

Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С.

**Лабораторные работы в
органическом практикуме**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
А26

А26 **Агрономов А.Е.**
Лабораторные работы в органическом практикуме / Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. – М.: Книга по Требованию, 2013. – 376 с.

ISBN 978-5-458-25322-2

Книга представляет собой оригинальное учебное пособие, не повторяющее имеющиеся руководства. В настоящем виде она является переработанным и почти вдвое расширенным вариантом первого издания, выпущенного в 1971 г. в издательстве МГУ им. М. В. Ломоносова. В книге подробно описаны методики проведения важнейших реакций органической химии, приведены сведения по технике безопасности при работе в органическом практикуме; даны методы очистки органических соединений и методы разделения и идентификации веществ с помощью хроматографии; описаны некоторые приборы и операции, которые в большинстве руководств обычно не рассматриваются совсем или лишь упоминаются.

ISBN 978-5-458-25322-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

Синтез карбо- и гетероциклических систем	207
Получение карбоциклических систем диеновым синтезом	207
Получение гетероциклических систем	212
Идентификация органических соединений	224
Обнаружение функциональных групп	224
Альдегиды и кетоны	225
Амины	226
Спирты	228
Карбоновые кислоты	228
Фенолы	228
Получение функциональных производных	234
Спирты	234
Фенолы	235
Альдегиды и кетоны	236
Карбоновые кислоты	238
Амины	239
Проба на ароматическую структуру	240
Пробы на двойную связь	240
Проба Бейльштейна на галоген	240
Проба на нитрогруппу	241
Идентификация неизвестного полифункционального соединения или ком- понентов биарной смеси	241
Анализ смесей	241
Определение строения выделенных соединений	246

ЧАСТЬ III. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПРАКТИКУМЕ

Введение	247
Общие правила поведения и работы в лаборатории	248
Порядок работы с химическими веществами	250
Вещества, обладающие токсическим действием	250
Профилактические меры при работе с веществами, обладающими токсическим действием	259
Легковоспламеняющиеся вещества	260
Вещества, вызывающие химические ожоги	268
Взрывоопасные вещества и смеси	271
Сжатые газы	275

Опасные вещества, наиболее часто используемые в учебных лабораториях	277
Работа с электрическим током	284
Правила обращения с лабораторной посудой и изделиями из стекла	286
<i>Приложение I.</i> Основные приборы, используемые при выполнении синтетических работ в органическом практикуме	289
<i>Приложение II.</i> Спектры некоторых веществ	308
<i>Приложение III.</i> Примеры комплектов задач, которые могут быть даны студенту на весь учебный год	353
<i>Приложение IV.</i> Плотности растворов неорганических реагентов (при 15 °С)	361
<i>Предметный указатель</i>	364

ПРЕДИСЛОВИЕ

Быстрое развитие органической химии как науки требует непрерывного совершенствования методов преподавания, а иногда и коренного их изменения. В связи с этим постоянно ощущается потребность в учебных руководствах. В частности, для первоначального обучения синтетической органической химии нужны учебные пособия, в которых имелись бы описания проверенных прописей, позволяющих, используя несложную аппаратуру и доступные реактивы, научить студентов не только осуществлять поучительные и важные превращения, но и ознакомить их с наиболее распространенными в настоящее время методами очистки, выделения и идентификации органических соединений.

Для восполнения существующего в этой области пробела авторами данной книги в 1971 г. было опубликовано в издательстве МГУ соответствующее краткое руководство. Настоящая книга представляет собой заново переработанный и почти вдвое расширенный вариант последнего.

В первую часть, посвященную описанию общих приемов работы, введены сведения о принципах подбора растворителей для перекристаллизации; описано приготовление пластинок для тонкослойной хроматографии на силикагеле и их использование для анализа смесей; дано описание роторного испарителя; приведены ссылки на доступные руководства, в которых более подробно рассматриваются соответствующие экспериментальные методы. В конце первой части приведен вопросник с целью проверки усвоения изложенного материала.

