МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

Кафедра «Органическая химия»

М.Р. Баймуратов
В.А. Ширяев
А.К. Ширяев
Д.С. Никеров
Ю.Н. Климочкин

ТЕХНИКА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Учебное пособие

Самара
Самарский государственный технический университет
2022

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 002.2(75)
П68

Баймуратов М.Р., Ширяев В.А., Ширяев А.К., Никеров Д.С., Климочкин Ю.Н.

П68 **Техника работы в химической лаборатории:** учеб. пособие / Сост. *М.Р. Баймуратов, В.А. Ширяев, А.К. Ширяев, Д.С. Никеров, Ю.Н. Климочкин*. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2022. – 210 с.

Учебное пособие содержит указания по безопасной работе в химической лаборатории и способствует формированию навыков, необходимых для успешного выполнения лабораторных, курсовых и выпускных квалификационных работ. Пособие охватывает большую часть методов, применяемых в химических лабораториях при проведении химических реакций, при выделении и очистке продуктов реакций, а также идентификации химических веществ. Пособие предназначено для студентов, начинающих изучать практическую химию и составлено в соответствии с программами по курсам «Техника работы в химической лаборатории» и «Органическая химия» для студентов химических факультетов университетов, обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата 04.03.01 «Химия», магистратуры 04.04.01 «Химия», по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», а также магистратуры 18.04.01 «Химическая технология».

УДК 002.2(75)
П68

Рецензенты: профессор кафедры «Органическая химия», д. хим. наук, А.Н. Резников. Декан ФПП, заведующий кафедрой «ТППиБ», д. хим. наук, В.В. Бахарев

© М.Р. Баймуратов, В.А. Ширяев, А.К. Ширяев, Д.С. Никеров, Ю.Н. Климочкин, 2022
© Самарский государственный технический университет, 2022

ВВЕДЕНИЕ

Предметом практической химии является получение и анализ веществ заданной структуры или их смесей. Цель студенческих лабораторных работ – освоение основных приемов работы в лаборатории. Например, лабораторный синтез обычно состоит из следующих операций:

- сборка подходящей установки для проведения реакции
- проведение химической реакции,
- отделение продукта реакции от растворителей, побочных веществ ("обработка" реакционной смеси),
- очистка и идентификация продукта реакции.

Перед проведением химической реакции проводят расчёты для определения количеств реагентов и растворителей, которые будут использованы в процессе синтеза. Методы проведения реакций достаточно просты и обычно заключаются в смешивании реагентов с последующим нагреванием для ускорения реакции или в смешивании реагентов при охлаждении в случае использования высоко активных реагентов. Работу с высокоактивными, чувствительными к воздуху и влаге реагентами проводят в инертной атмосфере с применением специальных приборов и методов. В настоящее время большое внимание уделяется разработке синтетических методов, наносящих минимальный вред окружающей среде, получивших название "зелёной химии".

"Обработка" реакционной смеси для отделения продукта от веществ, образующихся в результате основной реакции параллельно с продуктом, а также от растворителя является порой самым трудоёмким и сложным этапом работы, часто занимает больше времени, чем сама химическая реакция. Очистка продукта от примесей исходных реагентов и от примесей, образующихся в результате побочных реакций, необходима для идентификации полученного вещества, особенно если вещество получено впервые.

Идентификацию известных соединений проводят по их физическим свойствам: температуре плавления, температуре кипения, показателю преломления. Эти константы являются также критериями чистоты. Для впервые полученного соединения структура подтверждается спектральными методами: спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасной (ИК), ультрафиолетовой (УФ) спектроскопией, масс-спектрометрией, а также элементным анализом.

При проведении химической реакции, выделении и очистке продуктов используются химические реактивы и стеклянная посуда, работа с которыми связана с определённым риском. Колбы, воронки, насадки, холодильники и прочая посуда изготавливаются из термостойкого стекла, и обращаться с

ними нужно аккуратно и внимательно, так как поломка стеклянных приборов часто сопряжена с несчастными случаями. Химические реактивы и растворители часто являются токсичными, а большинство растворителей – горючими или легко воспламеняющимися жидкостями. Поэтому работа в лаборатории органической химии требует соблюдения правил техники безопасности. Соблюдение этих правил, а также аккуратная работа и хорошее знание общей химии позволяет избежать несчастных случаев и неудовлетворительных результатов при проведении лабораторных работ.

Пособие предназначено для студентов, начинающих изучать практическую химию.

1. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Работа в лаборатории включает определённые риски, которые связаны прежде всего с токсичностью химических веществ и пожароопасностью используемых в лаборатории растворителей. Кроме того, практически все работы проводятся в стеклянной посуде, которая сравнительно легко ломается. При этом можно порезаться об острые края стеклянных осколков. Стеклянная колба всегда может треснуть либо из-за незамеченной трещины, либо просто из-за "усталости" стекла, особенно при нагревании. Поэтому возгорание реакционной смеси при попадании её на горячий нагревательный прибор из-за поломки колбы произойдёт обязательно, а когда – это лишь вопрос времени. Бояться этого не имеет смысла, а быть готовым к "неприятным происшествиям" нужно всегда. В этом химику помогают правила безопасной работы в химической лаборатории и правила обращения с опасными веществами. Применяя разумные меры предосторожности, работа в химической лаборатории не более опасна, чем использование бытовых приборов в домашних условиях, где люди пользуются красками, лаками, отбеливателями, лекарствами, гербицидами и инсектицидами, газовым и электрическим оборудованием, ножами, пилами и прочим режущим инструментом. Всеми людьми это воспринимается как должное, но пользоваться всем этим можно, только соблюдая правила безопасности. Точно так же, как люди учатся справляться с опасностями повседневной жизни, можно научиться и хорошей лабораторной практике, которая поможет свести к минимуму опасности работы в химической лаборатории.

В конечном счете, за безопасность отвечает каждый, работающий в лаборатории. Каждый несёт ответственность за безопасное проведение эксперимента, не подвергая опасности себя и других людей, и поэтому каждый обязан изучить и соблюдать основные правила безопасности в химической лаборатории. Перед началом любого эксперимента необходимо оценить риски, вероятность причинения вреда себе о окружающим, и любые шаги, которые можно предпринять для снижения уровня риска, должны быть предприняты. Прежде всего, химик обязан знать свойства всех веществ, с которыми он планирует работать, и которые могут получиться в результате проводимых им реакций. И это относится в первую очередь к таким свойствам, как токсичность, пожаро- и взрывоопасность.

Главное требование безопасности в лаборатории можно выразить двумя словами: ЗДРАВЫЙ СМЫСЛ. Большинство правил работы в лаборатории основаны именно на здравом смысле. Поведение в лаборатории должно выть однозначным, т. е. определённые действия должны выполняться ВСЕГДА, либо не выполняться НИКОГДА.

ВСЕГДА необходимо:

- знать правила работы в конкретной лаборатории,
- носить защитные очки и лабораторный халат,
- одеваться разумно,
- мыть руки после работы в лаборатории,
- внимательно читать инструкции перед началам любого эксперимента,
- проверять правильность сборки установки,
- с большой осторожностью обращаться со всеми химическими веществами,
- содержать рабочее место в чистоте,
- немедленно устранять пролившиеся и просыпавшиеся вещества,
- ВСЕГДА спрашивать преподавателя, если в чём-то сомневаетесь,
- проводить оценку рисков.

НИКОГДА нельзя:
- есть и пить в лаборатории,
- курить в лаборатории,
- носить макияж в лаборатории,
- вдыхать, пробовать и нюхать химические вещества,
- дурачиться и отвлекать соседей,
- бегать по лаборатории,
- работать в лаборатории одному,
- проводить не согласованные с преподавателем эксперименты.

