, закрыв дверцу шкафа так, чтобы лицо было защищено от возможных брызг. При этом нужно находиться в защитных очках или надеть защитный щиток С-40.

20. Большие бутылки с концентрированными кислотами, щелочами I и аммиаком следует держать в корзинах или в деревянной обрешетке. При переносе или переливании этих веществ из больших бутылей в меньшие сосуды через сифон и воронку необходимо пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками, фартуком и резиновыми сапогами.

21. Если нужно смешать две жидкости, то жидкость с большей плотностью приливают при перемешивании к жидкости с меньшей плотностью.

При разбавлении концентрированной серной кислоты, при смешивании концентрированной серной и азотной кислот и вообще, если смешивание веществ сопровождается выделением теплоты, можно пользоваться только тонкостенной химической посудой из стекла или фарфоровой посудой.

22. Не нейтрализованные едкие отработанные жидкости категорически запрещается выливать в раковину. Их надо предварительно нейтрализовать или сливать в специальные бутылки.

23. С хлором, бромом, диоксидом серы, оксидами азота, сероводородом, фосгеном и всеми другими веществами, пары которых ядовиты или дурно пахнут, необходимо работать в вытяжном шкафу, проверив предварительно, хорошо ли он действует. При этом дверцы шкафа должны быть закрыты так, чтобы внизу оставалась небольшая щель. В этом случае воздух из помещения удаляется с большей скоростью и вредные пары из шкафа не попадают в помещение.

В каждой лаборатории должно быть несколько противогазов на случай аварии, сопровождающейся выделением ядовитых газов.

24. При работе с бромом следует помнить, что это очень ядовитое вещество, сильно действующее на слизистые оболочки и вызывающее трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом проводят в вытяжном шкафу, предварительно проверив действие вентиляции. При переливании брома необходимо надевать резиновые перчатки, а также беречь глаза от паров брома. Из препаратурской бром получают только в толстостенной посуде со стеклянной пробкой. Переливание брома в капельную воронку производят под тягой, пользуясь при этом стеклянной воронкой, причем необходимо предварительно проверить действие крана капельной воронки и смазать его.

25. Все работы с легко воспламеняющимися жидкостями должны проводиться только в вытяжном шкафу. При этом по соседству не должно быть открытого огня и включенных плиток. Нагревать такие жидкости можно лишь на банях, заполненных соответствующим теплоносителем.

26. Эфир нагревать можно только горячей водой, которую нагревают на другом рабочем месте. Пары эфира тяжелее воздуха и стелются по столу, что может привести к пожару и взрыву при наличии открытого огня. При перегонке эфира над металлическим натрием нельзя нагревать перегонную колбу с эфиром на водяной бане; перегонку следует вести на песчаной бане, нагретой не выше 50—60 °С. При перегонке старых запасов эфира, во избежание взрыва, из них предварительно надо удалить пероксидные соединения, например, взбалтыванием

с раствором железного купороса. Нельзя отгонять эфир из перегонной колбы досуха и собирать большие количества отогнанного эфира в один приемник (не более 300—400 мл).

27. Хранить эфир (особенно абсолютный) можно только в толстостенных бутылках, лучше из темного стекла, закрытых корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

28. Категорически запрещается выливать в канализацию отходы различных горючих органических растворителей, в том числе и смешивающихся с водой. Их нужно сливать в специальные бутылки.

29. При работах с металлическим натрием необходимо следить, чтобы на столе не оказалось даже самых незначительных количеств воды, чтобы вблизи не было брызгающих шлангов от холодильников, открытых водопроводных кранов. Резать натрий можно только на сухой белой бумаге, надев очки и не прикасаясь к натрию незащищенными руками. По окончании работы необходимо тщательно собрать все остатки непрореагировавшего натрия в банку с керосином и сдать препаратору. Перед мытьем посуды, в которой производилась работа с натрием, тщательно проверяет, не осталось ли в ней хоть самое незначительное количество металлического натрия. Мелкие остатки непрореагировавшего натрия в реакционных сосудах уничтожают, растворяя их в спирте этиловом, вторичном бутиловом.

30. Во всех лабораториях должны быть противопожарные асбестовые одеяла, ящики с песком, совок, углекислотные огнетушители емкостью 2,5 и 8 л (ОУ-2, ОУ-5, ОУ-8).

В случае возникновения пожара надо прежде всего погасить горелки, выключить газ и плитки, унести находящиеся поблизости горючие вещества, а затем тушить пламя углекислотным огнетушителем, песком или используя противопожарное асбестовое одеяло. Песок применяют при загорании небольших количеств веществ. Углекислотные огнетушители служат для тех же целей, но при больших очагах пожара, а также для тушения электропроводки и электроустановок.

Воду нельзя применять для тушения горящих жидкостей, не смешивающихся с водой. Будучи легче воды, они образуют на ее поверхности тонкую пленку, что приводит к распространению и усилению пожара. Водой нельзя тушить электропроводку и электроустановки, находящиеся под напряжением.

Если загорелась одежда, то на пострадавшего следует набросить противопожарное асбестовое одеяло. Пострадавший должен броситься на пол, и, перекатываясь по полу, гасить горящую одежду. Пострадавшему нельзя давать бежать.

Нарушение правил техники безопасности приводит к несчастным случаям. При термических ожогах I степени (краснота, незначительная припухлость) обожженное место следует протереть спиртом. При ожогах II и III степени наложить стерильную повязку или закрыть обожженные участки чистой тканью. Обожженную конечность следует освободить от тесной одежды, так как после ожога может развиваться отек. При значительных по площади ожогах пострадавшего следует уложить.

При попадании щелочи или кислоты на кожу обожженное место нужно промывать струей воды в течение 20—30 мин, а в случае сильных поражений промывание следует вести до 1,5—2 ч (вода не должна быть холодной). После

тщательного промывания обожженных мест водой с пострадавшим поступают так же, как и в случае термических ожогов.

При попадании щелочи или кислоты в глаз нужно промывать его длительное время большим количеством воды, направляя нерезкую струю прямо в глаз. Вода должна иметь комнатную температуру.

При ожогах фенолом и бромом пораженное место следует обрабатывать длительное время спиртом. При порезах и ссадинах край раны смазать иодом и наложить стерильную повязку.

Во всех случаях после оказания первой помощи пострадавший должен быть направлен в медпункт.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Абсолютирование растворителей. Перегонка абсолютированных растворителей и определение их физических констант»

Цель работы: Получение сухих, абсолютных растворителей. Перегонка растворителей и определение их физических констант.

В процессе выполнения данной работы студент должен освоить один из методов очистки органических веществ – метод абсолютирования. Знакомится с методом идентификации веществ по температуре их кипения и показателю преломления.