Во вторую часть — «Методики синтеза и идентификации органических соединений» — дополнительно включено 70 новых прописей, которые, как и описанные в предыдущем издании, позволят студенту в дальнейшем использовать синтезированное им вещество в качестве исходного препарата при выполнении синтеза по какой-либо следующей теме (что дает возможность осуществлять так называемые «цепочки синтезов»). Опыт показывает, что это повышает заинтересованность студентов в качестве получаемых

ими препаратов; одновременно расширяется ассортимент задач, которые можно предложить по той или иной теме. Изъят ряд плохо воспроизводившихся методик.

Раздел, посвященный идентификации органических соединений, значительно переработан и в него введен материал по использованию ИК-спектров идентифицируемых веществ.

Заново написана третья часть — «Техника безопасности при работе в органическом практикуме», — в которой не только рассматриваются общие правила работы и поведения в лаборатории, но и приводятся свойства веществ, работа с которыми опасна. В первой и второй частях книги (в соответствующих местах) даются ссылки на описанные в этой части правила и приемы безопасной работы с такими веществами, как натрий, бром, ртуть и пр.

В приложения помимо имевшихся в первом издании схем основных приборов, используемых при выполнении синтетических работ, и примеров комплектов задач, которые могут быть даны одному студенту на весь учебный год, введены ИК- и ПМР-спектры около пятидесяти соединений из числа тех, синтез которых описывается во второй части книги. Отобраны спектры, интерпретация которых поучительна и наглядна. Методики синтеза веществ, для которых в рассматриваемом приложении имеются спектры, отмечены звездочкой.

Авторы выражают искреннюю благодарность преподавателям кафедры органической химии химического факультета МГУ за ценные замечания и пожелания, сделанные ими при знакомстве с первым изданием книги и рукописью настоящего ее варианта. Дальнейшие замечания и пожелания о включении нового материала будут приняты с благодарностью.

ОБЩИЕ ПРИЕМЫ РАБОТЫ**ОЧИСТКА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ****РАЗГОНКА СМЕСИ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ**

Перегонка является одним из самых распространенных методов очистки и выделения органических веществ. Помимо простой перегонки при атмосферном давлении существуют перегонка в вакууме, перегонка с водяным паром, дробная перегонка, перегонка на колонках. Все они достаточно широко используются в лабораторной практике. Однако начинающий химик-экспериментатор в первую очередь сталкивается с необходимостью выделить синтезированное им вещество из раствора, полученного при извлечении продукта реакции из водной среды органическим растворителем. В этом случае он имеет дело с разделением двух веществ (растворителя и продукта реакции), которые достаточно сильно различаются по температурам кипения, т. е. с простой перегонкой.

Теоретические основы этого процесса изложены во многих руководствах*. В настоящем разделе приводится материал, необходимый для привития первоначальных практических навыков в этой области.

При выполнении данной задачи** студент получает 60 мл одной из возможных бинарных смесей: хлороформ — ксилол (*o*-, *m*- или *n*-), четыреххлористый углерод — ксилол, циклогексан — ксилол или бензол — ксилол. Константы этих веществ приведены в табл. 1.

Студент должен определить, какие вещества были ему даны в задаче и их количественное соотношение в смеси (в объемн. %).

Проверка термометра. Перед сборкой прибора для разгонки надо предварительно проверить правильность показаний термометра по температурам кипения воды и таяния льда и, в случае необходимости, внести соответствующую поправку.

* См., например: Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. Вып. I/II. Изд. МГУ, 1964. См. с. 72; Лабораторная техника в органической химии. Под ред. Б. Кейла. Пер. с чешск. Под ред. Л. Д. Бергельсона. М., «Мир», 1966. См. с. 210.

** Перед началом работы в органическом практикуме рекомендуется ознакомиться с общими правилами поведения и работы в лаборатории (см. Ч. III).

Таблица 1. Константы компонентов бинарных смесей, даваемых для разгонки

Вещество	Т. кип., °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
Хлороформ	61,2	1,489	1,4450
Четыреххлористый углерод	76,8	1,595	1,4630
Бензол	80,1	0,879	1,5017
Циклогексан	80—81	0,779	1,4262
o-Ксилол	144	0,897	1,5054
m-Ксилол	139,3	0,864	1,4972
p-Ксилол	138,5	0,861	1,4958
	(т. пл. +13,2)		

Проверка термометра по температуре кипения воды. В колбу Вюрца (рис. 1, *a*) помещают 25—50 мл воды и несколько кипятыльников (длинные капилляры с запаянным верхним концом, кусочки пемзы или неглазурованного фарфора).