Рассмотрим эти правила подробнее.

1.1. Правила техники безопасности в конкретной лаборатории

Каждая лаборатория занимается своими специфическими экспериментальными работами, и поэтому в каждой лаборатории есть свои особенности безопасной работы, и их нужно знать. Общие правила работы в любой лаборатории требуют от присутствующих в лаборатории знать следующее:

- где находятся все выходы из лаборатории на случай пожара или стихийного бедствия,
- где расположены огнетушители, противопожарные одеяла, вёдра с песком, аварийный душ и место для промывания глаз,
- какие огнетушители находятся в лаборатории и как ими пользоваться.

Защита глаз

В лаборатории необходимо постоянно носить защитные очки, так как глаза особенно уязвимы при повреждении битым стеклом и химическими реактивами. Защитные очки, в отличие от обычных и солнечных, имеют

специальную конструкцию и изготовлены из специального пластика, что обеспечивает защиту глаз от стеклянных осколков, разлетающихся в разные стороны твёрдых веществ и брызг жидкостей.

Одежда

В лаборатории нужно одеваться просто и разумно, одежда и обувь должны быть удобными. В лаборатории на одежду могут попасть брызги, поэтому нужно одевать не самую лучшую одежду, которая у вас есть. По этой же причине в лаборатории нельзя находиться в шортах или коротких юбках. В лаборатории нужно находиться в халате, который должен быть сделан из хлопчатобумажной ткани и застегиваться на пуговицы или металлические кнопки. Использовать халаты из синтетических тканей и имеющих молнии *запрещено!* Длинные волосы всегда должны быть завязаны сзади, так как иначе они могут попасть в колбы и стаканы с реактивами, на горячую плитку или загореться при пользовании спиртовкой или горелкой.

Приборы и оборудование

Перед использованием любого прибора или оборудования всегда прочитайте инструкцию. Никогда не используйте прибор или оборудование, если Вы не поняли, как это работает. Особенно это касается приборов, в которых есть вакуум или повышенное давление. Неправильное использование оборудования может привести к его поломке, к неудачному результату эксперимента или к несчастному случаю. Перед сборкой прибора из стекла убедитесь, что используемая Вами стеклянная посуде не имеет сколов и трещин, чистая и сухая. Запомните правило: ЕСЛИ СОМНЕВАЕТЕСЬ – СПРОСИТЕ.

Реактивы

Химические реактивы опасны из-за своих токсичных, коррозионных, пожаро- и взрывоопасных свойств. Поэтому со всеми реактивами нужно обращаться ОСТОРОЖНО.

Основная опасность в химической лаборатории - огонь. Большинство органических соединений сгорают при контакте с открытым пламенем, а многие растворители легко воспламеняются. Серьезное возгорание растворителя может поднять температуру в лаборатории более чем до 100 °C в течение нескольких минут после его начала. По возможности для нагревания реакционных смесей и растворителей следует использовать паровые и масляные бани, колбонагреватели и электрические плитки. **Никогда** не переливайте легковоспламеняющуюся жидкость, не убедившись, что поблизости нет открытого огня или работающего нагревательного прибора. Помните, что пары растворителя тяжелее воздуха и поэтому будут

перемещаться по столешницам столов и спускаться в раковины и водостоки; **никогда не сливайте легковоспламеняющиеся растворители в раковину**. **Всегда проверяйте отсутствие легковоспламеняющихся растворителей перед тем, как зажечь спиртовку**.

Всегда избегайте вдыхания паров химических соединений и используйте надежный вытяжной шкаф, особенно для операций, связанных с особо токсичными веществами, с выделением раздражающих или токсичных паров.

Всегда избегайте контакта кожи с химическими веществами. Это особенно важно при работе с агрессивными кислотами и химическими веществами, которые легко впитываются кожей. Лучше всего носить одноразовые перчатки, которые обеспечивают надёжную защиту от химических веществ. Но всегда существует риск просачивания реактива под перчатку, что усугубляет опасность из-за того, что вещество находится в тесном контакте с кожей. Риск контакта с химическими реагентами снижается благодаря систематической уборке лаборатории, гарантирующей, что ваше рабочее место содержатся в чистоте и порядке. При работе с высоко коррозионными или токсичными химическими веществами тонкие одноразовые перчатки не подходят, и необходимо носить специальные толстые защитные перчатки.

Не забывайте снять перчатки перед тем, как покинуть лабораторию чтобы **не загрязнять дверные ручки и другие поверхности грязными перчатками**.

1.2. Правила безопасной работы с химическими реактивами

При обращении с любым химическим веществом безопасность имеет первостепенное значение. **Прежде чем начать какой-либо эксперимент, вы должны ознакомиться со свойствами химических веществ и растворителей, которые вы будете использовать.** Общие свойства химического вещества обычно обозначаются на контейнере письменным предупреждением или стандартными символами предупреждения об опасности. Заведите привычку смотреть на этикетки на бутылках с реактивами и принимать к сведению любые предупреждения. Прежде чем проводить какой-либо эксперимент, проверьте методику на наличие предупреждений о химических веществах и подумайте!! **В каждом случае** необходимо провести оценку риска**:**

• Являются ли какие-либо реагенты или растворители особенно агрессивными? Если это так, наденьте соответствующую защиту рук.

• Являются ли какие-либо реагенты или растворители особенно легковоспламеняющимися с очень низкой температурой вспышки? Если это так, убедитесь, что поблизости нет открытого огня.

• Могут ли какие-либо реагенты или растворители быть токсичными или неприятно пахнущими? Если это так, то их нужно будет раздать и использовать в вытяжном шкафу. Если вы сомневаетесь, всегда обращайтесь с ними в вытяжном шкафу.

• Являются ли какие-либо реагенты или растворители очень чувствительными к воздуху или влаге? В этом случае потребуются специальные методы обращения с такими веществами.

Всегда проверяйте наличие включенных нагревательных приборов перед использованием легковоспламеняющихся материалов. Всегда соблюдайте максимальную осторожность при транспортировке химических веществ по лаборатории от шкафа с реактивами к вашему месту работы или вытяжному шкафу. Большие (2.5 л и более) бутыли с растворителями наиболее безопасно транспортируют в проволочных или корзинных носилках для бутылей. **Помните, если вы сомневаетесь в том, как обращаться с данным соединением, спросите у преподавателя!**

Более подробно в приложении 1 описаны свойства, методы очистки и применение важнейших реагентов, растворителей и вспомогательных веществ.

Химическая несовместимость при хранении

Многие химические вещества, помимо того, что они сами по себе представляют опасность, могут привести к опасным реакциям при контакте с другими продуктами, причем неконтролируемые химические реакции могут привести к:

• Выделению токсичных газов.

• Выбросу агрессивных или легковоспламеняющихся газов.

• Образованию агрессивной жидкости.

• Образованию продуктов, чувствительных к трению или ударам.

• Экзотермической реакция.

• Взрыву и/или пожару.

• Образование газов, которые могут разрушить защитную оболочку сосуда.

• Нагреванию веществ или неконтролируемое начало реакции разложения.

• Снижение термостабильности вещества.

• Ухудшение качества хранящихся продуктов.

• Повреждение контейнеров (отверстия, стертые этикетки и т.д.).

Особенно в местах хранения химических веществ, используемых в качестве сырья, или любых конечных химических продуктов, существует риск химической несовместимости. В таблице 1 химические вещества классифицируются по 23 группам, включая конкретные примеры каждой из них и несовместимые группы. Это не исчерпывающее описание, а скорее общее руководство по обращению и хранению этих продуктов.