Абсолютирование растворителей

Как известно, органические растворители широко применяются в лабораторной практике для проведения синтезов и очистки веществ. Как правило, продажный растворитель представляет собой смесь веществ, в которой основной компонент составляет 90-99%. Примеси в растворителе существенно влияют на выход продуктов реакций и на выход очищенного продукта. Поэтому особое внимание синтетики уделяют степени чистоты растворителей.

Существуют различные методы очистки растворителей, но основным является перегонка. Русским ученым Д.Н. Коноваловым были установлены законы, характеризующие соотношения между составами равновесных жидкостей и пара. Согласно первому закону Д.Н. Коновалова, повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе всегда вызывает увеличение относительного содержания его в парах. При этом в двухкомпонентной системе пар (по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью) относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении. Из этого закона следует, что при перегонке смеси двух веществ, имеющих разные температуры кипения, в первую очередь будет отгоняться более летучий компонент (имеющий низкую температуру кипения), а менее летучий будет оставаться в перегонной колбе. Проведя многократную перегонку можно полностью разделить смесь на два компонента. Собственно так и проводят очистку растворителей от примесей.

Тем не менее, существуют смеси веществ, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости. То есть летучесть веществ одинакова. Такие

смеси называют нераздельнокипящими или азеотропными. В этом случае перегонка протекает без разделения веществ и не пригодна для очистки.

В Справочнике химика (т.3) можно найти достаточно примеров азеотропных смесей. Но особое место занимают азеотропы, в которых одним из компонентов является вода. Вода образует азеотропные смеси с этанолом, изопропанолом, бутанолом, бензолом, толуолом, ксилолом, диэтиловым эфиром, хлороформом и многими другими органическими веществами. Большинство из них являются органическими растворителями.

Поэтому, под термином «получение абсолютированных растворителей» чаще всего подразумевается получение растворителей, не содержащих воду.

Способы удаления воды из органических веществ разнообразны. Обычно обезвоживание добиваются добавлением третьего компонента, к которому вода имеет большее химическое сродство. Так, в лабораторной практике сушка растворителей осуществляется с помощью безводных хлорида кальция, сульфатов натрия магния, поташа. С этими веществами вода образует устойчивые кристаллогидраты и выходит из равновесия с органическим растворителем. Обезвоживание можно провести и химическим путем. Так для получения абсолютного, сухого толуола добавляют, нарезанный полосками, металлический натрий, который химически связывает воду. Аналогично, для разрушения азеотропа воды и спирта добавляют оксиды кальция или бария. В последнем случае оксид бария полностью связывает воду и абсолютный спирт образует с оксидом бария комплекс, имеющий желтую окраску. По появлению этой окраски и судят об окончании абсолютирования спирта.

Химическое обезвоживание является не единственным методом. Удаление воды из двойного азеотропа можно осуществить получением тройного азеотропа, в котором содержание воды больше, чем содержание воды в двойном азеотропе. Так, обезвоживание этилового спирта (азеотроп спирт-вода) осуществляется добавлением к нему бензола. При этом образуется тройной азеотроп (бензол-вода-спирт), более обогащенный водой и имеющий меньшую температуру кипения, чем двойной азеотроп (спирт-вода). При обычной перегонке сначала собирают тройной азеотроп, а затем абсолютный спирт.

Простая перегонка

Способы перегонки делятся на две группы: простая перегонка и ректификация.

Метод перегонки применяется для удаления растворителей, или разделения нескольких продуктов реакции, имеющих различные температуры кипения, для очистки веществ от примесей.

По условиям проведения различают три вида перегонки: при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении (перегонка с вакуумом) и с водяным паром.

При простой перегонке пары кипящей жидкости непосредственно из перегонной колбы поступают в холодильник, где превращаются в конденсат. Таким образом, разделение смеси жидкостей в основном может проходить лишь на стадии испарения.

Простая перегонка применяется в том случае, когда температуры кипения веществ, входящих в состав перегоняемой жидкости, значительно отличаются друг от друга. Удовлетворительное разделение возможно при условии, что разница в температурах кипения перегоняемых жидкостей составляет не менее 30⁰. Простая

перегонка удобна для очистки веществ от нелетучих или трудно летучих примесей. Установка для простой перегонки при атмосферном давлении изображена на рисунке 1.

В этой установке используется колба с отводной трубкой колба Вюрца. При сборке следует обратить внимание на то, чтобы ртутный шарик термометра находился примерно на 0,5 см ниже отверстия трубки и чтобы он хорошо омывался парами перегоняемой жидкости.

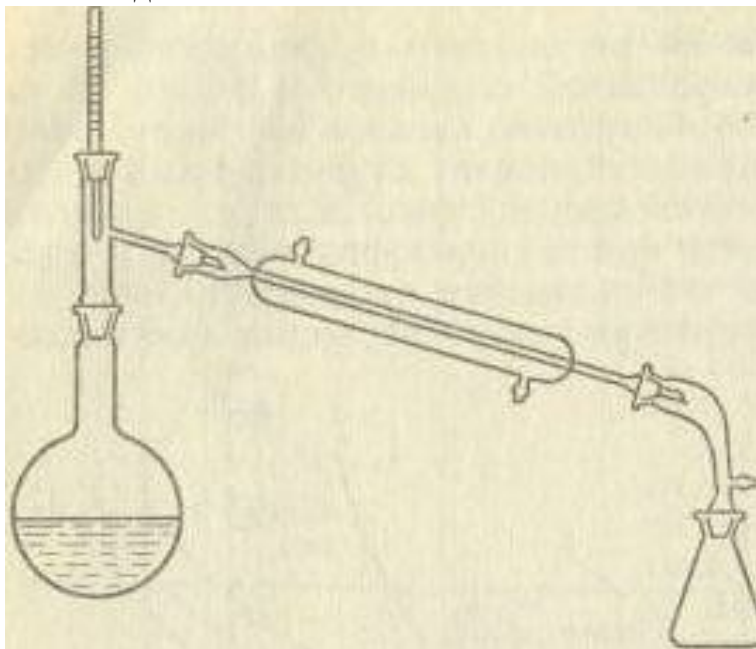


Рисунок 1 – Установка для простой перегонки при атмосферном давлении

Холодильник, из которого конденсат не попадает обратно в перегонную колбу, а направляется в приемник, называется прямым или нисходящим холодильником. Если температура перегоняемой жидкости ниже 120-130⁰С, в качестве прямого холодильника используется холодильник с водяной рубашкой – холодильник Либиха. Следует строго следить за тем, чтобы во время перегонки вода непрерывно поступала в холодильник, т.к. в обратном случае может возникнуть пожар, или взрыв. Если температура перегоняемой жидкости выше 120-130⁰С, то внутренняя трубка холодильника вследствие большой разности температур на ее внутренней и внешней поверхности может треснуть. Поэтому, при перегонке жидкостей, температура кипения которых выше 120-130⁰С, применяется воздушный холодильник, т.е. в холодильник вода не поступает, идет охлаждение окружающим воздухом.