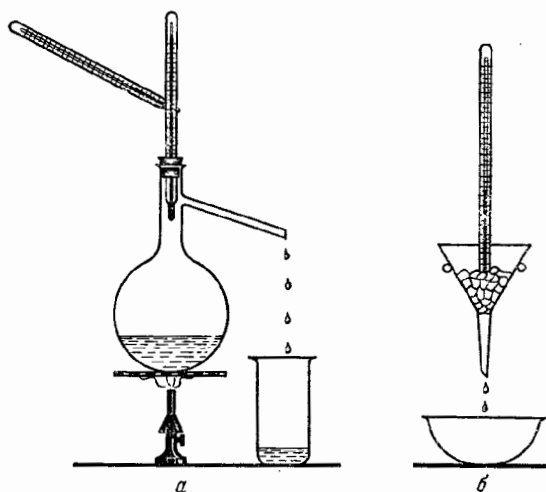


Рис. 1. Проверка термометра:
a—по температуре кипения воды; *б*—по температуре таяния льда.

Термометр закрепляют в пробке таким образом, чтобы верхний обрез ртутного шарика термометра был на 0,5 см ниже отводной трубки колбы Вюрца. После того как вода в колбе закипит, пар начнет выходить через отводную трубку, одновременно обогревая ртутный шарик термометра. Во избежание перегревания отгоняющегося пара горелку необходимо отрегулировать так, чтобы кипение воды было спокойным. Когда столбик ртути

в термометре остановится на определенном делении, записывают показание термометра в журнале и затем определяют барометрическое давление.

В показание термометра вносят две поправки. Первая из них вносится в том случае, если атмосферное давление в момент измерения не было равно 760 мм рт. ст. Известно, что температура кипения воды при 760 мм рт. ст. равна 100 °С, при 733 мм рт. ст. — 99 °С и при 707 мм рт. ст. — 98 °С. Поэтому, например, если в момент измерения атмосферное давление было равно 730 мм рт. ст., а термометр показывал 100 °С, это означало, что в интервале температур, близком к 100 °С, показания термометра завышены на 1 °С.

Вторая поправка — поправка на выступающий столбик ртути. Необходимость внесения такой поправки обусловлена тем, что не весь ртутный столбик термометра обогревается при перегонке парами кипящего вещества. Выступающая за пределы колбы часть столбика ртути нагрета, а следовательно, и расширена не так сильно, как ртуть в шарике. Вследствие этого термометр всегда показывает температуру ниже истинной. Исправить показания термометра можно, прибавив к нему величину поправки на выступающий столбик ртути, которая вычисляется по формуле

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

где K — коэффициент видимого расширения ртути в стекле; n — длина выступающего столбика ртути, отсчитанная по числу градусов шкалы; t_1 — наблюдаемая температура; t_2 — средняя температура выступающего столбика, определяемая вспомогательным термометром, помещенным сбоку, так, чтобы его шарик находился посередине выступающего столбика (см. рис. 1, а). Следует иметь в виду, что значения K для обычного стекла при разных температурах несколько различаются. Так, в интервале 0—150 °С значение K составляет 0,000158, при 150—200 °С — 0,000159, при 200—250 °С — 0,000161, а при 250—300 °С — 0,000164.

Проверка термометра по температуре тающего льда. В большую коническую воронку, укрепленную в кольце штатива над фарфоровой чашкой или стаканом (рис. 1, б), помещают мелко раздробленный лед, затем в этот лед опускают термометр так, чтобы не было видно шарика, а на шкале была хорошо видна нулевая отметка. Когда из носика воронки начнет равномерно капать вода и установится постоянное показание ртутного столбика, делают отчет.

Разность между показанием термометра и нулем по шкале представляет собой поправку к показаниям данного термометра при температурах, близких к 0 °С.

Перегонка. Для разгонки полученной смеси студент собирает прибор (см. рис. 1 в Приложении I)*, в котором в качестве

* Правила обращения со стеклянной посудой описаны в ч. III (см. стр. 286).