Таблица 1

Несовместимость реактивов при хранении

Номер	Название группы	Несовместима со следующими группами
1	Неорганические кислоты	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23
2	Органические кислоты	1, 3, 4, 7, 14, 16, 17, 18, 19, 22
3	Щелочи	1, 2, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 22, 23
4	Амины и гидроксиламины	1, 2, 5, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 23
5	Галогенсодержащие соединения	1, 3, 4, 11, 14, 17
6	Спирты, гликоли, эфиры гликолей	1, 3, 7, 14, 16, 20, 23
7	Альдегиды	1, 2, 3, 4, 6, 8, 15, 16, 17, 19, 20, 23
8	Кетоны	1, 3, 4, 7, 19, 20
9	Насыщенные углеводороды	20
10	Ароматические углеводороды	1, 20
11	Алкены	1, 5, 20
12	Нефтепродукты	20
13	Сложные эфиры	1, 3, 4, 19, 20
14	Мономеры	1, 2, 3, 4, 5, 6, 15, 16, 19, 20, 21, 23
15	Фенолы	3, 4, 7, 14, 16, 19, 20
16	Эпоксиды	1, 2, 3, 4, 6, 7, 14, 15, 17, 18, 19, 23
17	Циангидрины	1, 2, 3, 4, 5, 7, 16, 19, 23
18	Нитрилы	1, 2, 3, 4, 16, 23
19	Аммиак и его производные	1, 2, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 17, 20, 23
20	Галогены	3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 19, 21, 22
21	Простые эфиры	1, 14, 20
22	Фосфор	1, 2, 3, 20
23	Ангидриды кислот	1, 3, 4, 6, 7, 14, 16, 17, 18, 19

Наиболее распространенные несовместимые химические вещества приведены в следующем списке:

- Сильные кислоты с сильными основаниями. Например, NaOH с H_2SO_4.
- Сильные кислоты со слабыми кислотами, выделяющими токсичные газы. Например, HCl с цианидами и сульфидами.
- Окислители с восстановителями. Например, HNO_3 с органическими соединениями.

• Вода с различными соединениями, способными с ней реагировать. Например, бораны, ангидриды, карбиды, трихлорсиланы, гидриды и щелочные металлы.

• Серная кислота с соединениями, способными отдавать воду с выделением тепла или образованием едких, токсичных или взрывоопасных соединений. Например, сахар, целлюлоза, хлорная кислота, перманганат калия, хлораты.

Опасные химические вещества

Одно из фундаментальных правил безопасности в лаборатории требует, чтобы вы прочитали инструкции перед началом любого эксперимента и познакомились со свойствами используемых реактивов и растворителей. Чтобы быстро и четко донести до каждого человека химические опасности, с которыми он может столкнуться, с течением времени и для различных целей, таких как транспортировка или аварийно-спасательные работы, используются различные **пиктограммы безопасности**. Набор пиктограммы, используемых в настоящее время во всем мире, приведен на рис. 1.

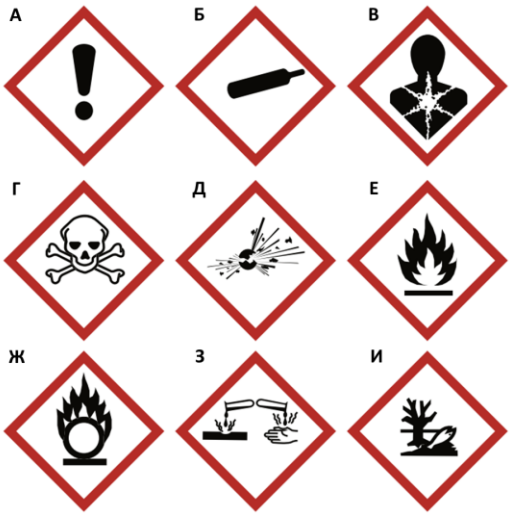


Рис. 1. Пиктограммы безопасности химических реактивов:
(А) вредные вещества (включая раздражение кожи/глаз/дыхательных путей, наркотическое действие); (Б) сжатый газ (в том числе криогенные жидкости); (В) опасность для здоровья (канцерогенность, мутагенность, токсичность при аспирации); (Г) токсическое действие (острое/хроническое); (Д) взрывоопасность (например органические пероксиды); (Е) горючие вещества (пирофорные вещества, органические пероксиды); (Ж) окислители; (З) коррозионно активные вещества (вызывающие повреждение на металлах и коже, серьезные повреждения глаз); (И) экотоксиканты

Горючие реагенты и растворители

Всегда следуйте общим рекомендациям при работе с легковоспламеняющимися реагентами. Растворители являются основным горючим материалом в химической лаборатории.

Таблица 2

Классификация легко воспламеняющихся (*ЛВЖ*) и горючих жидкостей (*ГЖ*)[*]

Разряд опасности	Температура вспышки, °С: в закрытом тигле	в открытом тигле
I ***Особо опасные***	**< -18**	**< -13**
	Акролеин, аллилхлорид, ацетальдегид, ацетон, бензин, бромэтан, гексан, диметилдихлорсилан, диэтиловый эфир, диэтиламин, изопропиламин, метилметакрилат, метилформиат, пропиленоксид, петролейный эфир, сероуглерод, тетрагидрофуран, циклогексан, циклогексен, этиламин, этилформиат и др.	
II ***Постоянно опасные***	**-18 … +23**	**-13 … +27**
	Акрилонитрил, аллилбромид, аллиламин, ацетонитрил, бензол, трет-бутанол, бутилхлорид, винилацетат, гептан, дибутиловый эфир, диоксан, дихлорэтан, 2-пропанол, изопропилформиат, метилацетат, метанол, метилэтилкетон, пиперидин, пиридин, толуол, триэтиламин, этилацетат, этанол и др.	
III ***Опасные при повышенной температуре***	**+23 … +61**	**+27 … +66**
	Амилацетат, анизол, ацетилацетон, бензилхлорид, бромбензол, бутанол, декан, N,N-диметиламиноэтанол, диметилсульфат, диэтилкарбонат, изоамилацетат, керосин, ксилолы, морфолин, муравьиная кислота, пропанол, скипидар, стирол, уксусная кислота, хлорбензол, циклогексанон и др.	

[*] Жидкости с температурой вспышки выше +61°С (в закрытом тигле) или выше +66°С (в открытом тигле) относятся к горючим (**ГЖ**).

В лаборатории широко используются следующие органические растворители, которые легко воспламеняются: углеводороды, такие как **гексан, петролейный эфир, бензол и толуол**; спирты, такие как **этанол и метанол**; сложные эфиры, такие как **этилацетат**; кетоны, такие как **ацетон**. Простые эфиры требуют особого упоминания из-за их склонности к образованию взрывоопасных перекисей при воздействии воздуха и света. Особенно склонны к этому **диэтиловый эфир** и **тетрагидрофуран**, с которыми следует обращаться с большой осторожностью. Кроме того, диэтиловый эфир имеет очень низкую температуру вспышки и обладает значительным наркотическим действием. **Сероуглерод** настолько легко воспламеняется, что даже жар паровой бани может воспламенить его. Использования этого растворителя следует избегать всегда. Кроме того, некоторые газы, в частности **водород,** легко воспламеняются, как и некоторые твердые вещества, особенно мелкодисперсные металлы, а также катализаторы на основе **магния** и **переходных металлов**. Некоторые твердые вещества, такие как **алюмогидрид натрия и лития**, крайне легко воспламеняются, потому что при реакции с водой они выделяют водород и большое количество тепла.