В качестве приемника могут служить различные плоскодонные колбы, в том числе и конические (колбы Эрленмейера).

Определение физических констант растворителей

Для каждого органического вещества характерны определенные физические свойства. Эти свойства, являющиеся константами вещества, служат критериями чистоты вещества. Вещество можно считать чистым, если его константы не меняются при повторных очистках. Физическими константами растворителей являются температура кипения, показатель преломления и плотность.

Температура кипения является важнейшей константой жидкого вещества. Для определения температуры кипения жидкость перегоняют в соответствующем приборе для перегонки. Чем вещество чище, тем уже интервал температур начала и конца перегонки.

Индивидуальное вещество выкипает в узком температурном интервале, соответствующем 0,5 — 1 °С. Температура кипения является функцией давления, т. е. отклонение от нормального давления влияет на величину температуры кипения, поэтому необходимо учитывать давление.

При перегонке высококипящих веществ иногда требуется вводить поправку к найденной величине температуры кипения. Если при перегонке не весь ртутный столбик термометра находится в парах жидкости, а выступает наружу и постоянно охлаждается внешним воздухом, то это приводит к заниженным результатам. Ошибка может исчисляться в 6—10 °С при 250 °С. Ошибка может быть исправлена «поправкой на выступающий столбик ртути». Поправка к найденной опытным путем температуре кипения вычисляется по формуле:

$$\Delta t = kn(t_1 - t_2)$$

где k — коэффициент линейного расширения ртути в стекле (0,000158 от 0 до 150 °С);

n — длина выступающего столбика ртути, не нагреваемого парами жидкости;

t_1 — температура, показываемая термометром;

t_2 — средняя температура выступающего столбика.

Температура t_2 определяется вспомогательным термометром, шарик которого плотно прилегает к основному термометру посередине выступающего столбика.

При работе с небольшими количествами перегонку вещества проводят в трубке Эмиха (рис. 2), а затем температуру кипения определяют по Сиволобову (рис.3).



Рисунок 2 – Трубки Эмиха



Рисунок 3 – Определение температуры кипения вещества по Сиволобову

В широкий капилляр (запаянный с одного конца) диаметром 3-4 мм и длиной 4-5 см помещают 2-3 капли перегнанной жидкости. Затем вставляют тонкий капилляр, запаянный с верхнего конца, длиной 7-10 см и диаметром 0,2-0,5 мм (рис. 3). Широкий капилляр прикрепляют к термометру резиновым колечком или проволокой подобно тому, как это делают при определении температуры плавления. Термометр с капиллярами помещают в прибор для определения

температуры плавления. Затем прибор медленно нагревают. При этом наблюдается выделение пузырьков воздуха из внутреннего капилляра. Быстрое непрерывное выделение пузырьков указывает, что жидкость закипела. Тогда нагревание прекращают и фиксируют момент, когда при охлаждении жидкости внезапно прекратится выделение пузырьков. Эта температура и является температурой кипения жидкости. Очень важно при проведении определения температуры кипения нагревание вести очень медленно, постепенно, не перегревая жидкость. В интервале, близком к температуре кипения (за 10—15 °С), нагревание следует проводить особенно медленно.

Плотность относится к характерным константам чистого вещества. Величина ее зависит от температуры. Обычно определяют относительную плотность чаще всего по воде, плотность которой при 4 °С почти равна единице (0,99997 г/см³).

Определение плотности вещества проводят в пикнометре емкостью 1-2 мл. Пикнометр предварительно моют ацетоном, спиртом, эфиром, после чего его просушивают в сушильном шкафу или продувают воздух с помощью резиновой груши и трубки с капилляром, который вводят внутрь пикнометра. Сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах при комнатной температуре. Затем определяют «водное число пикнометра», которое является постоянным для каждого пикнометра и соответствует массе воды в объеме пикнометра при 20 °С, приведенной к массе воды при 4 °С (рис. 4).

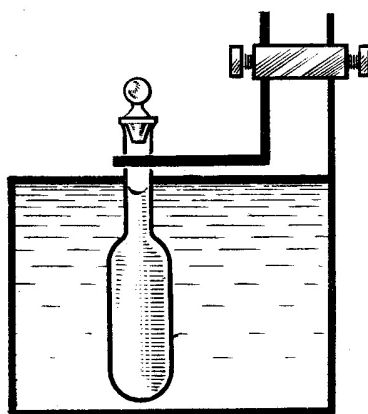


Рисунок 4 – Определение плотности жидкости

Предварительно дистиллированную воду кипятят в небольшом стаканчике в течение 10—15 мин для удаления растворенного в ней воздуха. Затем заполняют ею пикнометр выше метки на шейке пикнометра с помощью резиновой груши, снабженной трубкой с капилляром. Наполненный пикнометр закрепляют в держателе, и помещают в термостатированный сосуд с водой на 10 мин при 20 °С так, чтобы уровень жидкости в шейке пикнометра был ниже уровня воды в сосуде. Затем, не вынимая пикнометра из стакана, доводят уровень воды в шейке пикнометра до метки, отбирая лишнюю воду с помощью капилляра или свернутой в жгут фильтровальной бумаги. Затем пробку и шейку пикнометра тщательно вытирают фильтровальной бумагой как внутри, так и снаружи. Пикнометр вынимают из стакана, закрыв пробкой, тщательно вытирают снаружи и оставляют комнатной температуре на 15-20 мин, а затем взвешивают на аналитических весах. Полученную массу воды в объеме пикнометра при 20 °С приводят к массе воды при 4 °С. Находят массу воды в объеме пикнометра (x) при 4 °С. 0,99823 — плотность воды при 20 °С:

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

Полученная величина x является «водным числом», или «водной константой» (V) пикнометра. Эта константа и масса пикнометра могут быть определены заранее и приложены к данной пикнометру.

Для определения плотности исследуемой жидкости взвешивают сухой, чистый пикнометр и сверяют массу его с массой, определенной при вычислении «водной константы». Затем пикнометр наполняют исследуемой жидкостью и производят такие же измерения, как описано выше для воды. Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине водной константы соответствует плотности данного вещества:

$$\rho_4^{20} = \frac{m - m_n}{V}$$

где: V - водное число пикнометра; m - масса пикнометра с веществом; m_n - масса пустого пикнометра.