приемника используется мерный цилиндр объемом 15—25 мл. Когда начнется отгонка жидкости*, а температура установится постоянной, производится построение кривой разгонки в координатах: объем отгона — температура (рис. 2). Температуру кипения записывают после сбора каждых 2 мл дистиллята. Нормальная скорость перегонки — одна капля за две секунды.

В ходе разгонки собирают три фракции: первая фракция — от начала перегонки до момента, когда температура кипения начнет быстро повышаться (быстрое повышение означает подъем температуры на 5—7°C в течение 10—20 с). Собранную фракцию после измерения ее объема переливают в плоскодонную колбочку. Вторая фракция (промежуточная) собирается во время быстрого

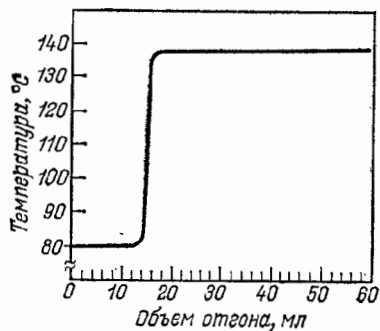


Рис. 2. Кривая разгонки.

повышения температуры отходящих паров; третья фракция — с момента прекращения быстрого роста температуры до конца перегонки.

Когда в перегонной колбе останется 3—5 мл жидкости, мерный цилиндр заменяют чистой и сухой пробиркой и собирают в нее остаток третьей фракции. Этот отгон впоследствии используют для определения плотности и показателя преломления (см. ниже).

Насухо перегонять вещество из колбы не рекомендуется, так как последние капли вещества, сконцентрировавшиеся в дефлегматоре (флегма), попадая на сухое дно колбы, могут вызвать ее растрескивание.

После завершения разгонки измеряют объемы всех трех фракций. Если объем средней фракции превысит 3—4 мл (что бывает обычно при форсированной перегонке), ее надо перегнать повторно в более медленном темпе с целью выделения дополнительного количества первой и третьей фракций. Затем высушивают весь прибор, помещают в перегонную колбу первую фракцию, отгоняют из нее и отбрасывают 1 мл вещества и затем медленно отгоняют еще 3—5 мл вещества с целью определения плотности и показателя преломления первого компонента.

Температуры кипения компонентов определяются по ординатам горизонтальных участков полученной кривой разгонки (см. рис. 2). Количественное соотношение компонентов в смеси определяется по количествам отогнанных фракций (в объемн. %). В общем материальном балансе должны указываться и неизбежные при разгонке потери.

* При перегонке бензола, циклогексана и других легко воспламеняющихся жидкостей следует соблюдать правила предосторожности (см. ч. III, стр. 260).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ

Плотность определяют посредством пикнометра емкостью 1—2 мл. Предварительно пикнометр моют последовательно ацетоном, спиртом и эфиром, после чего просушивают, продувая в него воздух резиновой грушей, снабженной трубкой с капилляром, который вводят в корпус пикнометра. Чистый и сухой пустой пикнометр взвешивают на аналитических весах.

Затем определяют «водное число» или «водную константу» пикнометра, т. е. массу воды в объеме пикнометра, приведенную к массе воды при 4°С (температура, соответствующая максимальной плотности воды). Для этого кипятят в стаканчике небольшое количество дистиллированной воды (с целью удаления растворенного в ней воздуха) в течение 10—15 мин и, охладив воду до 20°С, наполняют ею пикнометр (с помощью капиллярной пипетки, снабженной резиновой грушей) на 0,3—0,5 см выше метки, нанесенной на шейке пикнометра. Наполненный водой пикнометр закрепляют в специальном держателе и погружают в стакан с водой так, чтобы уровень воды в шейке пикнометра был ниже уровня воды в термостатирующем стакане (рис. 3).

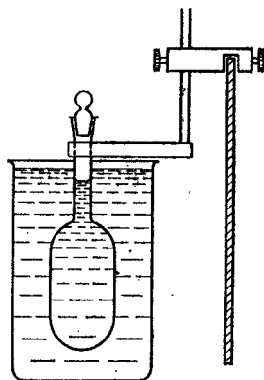


Рис. 3. Определение плотности жидкости с помощью пикнометра.