Взрывоопасные реагенты

Некоторые химические вещества представляют опасность взрыва, поскольку они вступают во взрывоопасные реакции с водой или с кислородом воздуха. Щелочные металлы бурно реагируют с водой, и самый опасный из них - металлический калий реагирует с водой со взрывом. Другие соединения способны взрываться самопроизвольно. Обычно это означает, что молекула содержит много атомов кислорода и/или азота и поэтому может подвергаться внутренним окислительно-восстановительным реакциям. Такие соединения часто сильно чувствительны к ударам и представляют значительную опасность взрыва, особенно в сухом состоянии. Они включают полинитросоединения, соли пикриновой кислоты, ацетилениды металлов, азиды, сухие диазосоединения, пероксиды, перманганаты и перхлораты, концентрированная перекись водорода. По возможности, необходимо ограничить их использование в лаборатории. Если все же вам приходится использовать потенциально взрывоопасные реагенты, наденьте защитную маску и работайте в минимально возможных масштабах и за взрывозащитным экраном, добавляйте реагенты в реакционную массу с возможно меньшей скоростью. Никогда не делайте этого без консультации с преподавателем.

Наиболее распространенным риском взрыва в лаборатории является накопление пероксидов в некоторых обычно используемых растворителях. Пероксиды образуются при контакте с воздухом таких растворителей, как **диэтиловый** и **диизопропиловый эфиры**, **диоксан**, **тетрагидрофуран** (ТГФ). Перед работой с этими растворителями необходимо удалить из них пероксиды (проконсультируйтесь с преподавателем!). Взрывы происходят при перегонке этих растворителей в результате концентрирования пероксидов. Взрывоопасные уровни пероксидов образуются и при концентрировании растворов таких соединений как бензиловый спирт, циклогексанол, кумол, циклогексен, декалин, диглим, изопропиловый спирт, виниловые эфиры. **Всегда проверяйте наличие пероксидов в диэтиловом эфире, тетрагидрофуране и диоксане**.

В непредельных соединениях взрывоопасные уровни пероксидов образуются без концентрирования растворов. Это происходит, например, с бутадиеном, хлоропреном, винилиденхлоридом.

Некоторые мономеры способны полимеризоваться со взрывом, чему способствует их очистка. К таким мономерам относятся винилацетат, акролеин, акриловая кислота и ее эфиры, акрилонитрил, бутадиен, хлоропрен, винилхлорид, метилметакрилат, стирол и др. Для предотвращения полимеризации к ним добавляют ингибитор цепных радикальных реакций, в качестве которого обычно используют гидрохинон.

Окислители

Окислители представляют собой дополнительную опасность в химической лаборатории, поскольку они могут вызывать пожар, просто вступив в контакт с горючим материалом, таким как бумага.

Азотная и серная кислоты, кроме того, что они очень агрессивны, являются сильными окислителями. Такие реагенты, как отбеливатель, озон, перекись водорода, надкислоты, оксид хрома (VI) и перманганат калия, являются сильными окислителями.

Коррозионные реагенты

Всегда надевайте соответствующие защитные перчатки при работе с агрессивными реагентами. Попавшие на кожу вещества следует немедленно смыть большим количеством воды. Особенно агрессивными являются следующие кислоты: серная, соляная, фтористоводородная, бромистоводородная, фосфорная и азотная кислоты, а также органические кислоты, такие как карбоновые кислоты и сульфокислоты. Плавиковая кислота особенно агрессивна, и с ней следует обращаться с крайней осторожностью из-за ее склонности вызывать сильные ожоги и повреждение нервов после всасывания через кожу. Фенол является особо опасным химическим веществом и вызывает серьезные ожоги, а также чрезвычайно токсичен и быстро всасывается через кожу. Щелочи, такие как гидроксид натрия, гидроксид калия, также чрезвычайно агрессивны; к подобным соединениям относятся и органические основания, такие, как и аммиак, гидроксид аммония, триэтиламин, пирролидин. Бром — крайне неприятное химическое вещество. Он вызывает серьезные ожоги кожи и глаз, и с ним необходимо работать в вытяжном шкафу. Кроме того, его высокая плотность и летучесть делают практически невозможным его перенос без разливов при использовании пипетки. Тионилхлорид, оксалилхлорид, хлорид алюминия и другие реагенты, которые могут генерировать газообразный HCl, при реакции с водой также вызывают коррозию находящегося в лаборатории оборудования и сильное раздражение дыхательных путей.

Вредные и токсичные реагенты

Различие между вредным и токсичным заключается в степени воздействия на организм. Большинство органических соединений в общих чертах описываются как вредные, но многие из них гораздо опаснее, и их классифицируют как токсичные. Часто встречающиеся соединения, которые особенно токсичны, и поэтому работа с ними всегда должна проводиться в вытяжном шкафу - это: анилин, бензол, бром, диметилсульфат, хлороформ, гексан, сероводород, йодметан, соли ртути, метанол, нитробензол, фенол, фенилгидразин.

Необходимо всегда помнить о разнице между острой и хронической интоксикацией. Последствия острой токсичности обычно распознаются более или менее сразу (например, вдыхание аммиака), и соответствующие меры по исправлению положения могут быть приняты незамедлительно. Хронические эффекты гораздо более пагубны, проявляя свое влияние в течение длительных периодов воздействия и обычно проявляя свои эффекты уже после того, как был причинен необратимый долговременный ущерб здоровью. Например, многие соединения классифицируются как агенты, подозреваемые в том, что они вызывают онкологические заболевания. Это не является поводом не использовать их в лаборатории, но требует особенно строгих мер предосторожности, чтобы избежать их вредного воздействия; с этими соединениями всегда следует работать в эффективном вытяжном шкафу.

Всегда работайте с токсичными химическими веществами в вытяжном шкафу. При использовании вытяжного шкафа убедитесь, что стеклянная передняя панель (створка) опущена достаточно низко для создания хорошего потока воздуха и предотвращения утечки токсичных паров. Никогда не приступайте к экспериментам с высокотоксичными химическими веществами, пока не прочтете и не поймете инструкции и информацию по технике безопасности, полностью не осознаете характер опасности и не узнаете, что делать в случае аварии.

Таблица 3

Классификация веществ по токсичности (ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ; вещество относят к тому или иному классу опасности по тому показателю, значение которого соответствует наиболее высокому классу опасности)

Показатель	Нормы для класса опасности			
	1 чрезвычайно опасные	**2** высоко опасные	**3** умеренно опасные	**4** мало-опасные
$ПДК_{рз}$*, мг/м^3	<0.1	0.1-1.0	1.1-10.0	>10.0
$ЛД_{50}$**, мг/кг: при введении в желудок при нанесении на кожу	 <15 <100	 15-150 100-500	 151-5000 501-2500	 >5000 >2500
$ЛК_{50}$***, мг/м^3	<500	500-5000	5001-50000	>50000
Коэффициент возможного ингаляционного отравления (КВИО)****	>300	300-30	29-3	<3
Скорость вытяжки воздуха из вытяжного шкафа, м/с	1.0-2.0	0.7-1.0	0.5-0.7	0.3-0.5

* $ПДК_{рз}$ – предельно допустимая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны производственных помещений;

** $ЛД_{50}$ – летальная доза 50%-ной смертности – доза вещества, при которой гибнет 50% животных (мышей, крыс);

*** $ЛК_{50}$ - летальная концентрация 50%-ной смертности – средняя концентрация вещества в воздухе, при которой гибнет 50% животных (мышей, крыс);