В лабораторной практике плотность веществ часто измеряют с помощью набора ареометров, отградуированных при определенной температуре и на определенную величину плотности.

Показатель лучепреломления относится к важнейшим физическим константам вещества и используется для идентификации жидких веществ и проверки их чистоты. Значение показателя преломления зависит от температуры, причем с ростом температуры величина его падает. С изменением концентрации раствора величина его также меняется. Чаще всего показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени (D). При обозначении величины показателя преломления указывают индексами температуру и длину волны, например n_D^{20} .

Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра. Во время измерения следует поддерживать постоянную температуру. Для жидких органических веществ показатель преломления колеблется от 1,3 до 1,8. Обычно на лабораторном рефрактометре показатель преломления определяют до четвертого знака после запятой.

Абсолютирование этанола

Этиловый спирт обладает высокой растворяющей способностью, смешивается с водой, эфиром, хлороформом, бензолом в любых отношениях. Синтетический этиловый спирт загрязнен уксусным альдегидом, ацетоном. Спирт, полученный брожением, содержит высшие спирты (сивушные масла). В качестве денатурирующих веществ употребляют пиридин, метиловый спирт, бензин. Технический абсолютный спирт, получаемый перегонкой 95%-ного спирта с бензолом, может содержать небольшие количества бензола и воды.

Обычный спирт - ректификат - это азеотропная смесь с водой, содержащая 4,4% воды. Температура кипения этой смеси - 78,18 °С.

Существует несколько способов обезвоживания - абсолютирования спирта.

Азеотропная перегонка с бензолом.

Абсолютный 99,5%-ный спирт получают при азеотропной перегонке ректификата с бензолом. Сначала перегоняется при 64,9 °С тройная азеотропная смесь: 74,1% бензола, 18,5% спирта и 7,4% воды. Затем отгоняется азеотропная смесь бензола и спирта при 68,2 °С. И наконец, при 78,3 °С перегоняется безводный (99,5%-ный) этиловый спирт.

Обезвоживание с помощью прокаленного оксида кальция.

В колбе с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, кипятят 1 л 95,6%-ного спирта (ректификата) с 250 г прокаленного оксида кальция в течение 6 ч. Затем спирт отгоняют из колбы с дефлегматором и нисходящим холодильником в приемник, защищенный от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой. Первую порцию спирта (15—20 мл) отбрасывают. Получается 99,5%-ный спирт. Обезвоженный спирт очень гигроскопичен.

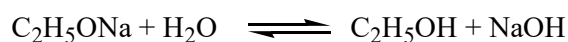
Обезвоживание с помощью магния.

Дальнейшее обезвоживание абсолютного спирта с помощью магния приводит к получению 99,95%-ного спирта.

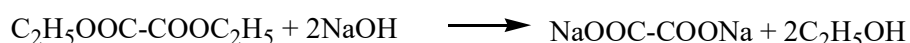
В колбу, снабженную обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г стружек магния, 0,5 г иода, 75 мл 99,5%-ного спирта. Смесь нагревают до начала бурной реакции. После окончания этой реакции смесь вновь нагревают. Если выделяется водород, то смесь нагревают до полного растворения магния, прибавляют еще 900 мл 99,5%-ного спирта. Смесь кипятят 30 мин. Затем спирт отгоняют на водяной бане в приемник, защищенный хлоркальциевой трубкой от доступа влаги воздуха. Первые 25 мл дистиллята отбрасывают. При этом получают 99,95%-ный спирт. Такой спирт очень гигроскопичен.

Обезвоживание с помощью натрия и диэтилфталата (или диэтилоксалата).

Абсолютный спирт высокого качества получается при обезвоживании натрием в присутствии легкоомыляющихся сложных эфиров (диэтилфталата, диэтилоксалата):



Гидроксид натрия реагирует с легкоомыляющимся сложным эфиром (диэтилфталатом или диэтилоксалатом). Тогда за счет удаления гидроксида натрия происходит сдвиг равновесия.



В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 1 л 99,5%-ного этанола и 7 г натрия. После растворения всего натрия прибавляют 30 г диэтилфталата и кипятят 1 ч с обратным холодильником. Затем спирт отгоняют на водяной бане в защищенный от влаги воздуха приемник. Первые порции спирта (20—25 мл) отбрасывают. Содержание воды в таком спирте

от 0,01—0,05%. Температура кипения спирта 78,3 °С. Вместо диэтилфталата можно использовать этилформиат (40 г) или диэтилоксалат (25 г).

Этиловый спирт огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси (2,6—18,9% спирта по объему).

Абсолютирование бензола

Бензол, поступающий в продажу, содержит до 0,15% тиофена. Бензол с водой образует азеотропную смесь, содержащую 91,17% бензола и кипящую при 69,25 °С. С водой и этиловым спиртом образует тройную азеотропную смесь.

Бензол обезвоживают азеотропной перегонкой. При перегонке влажного бензола сначала отгоняется азеотропная смесь с водой (69,25 °С). При перегонке отбрасывают первые 10% дистиллята. После этого в приемник начинает поступать прозрачный бензол, который можно считать безводным. Лучше обезвоживать бензол кипячением его с металлическим натрием с последующей отгонкой бензола над натрием.

Для очистки бензола от тиофена технический бензол встряхивают 1 ч на механической качалке с несколькими порциями концентрированной серной кислоты (10% по объему). Обработку серной кислотой проводят до тех пор, пока кислотный слой не будет оставаться бесцветным. Затем бензол промывают водой, 10%-ным раствором гидроксида натрия, водой, сушат хлоридом кальция и перегоняют над натрием.

Бензол — сильный яд. Вдыхание паров бензола вызывает сильное отравление, ведущее иногда даже к смерти. При попадании на кожу бензол легко всасывается в организм. Бензол огнеопасен, и пары его дают взрывоопасные смеси с воздухом (0,8—8,6% бензола по объему).

Абсолютирование ацетона

Ацетон смешивается с водой, эфиром, спиртом в любых отношениях. Технический ацетон содержит примесь воды, метилового спирта, уксусной кислоты. Очистку от метилового спирта можно производить при нагревании ацетона в колбе с обратным холодильником с небольшим количеством порошкообразного перманганата калия (4—5 г на 1 л ацетона), который вводят маленькими порциями до появления устойчивой фиолетовой окраски. Затем добавляют безводный поташ. Смесь фильтруют и фильтрат перегоняют.

Можно высушить ацетон, выдержав его в течение 1 — 2 ч над оксидом фосфора (V). При этом периодически добавляют новую порцию оксида фосфора (V), затем перегоняют ацетон над свежей порцией осушителя.