В стакан, используемый в качестве термостата, опускают термометр, на шарик которого надета предохранительная муфта из резиновой трубки, и выдерживают в течение 20 мин, помешивая термометром, при 20°С. Температуру поддерживают, прибавляя по мере надобности теплую воду или кусочки льда. По прошествии 20 мин уровень воды в шейке пикнометра доводят до метки по нижнему обрезу мениска, отбирая лишнюю воду с помощью капилляров или тонко нарезанных и свернутых в трубочку листов фильтровальной бумаги. Верхнюю часть шейки пикнометра и шлиф следует тщательно протереть сухим кусочком фильтровальной бумаги. После этого пикнометр закрывают пробкой, вынимают из термостатирующего стакана, тщательно вытирают снаружи чистым полотенцем или фильтровальной бумагой, относят к аналитическим весам и через 25—30 мин взвешивают. Для вычисления массы воды в объеме пикнометра при 4°С надо решить пропорцию:

$$\begin{aligned} & \frac{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 20^\circ\text{С}}{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 4^\circ\text{С } (x)} = \\ & = \frac{\text{Масса 1 мл воды при } 20^\circ\text{С}}{\text{Масса 1 мл воды при } 4^\circ\text{С}} = \frac{0,99823}{1} \end{aligned}$$

Полученное значение x и есть «водная константа» пикнометра, которая для данного пикнометра является постоянной величиной. Если «водная константа» пикнометра заблаговременно вычислена лаборантом и занесена в прилагаемую к пикнометру карточку, то при определении плотности следует взвесить чистый и сухой пикнометр, сверить полученную массу с массой, указанной в карточке, и, в случае совпадения, воспользоваться приведенной «водной константой».

После определения «водной константы» пикнометр высушивают, наполняют исследуемым веществом и с соблюдением всех приемов, рассмотренных подробно выше, взвешивают. Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине «водной константы» и есть плотность данного вещества d_4^{20} .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показатель преломления определяют в рефрактометре типа ИРФ-22 (рис. 4, 5).

Работа на рефрактометре проводится в следующем порядке: открывают верхнее полушарие 1 измерительной головки (рис. 5)

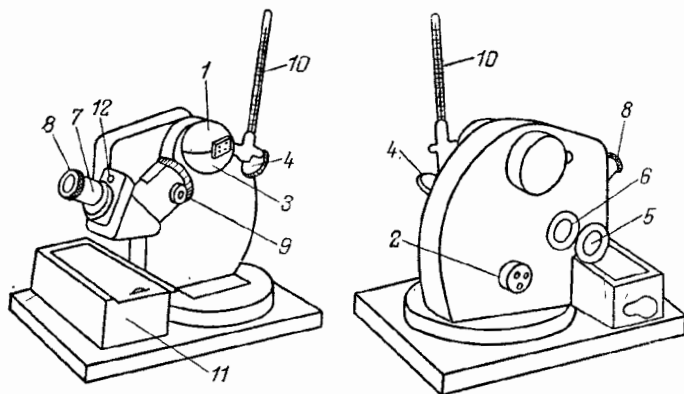


Рис. 4. Общий вид рефрактометра ИРФ-22:

1—верхнее полушарие измерительной головки; 2, 9—маховички; 3—нижнее полушарие измерительной головки; 4—осветительное зеркало; 5—зеркало для освещения шкалы; 6—окошко; 7—зрительная труба; 8—окуляр; 10—термометр; 11—ящик; 12—гнездо для ключа.

и протирают смоченной эфиром ватой гипотенузные плоскости осветительной (А, рис. 5) и измерительной (Б, рис. 5) призм и дают эфиру испариться (сильно смачивать эфиром полушария 1 и 3 не следует). Поворотом маховичка 2 (см. рис. 4) надо привести измерительную головку в такое положение, чтобы плоскость нижнего полушария 3 и гипотенузная плоскость измерительной призмы (Б) приняли горизонтальное положение. Затем на плоскость измерительной призмы наносят посредством стеклян-