**** КВИО = $С_{20}/ЛК_{50}$, где $С_{20}$ - летучесть вещества при 20 °С.

Предполагаемые канцерогены

Известно, что воздействие на здоровые клетки определенных химических веществ (канцерогенов) приводит к возникновению опухоли. Период между воздействием и появлением опухолей у людей может достигать нескольких лет, а то и десятилетий, и поэтому опасность сразу не проявляются. Поэтому при обращении с подобными химическими веществами требуется предельная осторожность. Для этих веществ либо известно, что они вызывают опухоли у людей или животных, либо в этом есть серьезные подозрения. К предполагаемым канцерогенам относятся следующие соединения: алкилирующие агенты, такие как йодметан, эпоксиды и диметилсульфат; формальдегид; гексан; бензол; ароматические амины, такие как 2-нафтиламин и бензидин; многоядерные ароматические углеводороды, такие как бензопирен; гидразины вообще, сам гидразин и фенилгидразин; нитрозамины; азосоединения; соединения хрома (VI); хлорированные углеводороды, такие как четыреххлористый углерод, хлороформ и винилхлорид; тиомочевина и гидрохлорид семикарбазида.

Раздражители и слезоточивые вещества

Многие химические соединения чрезвычайно раздражают глаза, кожу и дыхательную систему. Необходимо свести к минимуму возможность воздействия этих реагентов или их паров на организм. Всегда работайте в вытяжном шкафу со следующими веществами: бензил- и аллилгалогениды, α-галогенкарбонильные соединения, такие как этилбромацетат и этилхлорацетат, изоцианаты, тионилхлорид и хлорангидриды. Некоторые соединения, кроме того, что они являются раздражителями, также обладают особенно резким или неприятным запахом. К ним относятся пиридин, фенилуксусная кислота, диметилсульфид и многие другие серосодержащие соединения, масляная кислота, скатол и индол. Эти химические вещества всегда должны находиться в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

Уборка пролившихся и просыпавшихся реактивов

Все пролившиеся и просыпавшиеся химические реактивы должны быть немедленно собраны. Всегда надевайте перчатки при работе с пролившимися или просыпавшимися реактивами. Твёрдые частицы можно подмести и

поместить в соответствующий контейнер для отходов. С жидкостями работать сложнее. Разлитые кислоты необходимо нейтрализовать твёрдым гидрокарбонатом или карбонатом натрия, а щелочи – бисульфатом натрия. Нейтральные жидкости можно собрать с помощью песка или бумажных полотенец. Лучше использовать песок, поскольку бумажные полотенца не подходят для сбора некоторых жидкостей. Если пролита очень летучая жидкость, часто лучше очистить место и дать жидкости испариться, включив вентиляцию.

При разливе высокотоксичных химикатов предупредите соседей, сообщите об этом преподавателю, немедленно проветрите и покиньте помещение. Если вы не знаете, как поступить, обратитесь за советом, чтобы не усугубить ситуацию.

1.3. Утилизация химических отходов

Утилизация отходов – одна из важнейших экологических проблем современного общества и безопасная утилизация потенциально опасных химических отходов налагает большое бремя ответственности и расходы на тех, кто отвечает за лабораторию. Важно, чтобы каждый, кто работает в лаборатории органической химии оценивал проблемы, создаваемые опасными отходами, и не выбрасывал химические отходы бездумно. В дополнение к законодательным требованиям, каждая лаборатория имеет свои собственные правила и процедуры утилизации химических отходов.

Подумайте, прежде чем утилизировать любые химические отходы

Твёрдые отходы

Твердые отходы из типичной лаборатории включают такие вещи, как отработанные фильтры, реактивы и хроматографические подложки, использованную фильтровальную бумагу, выброшенные капилляры из приборов для определения температуры плавления и битое стекло. Здравый смысл является руководящим принципом при принятии решения о том, как утилизировать такие отходы. Если твердое вещество не является токсичным или мелкодисперсным (например, хроматографический диоксид кремния), его можно поместить в соответствующий контейнер для неопасных отходов. Фильтровальную бумагу можно утилизировать таким образом, если, конечно, она не загрязнена ядохимикатами. Токсичные отходы следует помещать в специальные контейнеры с соответствующей маркировкой. Персонал вашей лаборатории и ваш инструктор обязаны предоставить эти контейнеры и следить за тем, чтобы они были четко промаркированы, но Вы несете ответственность за их использование. Некоторые токсичные химические вещества требуют специальной обработки, чтобы сделать их менее

токсичными перед утилизацией. Разбитое стекло, выброшенные капилляры и другие острые предметы следует хранить отдельно от обычных отходов и помещать в контейнер для стекла или острых предметов с соответствующей маркировкой. Хроматографические сорбенты следует переложить в полиэтиленовые пакеты в вытяжном шкафу после удаления излишков растворителя, смочить водой и запаять пакеты для последующей утилизации.

Водорастворимые отходы

Очень заманчиво выливать водорастворимые лабораторные отходы в раковину, но в этом случае они обязательно попадут в водоочистные сооружения, где могут создать серьезные проблемы. Поэтому лучше ничего не выбрасывать в раковину, а все отходы складывать в соответствующий контейнер. Если вы сомневаетесь, ознакомьтесь с местными правилами охраны труда и техники безопасности.

Никогда не выливайте растворители в раковину.

Органические растворители

Органические растворители являются основной проблемой утилизации в лаборатории. Они обычно не смешивается с водой, легко воспламеняются и часто очень быстро накапливаются в лаборатории. Отработанный растворитель следует выливать в контейнеры с соответствующей маркировкой, а не в раковину. Контейнеры затем вывозятся из лаборатории для последующей утилизации.

Хромсодержащие отходы

В химической лаборатории хромсодержащие отходы (твердые и жидкие) складируются и утилизируются отдельно. Далее отработанные хромсодержащие отходы необходимо обезвредить, для этого их отправляют на предприятия по очистке. Перевозка должна производиться в специальной таре, которая обеспечивает полную герметичность. Доставка отходов осуществляется только на спецтранспорте.

1.4. Правила безопасности при работе со стеклянной посудой

Стеклянная посуда легко бьётся и ломается, стеклянные обломки имеют острые края, которыми можно сильно порезать кожу. Поэтому со стеклянной посудой нужно обращаться очень осторожно и никогда не применять силу. Чем бóльшие усилия применяются при открывании заклинивших пробок, откручивании заклинивших кранов и надевании резиновых трубок на стеклянные отводы, тем серьёзней оказываются раны.

1. Запрещается использовать стеклянную посуду в работе при повышенном давлении. Стеклянные колбы и другие стеклянные приборы выдерживают внешнее избыточное давление при вакуумной перегонке лучше, чем внутреннее повышенное давление. В случае взрыва при повышенном давлении осколки разлетаются дальше, чем при взрыве вакуумной установки.

2. Запрещается использовать стеклянную посуду, имеющую трещины, сколы или отбитые края. Перед любыми работами нужно внимательно осматривать посуду.

3. Осколки разбитой посуды убирают с помощью щётки и совка. Запрещается собирать их руками.

Мытьё посуды

1. Посуду следует мыть сразу же после её использования, так как при этом она лучше и быстрее отмывается. Особенно это касается мытья колб после обычной или вакуумной перегонки – смолистые остатки растворяют в подходящем растворителе сразу же после окончания перегонки.

2. Если посуду моют в конце рабочего дня, то её складывают в специальную пластиковую ёмкость. Нельзя складывать грязную посуду в общую лабораторную раковину, оставлять на рабочем столе или под тягой.