Иногда для осушения ацетона применяют безводный хлорид кальция (120 г хлорида кальция на 1 л ацетона). Смесь кипятят, дважды заменяя осушитель через каждый 5 ч. Затем ацетон перегоняют над хлоридом кальция в приемник. Ацетон очень гигроскопичен.

Ацетон можно сушить также безводным поташом при нагревании с обратным холодильником в течение нескольких часов. Затем жидкость сливают и перегоняют над свежей порцией поташа.

Ацетон огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси (1,6—15,3% ацетона по объему).

Абсолютирование диоксана

Диоксан является отличным растворителем для многих органических веществ. Неограниченно растворяется в воде и многих органических растворителях.

Технический продукт содержит примеси уксусной кислоты, воды, ацетальдегида, этиленацетала уксусного альдегида (ацеталь этиленгликоля) и пероксиды, если растворитель долго хранится. Поэтому сначала делают пробу на пероксиды.

Способ очистки диоксана выбирают в зависимости от степени его загрязнения. Для определения степени загрязнения небольшую пробу диоксана нагревают с натрием. Если натрий реагирует с диоксаном в незначительной степени, не образуя коричневого осадка, то диоксан достаточно перегонять всего лишь 1—2 раза над металлическим натрием. Если же при реакции с натрием образуется коричневый осадок, то проводят тщательную очистку диоксана. Пероксиды и уксусную кислоту удаляют при кипячении технического диоксана с порошкообразным гидроксидом калия 6 ч в колбе с обратным холодильником (65—70 г КОН на 1 л диоксана). Далее диоксан очищают от ацетала и уксусного альдегида. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и газоподводящей трубкой, доходящей до дна колбы, помещают 1 л диоксана, 14 мл концентрированной соляной кислоты в 100 мл воды.

Смесь кипятят 12 ч, пропуская при этом через нее слабый ток азота для удаления уксусного альдегида. Затем охлаждают и постепенно при перемешивании прибавляют небольшими порциями твердый гидроксид калия до прекращения растворения его. Верхний слой диоксана отделяют в делительной воронке, оставляют на сутки над твердым гидроксидом калия. Затем диоксан переливают в колбу, снабженную обратным холодильником, и кипятят над 5 г металлического натрия в течение 6—12 ч, пока прекратится реакция и поверхность натрия будет оставаться блестящей. Если во время кипячения весь натрий прореагировал, то добавляют новую порцию. Диоксан перегоняют над натрием из колбы, снабженной дефлегматором с термометром и нисходящим холодильником, в приемник, защищенный хлоркальциевой трубкой. При охлаждении холодильника холодной водой (ниже 10 °С) следует следить за тем, чтобы во время перегонки диоксан не закристаллизовался в трубке холодильника. Для предотвращения образования пероксидов диоксан следует хранить в темной склянке над гидроксидом калия.

Диоксан огнеопасен. С воздухом образует взрывоопасные смеси (1,97-25% диоксана по объему). Относится к вредным для здоровья веществам. При хранении образует пероксиды.

Абсолютирование хлороформа

Хлороформ образует тройную азеотропную смесь с водой (3,5%) и этиловым спиртом (4%), кипящую при 55,5 °С. Технический хлороформ содержит 1% этилового спирта, добавляемого в качестве стабилизатора для связывания фосгена. Фосген образуется при фотохимическом разложении хлороформа. Примесь спирта

удаляют многократным встряхиванием на механической качалке с водой. Затем встряхивают с несколькими порциями концентрированной серной кислоты (5% по объему), заменяя кислоту свежей, пока она не перестанет окрашиваться. Хлороформ многократно промывают водой при встряхивании в делительной воронке, сушат безводным поташом и перегоняют над небольшим количеством оксида фосфора (V). На свету хлороформ под действием кислорода воздуха разлагается с образованием фосгена и хлороводорода. Поэтому хлороформ следует хранить в темной склянке.

Хлороформ не образует взрывоопасных смесей с воздухом. Нельзя хлороформ сушить и перегонять над натрием, так как происходит взрыв.

Пары хлороформа действуют наркотически.

Абсолютирование четыреххлористого углерода

Четыреххлористый углерод образует азеотропную смесь с водой, содержащую 4,5% воды и кипящую при 66 °С. Тройная азеотропная смесь с водой (4,3%) и этиловым спиртом (9,7%) кипит при 61,8 °С.

Технический четыреххлористый углерод может содержать до 4% сероуглерода. Для очистки четыреххлористого углерода 1 л его перемешивают в колбе с холодильником при нагревании в течение 30 мин при 50-60 °С с раствором 60 г гидроксида калия в 60 мл воды и 100 мл спирта. Обработку повторяют несколько раз, после чего органический слой промывают водой, небольшим количеством концентрированной серной кислоты до тех пор, пока кислота не перестанет окрашиваться. Затем опять промывают водой, высушивают хлоридом кальция и перегоняют. Для окончательной сушки четыреххлористый углерод кипятят несколько часов над оксидом фосфора (V) и перегоняют.

В большинстве случаев для обезвоживания четыреххлористый углерод достаточно просто перегнать, так как он дает азеотропную смесь с водой, кипящую при 66 °С. Вода удаляется с первыми порциями дистиллята, которые отбрасывают. Четыреххлористый углерод считается безводным после того, как начнет перегоняться прозрачная жидкость.

Четыреххлористый углерод нельзя сушить и перегонять над натрием, так как происходит взрыв.

Четыреххлористый углерод ядовит. Вызывает раздражение слизистых оболочек, головокружение, судороги, потерю сознания.

Абсолютирование пиридина

Пиридин смешивается с водой, спиртом, эфиром во всех отношениях. Образует азеотропную смесь с водой, кипящую при 94° С и содержащую 57% пиридина.

Безводный пиридин получают при кипячении его над кусочками гидроксида калия в колбе с обратным холодильником, конец которого закрыт хлоркальциевой трубкой. Затем пиридин перегоняют с дефлегматором или с колонкой над гидроксидом калия, собирая фракцию 114-116 °С в приемник, защищенный хлоркальциевой трубкой от попадания влаги воздуха. Чистый, сухой пиридин из технического получают кипячением его с твердым гидроксидом калия, фракционируют, а затем обрабатывают кислым водноспиртовым раствором

хлорида цинка (II). В смесь, приготовленную из раствора 424 г хлорида цинка (II), 365 мл воды, 173 мл концентрированной серной кислоты, 345 мл 95,6%-ного этилового спирта, прибавляют при перемешивании 500 мл свежее-перегнанного пиридина. Выпавший осадок $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают из абсолютного этилового спирта. Свободный пиридин выделяют разложением соли раствором гидроксида натрия (на 100 г продукта присоединения — 26,7 г гидроксида натрия в 40 мл воды). Выделившийся пиридин отделяют фильтрованием, высушивают кипячением с твердым гидроксидом калия или оксидом бария. Затем пиридин фракционируют, защитив приемник от попадания влаги воздуха. Пиридин ядовит. Вдыхание его паров приводит к тошноте, желудочным коликам, расстройству нервной системы. Образует взрывчатую смесь с воздухом (1,8—12,5% пиридина по объему).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. Перекристаллизация органических веществ. Возгонка

В процессе выполнения данной работы студент знакомится с перекристаллизацией и возгонкой - методами разделения смеси твердых веществ, основанные на разной растворимости компонентов смеси и сублимации.

Кристаллизация веществ

Кристаллизацию широко используют для разделения твердых веществ и очистки их от примесей. Метод основан на резком различии в растворимости веществ в данном растворителе в зависимости от температуры, а также на отличии в растворимости основного вещества и примесей при одинаковой температуре. Тогда при охлаждении раствора одно или другое (или другие) остается в растворе. Удобнее подбирать такой растворитель, чтобы в осадок выпадало основное вещество, а примеси оставались в растворе. Растворитель должен быть химически индифферентным к очищаемому веществу. Полярные соединения лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, кетоны, кислоты, сложные эфиры) и значительно хуже в неполярных (бензол, четыреххлористый углерод).

При необходимости перекристаллизации вещества следует подобрать соответствующий растворитель, проводя опыт в пробирках с малым количеством пробы. При промывании и высушивании осадка растворитель должен легко удаляться с вещества. Температура кипения растворителя должна быть ниже температуры плавления вещества не менее чем на 10—15 °С. Иначе вещество может выпадать в виде масла. Тогда кристаллизацию его можно вызвать трением стеклянной палочкой масла о стенки сосуда при сильном охлаждении смеси или при растворении капли масла в легколетучем растворителе на часовом стекле при охлаждении. Однако вещество, полученное при кристаллизации масла, оказывается в значительной степени загрязненным за счет адсорбции примесей.

Если очищаемое вещество хорошо растворяется при нагревании в одном растворителе, но не кристаллизуется из него при охлаждении, а в другом растворяется очень плохо, то следует попробовать кристаллизовать вещество из смеси этих растворителей. Для этого вещество растворяют в небольшом количестве первого растворителя при нагревании. Затем к горячему раствору прибавляют второй до тех пор, пока не появится помутнение. Эту смесь нагревают

до исчезновения помутнения и сильно охлаждают. Выделяется чистое вещество, которое отфильтровывают. Часто используют в качестве растворителей следующие смеси взаиморастворимых веществ: этиловый спирт и вода, этиловый спирт и бензол, бензол и петролейный эфир, ледяная уксусная кислота и вода, этиловый спирт и эфир, ацетон и вода, ацетон и петролейный эфир, эфир и петролейный эфир и др.

Многие органические вещества образуют пересыщенные растворы. Поэтому для начала кристаллизации вносят в раствор для затравки кристаллик заведомо чистого того же вещества и для ускорения кристаллизации трут стеклянной палочкой внутри жидкости о стенку сосуда.

Однако даже после перекристаллизации иногда получают окрашенные вещества за счёт адсорбции окрашенных примесей. Эти примеси могут быть извлечены из раствора различными адсорбентами. Так, раствор вещества в полярных растворителях можно очистить при кипячении с активированным углем, добавленным к раствору в измельченном виде в количестве 3—5% от массы вещества. Смесь с адсорбентом кипятят обычно 10—60 мин до обесцвечивания и фильтруют в горячем состоянии. Если раствор не обесцветился, то обработку углем повторяют еще раз.

Порошок активированного угля можно добавлять лишь к холодному раствору, иначе происходит бурное вскипание жидкости, что может привести к выбросу ее и загоранию.

Растворы веществ в неполярных растворителях (бензол, диоксан, четыреххлористый углерод, хлороформ) можно очистить от окрашенных примесей фильтрованием через слой безводного оксида алюминия, помещенного в воронку Бюхнера. После окончания фильтрования для уменьшения потерь вещества адсорбент необходимо промыть небольшим количеством нагретого чистого растворителя. При подборе растворителя для перекристаллизации следует учитывать не только растворяющую способность, но и токсичность и огнеопасность

Требования к растворителю

1. вещество должно хорошо растворяться в нем при нагревании, плохо при охлаждении;
2. растворитель не должен взаимодействовать с веществом;
3. растворимость кристаллизуемого вещества должна резко отличаться от растворимости загрязняющих примесей;
4. растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов.

Выбирая растворитель, можно руководствоваться правилом «подобное растворяется в подобном». Для хорошо изученных веществ растворитель и его количество можно подбирать по данным растворимости, которые имеются в справочниках.

Техника выполнения работы

При выборе растворителя для неизвестного вещества всегда следует сначала испытать его растворимость в воде. Для этого небольшое количество вещества поместить в пробирку, добавить 1 мл воды (растворителя) и наблюдать

растворение при комнатной температуре. Если вещество на холоду не растворилось, то пробирку с веществом нагреть на плитке до кипения.

Если растворитель подходит для кристаллизации, то при охлаждении пробирки под краном должны выпасть кристаллы.

При наличии в веществе окрашенных примесей следует добавить активированный уголь. Нужно иметь в виду, что добавление угля вызывает резкое вскипание, поэтому его нельзя добавлять к перегретой жидкости: лучше – несколько охладить раствор и добавить уголь (уголь берут около 2№ от веса кристаллизуемого вещества).

После выбора растворителя для кристаллизации вещество взвешивают и помещают в коническую колбу, добавляя небольшими порциями при нагревании заранее нагретую воду (растворитель). Если при этом вещество не растворилось, то нужно добавить еще немного воды и снова довести до кипения и т.д.

Когда вещество полностью растворится, горячий насыщенный раствор быстро фильтруют, следя за тем, чтобы во время фильтрования не выпали кристаллы. Для того, чтобы кристаллизация не началась на воронке, нужно подогреть воронку и не допускать пересыщения раствора. Если раствор охлаждается медленно, то образуются крупные кристаллы. Для более полного выделения кристаллов колбу необходимо охладить под струей холодной воды. Кристаллизацию можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки колбы.

Выделившиеся кристаллы отфильтровывают от маточного раствора под вакуумом водоструйного насоса на воронке Бюхнера, используя в качестве приемника колбу Бунзена (если маточного раствора много) или маленькую пробирку с боковым отводом. После отделения кристаллов их сушат на воздухе, взвешивают и определяют выход чистого вещества в процентах от веса, взятого для кристаллизации.