3. При мытье посуды надевают резиновые перчатки, а при использовании агрессивных моющих средств (кислоты, хромовую смесь и пр.) – очки и фартук.

4. Для удаления нерастворимых в воде загрязнений применяют органические растворители – чаще всего ацетон, а также диметилформамид, ксилолы и др. Посуду ополаскивают минимальным количеством растворителя под тягой и выливают раствор в отдельную банку для каждого растворителя или в банку для "слива органики", если раствор имеет высокую концентрацию смолистых веществ.

5. Для удаления незначительных загрязнений используют водные растворы моющих средств и ёршики разных размеров.

6. После мытья посуду высушивают на специальных сушилках, где колбы располагаются вверх дном, или в сушильном шкафу при температуре 90-95 °С.

Некоторые полезные советы по мытью посуды приведены ниже.

При проведении химических реакций остатки химических реагентов остаются на поверхности стекла, и чем дольше вы ждете, тем труднее становится очистка, поэтому посуда должна быть тщательно очищена *сразу* после использования. Если по каким-либо причинам немедленная очистка посуды невозможна, лучше всего оставить стеклянную посуду в емкости с мыльной водой. Перед мытьем стеклянной посуды рекомендуется вытереть

смазку со шлифов бумажным полотенцем или салфеткой, смоченными растворителем, таким как ацетон, гексан или дихлорметан. Это предотвращает попадание смазки во время мытья на внутренние поверхности стеклянной посуды, где ее может быть трудно удалить. Большинство химических остатков можно удалить, вымыв стеклянную посуду с помощью щетки, моющего средства и воды. Хорошие результаты дает очистка пастой, приготовленной из воды и чистящего или стирального порошка, и позволяет удалить многие органические загрязнения из стеклянной посуды. Ацетон растворяет большинство органических веществ и, таким образом, часто используется для очистки стеклянной посуды. Чтобы избежать ненужных отходов, следует использовать как можно меньше растворителя. Однако ацетон не следует использовать для очистки оборудования, содержащего остаточное количество брома, поскольку может образоваться бромацетон, обладающий сильным слезоточивым действием. После использования отработанный ацетон для промывки следует перенести в контейнер с соответствующей маркировкой для утилизации.

Если стеклянная посуда использовалась для реакций в присутствии неорганического основания, а также при использовании алюминий-, магний- или других металлорганических реагентов, на стекле может остаться помутнение, вызванное следами соответствующих гидроксидов металлов. Эти пленки прочно пристают к поверхности стекла, но промывка стеклянной посуды разбавленным раствором соляной или серной кислоты позволит их удалить.

В некоторых случаях в стеклянной посуде могут остаться стойкие загрязнения, которые часто удаляют, тщательно соскабливая согнутым шпателем в присутствии мыла и воды или ацетона. Если этот метод не помогает очистить посуду, могут потребоваться более мощные чистящие средства, но их следует использовать с большой осторожностью, так как они обычно проявляют высокую коррозионную активность. В качестве таких средств чаще всего используются хромовая смесь, смесь серной кислоты с персульфатом аммония или дымящая азотная кислота. *Не допускайте попадания этих растворов на кожу или одежду; они могут вызвать сильные ожоги и прожечь отверстия в вашей одежде.* Хромовая смесь, приготовленная из концентрированной серной кислоты и хромового ангидрида или дихромата калия, часто является эффективным чистящим средством, но ее следует использовать с большой осторожностью в связи с высокой окисляющей способностью и токсичностью. При обращении с хромовой кислотой всегда надевайте подходящие защитные перчатки и *осторожно наливайте ее* в очищаемую стеклянную посуду. После того как следы загрязнений исчезнут, вылейте раствор хромовой кислоты в специально предназначенную бутылку, *а не* в раковину.

Коричневые пятна диоксида марганца, оставшиеся в стеклянной посуде, как правило, можно удалить, промыв посуду 30% (4 *M*) водным раствором бисульфита натрия ($NaHSO_3$) или 5-10% раствором щавелевой кислоты. Если это не приводит к желаемому результату, следует промыть оборудование водой, а затем добавить небольшое количество 6 *M* HCl. Это необходимо делать в вытяжке, так как при этом выделяется газообразный хлор.

Другим способом очистки является замачивание посуды в ванне, содержащей спиртовой раствор KOH. Такая обработка очень эффективна при удалении всех следов силиконовой смазки со шлифов и кранов, особенно при нагревании. Стеклянную посуду можно погружать в такой раствор на срок до 30 минут, но не следует оставлять стеклянную посуду в ванне со щелочью дольше, чем это необходимо для его очистки. Длительное погружение, даже при комнатной температуре, повреждает шлифы, растворяет стеклянные фильтрующие вставки и вытравливает стеклянные поверхности. Извлечение посуды из щелочного раствора следует проводить с осторожностью, так как он может быть скользким. После чистки посуды в щелочной ванне, следует произвести короткое замачивание посуды в растворе соляной или азотной кислоты с pH 1 для удаления остатков щелочи с поверхности стекла. Моющий раствор для ванны готовят путем растворения 100 г KOH в 50 мл H_2O и, после остывания, добавления 1 л изопропанола или добавления 1-2 л 95%-ного этилового спирта к раствору 120 г NaOH или KOH в 120 мл H_2O. Эти ванны имеют относительно длительный срок службы. Для такой щелочной ванны следует использовать только стальную емкость, так как стеклянная может легко разбиться, а пластиковая - расплавиться при возможной экзотермической реакции. ***Перед использованием любых чистящих средств, кроме мыла и воды, проконсультируйтесь с преподавателем относительно безопасного обращения с ними и их утилизации.***

Высушивание посуды

Быстрое высушивание. Если сухая стеклянная посуда не нужна сразу, ее следует промыть дистиллированной водой и дать высохнуть в течение суток на сушилке или лабораторном столе, на который предварительно постелен впитывающий материал. Если срочно требуется сухая стеклянная посуда, ее можно промыть ацетоном, а оставшемуся ацетону дать испариться. Ацетон смешивается с водой, и промывка влажной колбы 5-10 мл чистого ацетона помогает удалить воду. Использованный ацетон следует сливать в бутылку с отработанным ацетоном, а не выливать в раковину. Испарение небольших количеств остаточного ацетона можно ускорить, поместив промытую стеклянную посуду на короткое время в теплый сушильный шкаф или используя продувание сухим воздухом. Остаточный ацетон *не* следует

испарять в горячем сушильном шкафу (>100°C), так как ацетон может воспламеняться в этих условиях. В качестве альтернативы колбу можно высушить горячим воздухом с помощью фена, но **помните, что ацетон легко воспламеняется**. Его также *не* следует испарять с помощью сжатого воздуха, так как это может привести к загрязнению стеклянной посуды грязью, маслом и влагой из воздушного компрессора.

Высушивание в сушильном шкафу. Стеклянная посуда, которая кажется “сухой”, на самом деле содержит тонкую пленку конденсата воды на своей поверхности. При использовании реагентов, которые вступают в реакцию с водой (иногда бурно!), этот слой воды необходимо удалить. Чтобы испарить водяную пленку, стеклянную посуду можно поместить в сушильный шкаф при температуре 110°C на ночь или, по крайней мере, на несколько часов. После извлечения горячей посуды из сушильного шкафа, ее нужно оставить в среде, исключающей доступ влаги из воздуха (в эксикаторе, при подаче инертного газа или с подсоединенной хлоркальциевой трубкой) до начала проведения реакции.