Возгонка

При возгонке (сублимации) твердое вещество при нагревании, минуя жидкое состояние, переходит в парообразное состояние, и пары при охлаждении образуют твердое вещество. Возгонке подвергаются лишь те вещества, у которых упругость пара в твердом состоянии достаточно высока при температурах ниже их температур плавления. Вещества мало летучие и невозгоняющиеся при атмосферном давлении или возгоняющиеся очень медленно часто возгоняются под уменьшенным давлением. Вещества при сублимации следует нагревать очень осторожно, так как даже небольшой перегрев может привести к быстрому обугливанию вещества. Возгонка не может служить универсальным методом очистки для всех веществ. Однако при очистке хинонов, многоядерных углеводородов, органических кислот и некоторых других соединений этот метод дает прекрасные результаты.

Простейшим прибором для возгонки может служить стакан без носика, накрытый круглодонной колбой со вставленной в нее пробкой с двумя трубками, через которые пропускают холодную воду, колба, наполненная водой, служит холодильником. На дно стакана насыпают тонкий слой вещества и нагревают стакан на песчаной бане. Осаждение вещества происходит по дну и стенкам колбы.

Возгонку можно проводить также в фарфоровой чашке, накрытой конической воронкой несколько меньшего диаметра, чем чашка. Чтобы сублимат не попадал

обратно в чашку, ее покрывают круглым бумажным фильтром с вырезанными в большом количестве отверстиями. Носик воронки закрывают ватой, закрепляют в лапке штатива. Воронку охлаждают листочками фильтровальной бумаги, смоченными в холодной воде. Дно чашки нагревают маленьким пламенем горелки, но так, чтобы пламя не касалось дна, а отстояло от него на расстоянии 3-4 см. Возгонка должна происходить медленно. На стенках воронки налет вещества должен появиться только через 15-20 мин. По окончании возгонки прибор разбирают лишь после охлаждения его до комнатной температуры. Возгонку небольшого количества вещества можно проводить на часовых стеклах. Вещество помещают на часовое стекло, прикрывают кружком фильтровальной бумаги с вырезанными отверстиями, сверху накрывают другим часовых стеклом — выпуклой стороной вверх. Верхнее стекло охлаждают смоченной в воде бумагой. Чашку с песком, куда помещают часовые стекла с веществом, осторожно нагревают маленьким пламенем горелки.

В некоторых случаях применяется возгонка в вакууме. Для этой цели прибор может быть сделан из вставленных на пробках друг в друга пробирок разного диаметра с отводами. Пробирка меньшего диаметра со вставленной в нее пробкой с трубкой служит в качестве холодильника. Охлаждающая поверхность его незначительно отстоит от поверхности вещества. При использовании прибора на шлифах следует избегать встряхивания его при открывании (вещество осыпается вниз), а нужно прогреть шлиф горелкой. При возгонке в вакууме прибор нагревают на масляной или песчаной бане, погрузив в нее термометр. Вакуум создают посредством водоструйного или масляного насоса.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. Высушивание кристаллических веществ и определение температуры плавления

Высушивание кристаллических веществ

Осадок, полученный после перекристаллизации или в результате реакции и отфильтрованный на воронке, всегда содержит некоторое количество жидкой фазы. Удаляют ее высушиванием. Выбор способа высушивания определяется природой соединения.

Высушивают твердые вещества на воздухе при комнатной температуре и в сушильном шкафу при повышенной температуре. Особенно эффективно высушивание проходит в эксикаторах в присутствии веществ, поглощающих или связывающих растворитель, которые помещают в эксикатор. При применении серной кислоты в качестве осушителя ею пропитывают мелко нарезанные трубки или кольца Рашига, которые затем помещают в эксикатор. Для связывания паров воды и спирта применяют гидроксиды калия и натрия, хлорид кальция, оксид фосфора (V), серную кислоту. Вещества кислого характера (НСl, НВг и т. п.) удаляют гидроксидом калия или натрия.

Углеводороды поглощают тонко настроганным парафином, помещенным в эксикатор. Для поглощения других органических растворителей можно использовать силикагель.

Для ускорения высушивания применяют вакуум-эксикатор, в котором создают вакуум откачкой из него воздуха. Прежде чем откачать воздух, эксикатор необходимо плотно обвязать полотенцем или поместить в специальный колпак

для обеспечения безопасности работы, так как иногда эксикаторы взрываются. Шланг насоса через предохранительную склянку подключают к газоотводной трубке эксикатора, включают насос, открывают кран и откачку ведут 10-15 мин. Затем кран закрывают и снимают шланг. Воздух включают очень осторожно, чтобы не разбрызгать вещество. Трубку в эксикаторе надо закончить капилляром и загнуть его концом кверху, что уменьшает возможность распыления вещества в момент впуска воздуха.

Весьма эффективна сушка твердых веществ при повышенной температуре в вакууме с использованием сушильного «пистолета» Фишера. В колбу наливают жидкость с определенной необходимой для высушивания температурой кипения. Колбу нагревают до кипения в ней жидкости. Парам жидкости обогревается корпус сушилки, в которую помещена лодочка с веществом. В ретортовидную колбу помещают адсорбент или осушающее вещество. Воздух из прибора откачивают с помощью водоструйного насоса.

Определение температуры плавления

Для твердого вещества температура плавления является характерной константой. Чистое вещество плавится в узком температурном интервале - от десятых градуса до одного градуса. Присутствие в веществе примесей понижает температуру плавления. Кроме того, увеличивается и температурный интервал плавления. Этими свойствами пользуются для установления идентичности двух веществ (если одно из веществ известно). Смешивают равные количества двух веществ (смешанная проба) и определяют температуру плавления смеси. Если температура плавления не изменится по сравнению с температурами плавления каждого компонента, то делают заключение об идентичности двух веществ. Если температура плавления смешанной пробы ниже температуры плавления исходных компонентов (депрессия температуры плавления), то в смеси присутствуют два разных вещества. Однако надо иметь в виду, что изоморфные соединения даже отличные по своему химическому строению, не обнаруживают депрессии температуры плавления.

Определяют температуру плавления в стеклянном капилляре с внутренним диаметром 1 мм и высотой 40—50 мм, вытянутом на горелке из стеклянной трубки. Один конец капилляра запаивают, осторожно внося его сбоку в пламя горелки.

На часовом стекле измельчают перекристаллизованное вещество при помощи «гвоздика» или стеклянной палочки. Открытый конец капилляра опускают в вещество. Чтобы переместить вещество на дно капилляра и плотно утрамбовать его, капилляр веществом несколько раз бросают запаянным концом вниз через стеклянную трубку длиной 50-70 см, поставленную вертикально на стекло. Таким образом плотно набивают вещество столбиком высотой 0,2—0,5 см.