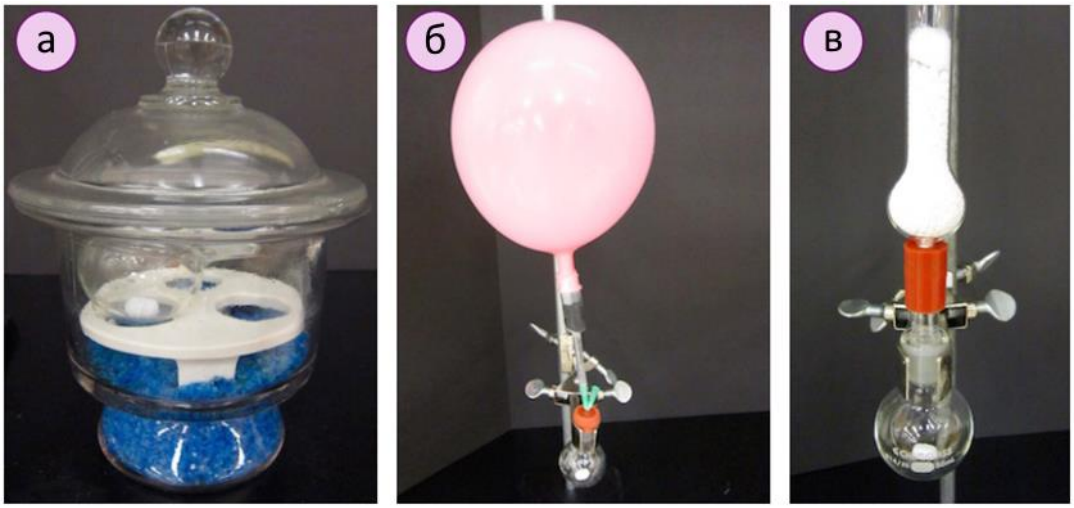


Рис. 2. Охлаждение горячей высушенной посуды в эксикаторе (а), в токе инертного газа (б) и с присоединенной хлоркальциевой трубкой (в)

1.5. Другие опасные работы

Некоторые работы в лаборатории создают повышенную опасность, связанную с пониженным или повышенным давлением в приборе, с работой со стеклянными сосудами и ампулами, со сжиженными газами и др.

Жидкий азот

Жидкий азот (температура кипения. -196 ℃) всегда содержит некоторое количество жидкого кислорода (температура кипения -186 ℃). Поэтому

постепенное испарение азота может увеличить содержание кислорода, что может быть чрезвычайно опасно при контакте жидкого кислорода с легковоспламеняющимися или горючими материалами. Также во избежание получения термических ожогов при работе с жидким азотом необходимо носить специальные защитные перчатки, маску и фартук. Используются перчатки с удлиненной крагой и термоизолирующей подкладкой.

Стеклянные приборы под вакуумом

Если стеклянные приборы, используемые для работы под вакуумом, находится не в идеальном состоянии или их толщина и прочность недостаточны, то после установления вакуума могут возникнуть взрывы. В особенности следует осторожно относиться к использованию роторных испарителей, как наиболее часто применяемых в лабораторной практике установок, находящихся под вакуумом.

Вскрытие стеклянных ампул

Некоторые реагенты поставляются в герметичных стеклянных ампулах. Если есть подозрение, что такие реагенты летучие и в ампуле могло возникнуть повышенное давление, ампулу следует охладить перед вскрытием.

Баллоны со сжатым газом

При определенных обстоятельствах металлические баллоны, содержащие сжатые газы (N_2, NH_3, O_2, CO_2 и др.), несмотря на их прочную конструкцию, могут представлять опасность взрыва. Внезапный разрыв высвобождает огромный объем газа, который также может, в зависимости от своей природы, поддерживать горение, быть токсичным. Поэтому при работе с баллонами, находящимися под давлением, их следует надежно закреплять цепью.

Хотя существуют методы получения некоторых газов, таких как хлористый водород, в лаборатории, всегда удобнее использовать газ из баллона, поскольку гарантирована его чистота и устранены опасности, связанные с прерывистой подачей газа. Тем не менее, газовые баллоны под давлением представляют особую опасность, и необходимо всегда соблюдать правила обращения с ними. Основная опасность связана с высоким давлением газа, содержащегося в баллоне, и весом баллона. Также крайне важно использовать правильную конструкцию регулятора давления для конкретного подаваемого газа. Все баллоны требуют устройства регулирования давления для обеспечения контролируемого выпуска газа, но некоторые газы, такие как кислород, легковоспламеняющиеся газы и агрессивные газы, требуют специальной конструкции регулятора давления.

Безопасное обращение с газовыми баллонами. Газовые баллоны высокого давления с такими газами, как водород, азот, кислород и аргон, которые обычно используются органическими химиками, обычно поставляются в баллонах под давлением до 150 атм. К баллонам следует относиться с осторожностью и, по возможности, клапан баллона при хранении и транспортировке должен быть защищен колпачком, поскольку он является самой уязвимой частью, и при поломке вырвавшийся газ будет высвобождаться с огромной силой и уничтожит все на своем пути. О любом баллоне, в отношении которого есть подозрения о повреждении, особенно вокруг клапана, в результате удара, пожара или воздействия агрессивных материалов, необходимо немедленно сообщить вашему непосредственному руководителю, заведующему лабораториями или заведующему кафедрой.

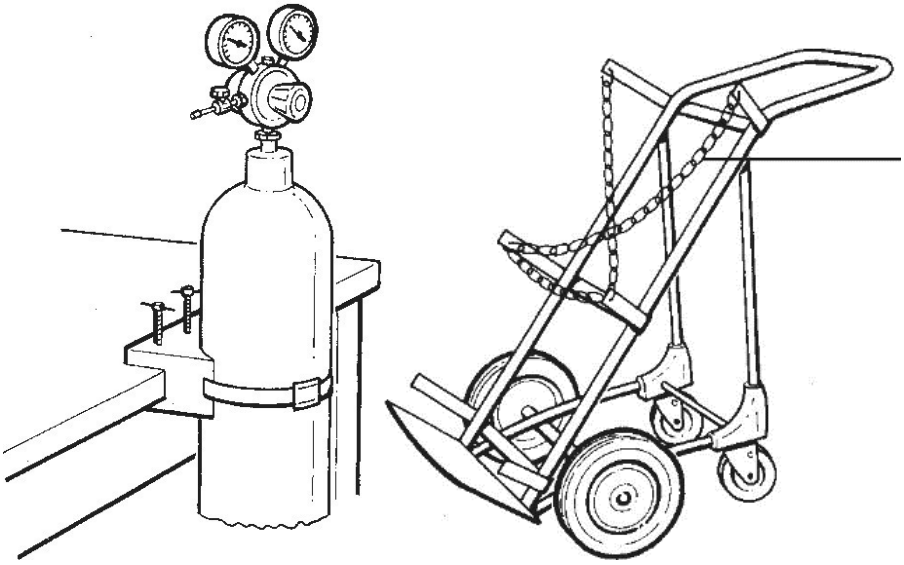


Рис. 3. Крепление газового баллона к столу и тележка для транспортировки баллонов

Общий размер лабораторных баллонов составляет около 1.6 м в высоту и вес от 70 до 85 кг. Они могут легко опрокинуться, если их оставить свободно стоять причинить серьезные разрушения или травмы. Поэтому ***любые газовые баллона должны быть надежно прикреплены к стене, лабораторному столу или вытяжному шкафу при помощи цепи или прочного ремня.*** **Баллоны всегда должны транспортироваться с помощью соответствующей колесной тележки или специально оборудованных носилок, снабженных цепью для крепления баллона во время транспортировки, предназначенных для этой цели.**

Идентификация содержимого. Очень важно, чтобы содержимое всех баллонов было правильно идентифицировано. Все баллоны имеют этикетки с названиями содержимого и информацией об опасностях и степени чистоты,

связанных с их содержимым. Однако этикетки могут быть утеряны или уничтожены, поэтому в качестве дополнительной меры предосторожности баллоны окрашиваются цветовым кодом, указывающим на содержащийся в них газ. Следует помнить, что цветовая маркировка различается в разных странах, и учет только лишь цветовой маркировки баллона в некоторых случаях может привести к путанице и нештатной ситуации.