Определяют температуру плавления в приборе с двойными стенками. Прибор состоит из длиннгорлой круглодонной колбы с вставленной в нее широкой пробирки, куда помещается термометр с капилляром. В длиннгорлую круглодонную колбу наливают серную кислоту, силиконовое масло, дибутилфталат, глицерин. Приборы, содержащие вышеуказанные жидкости, можно нагревать не выше 250 °С. Капилляр укрепляют на термометр резиновым колечком или провололочкой. Конец капилляра должен быть на уровне или немного выше шарика термометра. Затем закрепляют термометр с капилляром в горле пробирки

на пробке с вырезом. Внутреннее пространство колбы должно сообщаться с атмосферой.

При определении температура плавления в приборах, содержащих жидкости, обязательно надевать защитные очки или маски.

Для веществ, плавящихся выше 250 °С, определение температуры плавления производят в приборах с двойными стенками без жидкости или в специальных металлических блоках. Блок представляет собой металлический цилиндр с двумя вертикальными и одним горизонтальным каналом. В один вертикальный канал вставляют термометр, а в другой - капилляр. Снизу блок нагревают горелкой. Через горизонтальный канал наблюдают за плавлением, освещая сзади капилляр.

Приборы нагревают так, чтобы повышение температуры происходило на 5—10 °С в минуту, а вблизи температуры плавления на 1—2 °С в минуту. Температурой плавления данного вещества считается температурный интервал с момента появления жидкой фазы до полного расплавления вещества. Чем вещество чище, тем этот интервал уже (для чистых веществ он составляет 0,1—0,5 °С).

Капилляр с веществом, разлагающимся при плавлении, следует вносить в уже нагретый прибор за 10—15 °С до температуры плавления вещества. Возгоняющиеся вещества плавят в запаянных капиллярах. Можно предварительно провести грубое прикидочное определение температуры плавления вещества. Для этого на шарик термометра помещают несколько крупинок вещества и, держа термометр в горизонтальном положении, медленно нагревают его на горелке с асбестовой сеткой маленьким пламенем или на электроплитке до расплавления вещества. При этом следят за показаниями термометра. Таким путем можно определить температуру плавления с точностью до 2—3 °С.

Существуют приборы, в которых наблюдение за плавлением ведут под микроскопом.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. Хроматографический метод разделения и идентификации органических соединений. Классификация видов хроматографии. Техника хроматографического разделения. Колоночная, тонкослойная, бумажная распределительная хроматография

Тонкослойная хроматография

Для хроматографии в тонких слоях в качестве адсорбента чаще всего используется окись алюминия (незакрепленный слой) и силикагель (закрепленный слой).

Для выполнения работы необходима окись алюминия с активностью не менее 3 степени. Пониженная активность окиси алюминия вызывается слишком большим содержанием воды. Для увеличения активности окись алюминия помещают в фарфоровую чашку, прокалывают на горелке 4-5 часов при 300-400⁰С, слегка охлаждают и еще горячей просеивают и пересыпают в банку с хорошо притертой пробкой.

Материалы: динитрофенилгидразоны глюкозы, ацетона, бензальдегида, метилэтилкетона, бензофенона, формальдегида, окись алюминия, гипс, система растворителей: бутанол - уксусная кислота - вода 4:1:5, бензол-петролейный эфир 3:1.

Выполнение работы: Просеивают окись алюминия через сито с размером 0,25 мм или через капроновый чулок, сложенный в три слоя. Вставляют чистую, тщательно вымытую стеклянную пластинку размером 13x8 см в станок, насыпают на нее слой просеянной окиси алюминия для хроматографии и разравнивают слой с помощью специального валика.

На расстоянии 1,5-2 см от нижнего края пластинки наносят пробы исследуемых веществ. Точки нанесения должны находиться строго на одной прямой, на расстоянии 1,5-2 см друг от друга. Каждую точку следует наносить отдельным капилляром, лишь слегка качаясь при этом слоя адсорбента, чтобы не нарушить этой слой.

Подготовленную пластинку ставят в наклонной плоскости в кювету, в которую предварительно наливают растворитель, высота слоя не должна превышать 1-1,5 см. ставить пластинку в кювету надо с максимальной осторожностью, не увеличивая угла наклона пластинки и избегая ударов ее о стенки кюветы. Снаряженную кювету помещают в эксикатор, который затем закрывают пришлифованной крышкой, что предохраняет растворитель от испарения и дает возможность нескольким студентам проделать работу, не добавляя в кювету растворитель. После того как растворитель поднимется почти до верха пластинки, ее вынимают и отмечают положение фронта растворителя. Измеряют длину пробега пятен (X) и фронта растворителя (Y) и определяют их отношение $R_f = X/Y$.

Радиальная бумажная хроматография

Целью данной работы является разделение и идентификация аминокислот, углеводов, смесь которых дается студенту в виде раствора.

Материалы: две чашки Петри, смесь растворителей: н-бутанол – уксусная кислота – вода (5:1:5), проявители – нингидрин в ацетоне (для аминокислот), реактив о-толуидина и мочевины (для углеводов).

Прибор для получения круговых хроматограмм состоит из двух чашек Петри равного диаметра. В нижнюю чашку помещают растворители. Из куска специальной фильтровальной бумаги для хроматографии вырезают диск размером на 1-1,5 см больше диаметра чашек Петри. Из центра диска при помощи циркуля карандашом проводят окружность диаметром 1,5-2 см, на которой рисуют кружки размером 3-4 мм, отстоящие друг от друга на 1-1,5 см (рис. 3). Число кружков соответствуют числу «свидетелей» (т.е. возможных компонентов контрольной смеси) и, кроме того, два кружка, предназначенных для нанесения самой контрольной смеси.

После высыхания нанесенных пятен необходимо тщательно вымыть уки, сделать небольшое отверстие в центре диска и вставить в него фитиль – скрученную полоску фильтровальной бумаги, длина которой соответствует высоте чашки Петри.

Затем закрывают диском нижнюю часть чашки Петри, так, чтобы конец фитиля был погружен в растворитель, а сверху диск прикрывают второй чашкой Петри. Камеру оставляют в покое до тех пор, пока растворитель, распространяясь по бумаге, не окажется на расстоянии 0,5-1,0 см от края диска. После этого хроматограмму вынимают, отмечают карандашом фронт растворителя и сушат на воздухе, сушильном шкафу или в токе теплого воздуха. Далее хроматограмму

опрыскивают из пульверизатора соответствующим проявителем так, чтобы бумага становилась только слабо влажной, сушат на воздухе, а потом осторожно – в сушильном шкафу до появления соответствующих пятен.

Идентификация компонентов контрольной смеси производится путем сравнения величины R_f для каждого пятна в смеси с величиной R_f “свидетеля”.