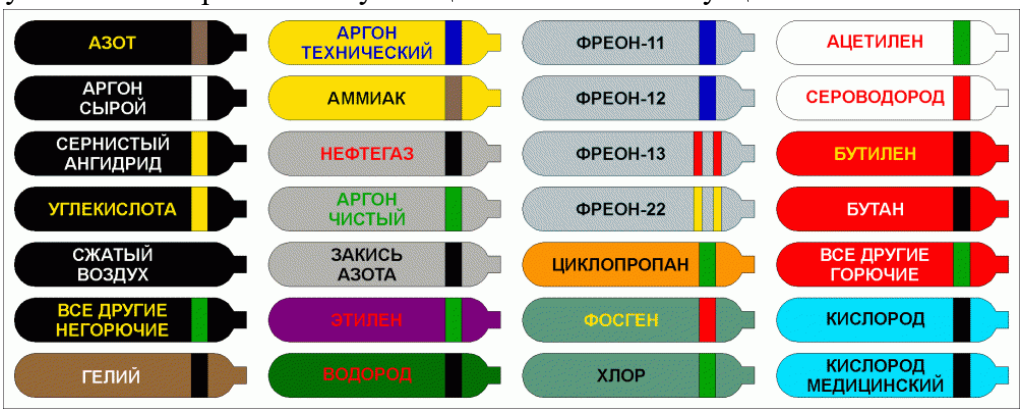


Рис. 4. Цветовая маркировка баллонов со сжатым газом

Редукторы. Поскольку давление в заправленном баллоне составляет 150 атмосфер, контролируемый выпуск газа из баллона требует наличия регулятора для снижения давления подающегося газа. Редуктор крепится к цилиндру резьбовым соединением с отводом крана баллона. Редукторы для использования с баллонами, содержащими легковоспламеняющиеся газы, должны быть оснащены гасителем пламени, чтобы остановить вспышку от попадания в баллон.

Перед использованием любого газового редуктора необходимо убедиться в отсутствии повреждений или коррозии. Все лица, использующие газовые редукторы, должны быть обучены правильному порядку установки и использования; если вы не уверены в порядке обращения с редуктором, следует обратитесь за консультацией к своему научному руководителю. Все следы пыли и смазки должны быть удалены из разъема, чтобы обеспечить газонепроницаемое уплотнение между краном баллона и редуктором.

Это особенно важно в случае кислородных баллонов, поскольку остатки масла могут взорваться при контакте со сжатым кислородом. Разъем требует плотной затяжки для достижения газонепроницаемого уплотнения. При замене редуктора следует учитывать направление закручивания и откручивания накидной гайки редуктора: негорючие газы имеют правую резьбу, а горючие - левую. Перед открытием клапана баллона следует убедиться, что редуктор надежно закреплен на месте, иначе выходящий газ может выбросить регулятор с большой силой. Выпускной клапан должен быть закрыт, а мембранный регулятор полностью закрыт поворотом ручки против часовой стрелки. При открытии крана баллона давление в баллоне должно немедленно регистрироваться на манометре высокого давления, в то время как манометр низкого давления должен оставаться на нуле. Небольшие утечки можно обнаружить, прислушиваясь к выходящему газу или смачивая соединения мыльной водой при помощи губки. Если редуктор установлен правильно, давление на выходе можно регулировать, поворачивая ручку регулятора по часовой стрелке до тех пор, пока на манометре низкого давления не появится желаемое значение.

1.6. Аварии, пожары и другие происшествия в лаборатории

В случае аварии в лаборатории важно знать, что делать. Всегда необходимы оперативные действия, независимо от инцидента. Немедленно сообщите об этом своему преподавателю или, если вы недееспособны или иным образом заняты устранением инцидента, позаботьтесь о том, чтобы кто-то другой это сделал. Преподаватель или сотрудник лаборатории несет ответственность за организацию и координацию любых необходимых действий.

Пожары

В любом случае, кроме очень малого возгорания, люди должны покинуть лабораторию. Не паникуйте, а кричите громко коллегам, чтобы они вышли из лаборатории. Если звучит приказ от кого-то другого, ни в коем случае нельзя пытаться узнать, что случилось, а нужно **немедленно покинуть помещение**.

Горящие химикаты

Наиболее вероятными претендентами на химические возгорания являются органические растворители. Если огонь ограничен небольшим сосудом, таким как химический стакан, его обычно можно легко потушить, просто поместив на сосуд больший химический стакан. Песок также очень полезен для тушения небольших пожаров, и для этой цели лаборатории часто

оснащают ведрами с песком. Удалите все другие легковоспламеняющиеся химические вещества поблизости и погасите все горелки. Поскольку большинство легковоспламеняющихся растворителей имеют меньшую плотность, чем вода, **вода никогда не должна использоваться для тушения горящего растворителя**; это приведет к распространению огня, а не к его тушению. Для более крупных пожаров необходим огнетушитель; следует использовать углекислотный или порошковый огнетушитель. Если пожар не может быть быстро локализован с помощью огнетушителей, следует объявить общую пожарную тревогу, вызвать пожарную службу и эвакуировать людей из здания.

Горящая одежда

Если ваша одежда загорелась, зовите на помощь. Лягте на пол и катайтесь, чтобы попытаться потушить пламя. Если у коллеги загорелась одежда, ваши оперативные действия могут спасти ему жизнь. Не позволяйте человеку бежать в сторону душа; бег увеличивает подачу воздуха к огню и раздувает пламя. Заверните человека в противопожарное одеяло или заставьте его кататься по полу. Опрокиньте его при необходимости; несколько синяков лучше, чем ожоги. Если противопожарного одеяла нет под рукой, используйте полотенца или влажные бумажные полотенца или облейте пострадавшего водой. Никогда не используйте огнетушитель для тушения горящей на человеке одежды. Если аварийный душ находится поблизости, используйте его. Убедившись, что огонь потушен, уложите пострадавшего неподвижно, согрейте его и вызовите квалифицированную медицинскую помощь. Не пытайтесь снять одежду с пострадавшего от ожогов, если только она не мешает дышать.

Ожоги

Небольшие тепловые ожоги от горячих плиток, паровых бань и т. п. — довольно распространенные явления в лаборатории. Обычно единственное лечение, которое требуется при таких незначительных ожогах, — это подержать под холодной проточной водой в течение 10–15 минут. Лица с более обширными тепловыми ожогами нуждаются в немедленной медицинской помощи. Любое химическое вещество, пролитое на кожу, следует немедленно смыть большим количеством проточной воды; пораженный участок следует промывать не менее 15 минут. Если химические вещества пролиты на большую площадь тела, используйте аварийный душ. Важно быстро добраться до душа и вымыть себя или пострадавшего большим количеством воды. Любую загрязненную одежду следует снять, чтобы можно было тщательно промыть кожу. **Немедленную обратитесь за медицинской помощью.**

Попадание химикатов в глаза

Если химические вещества попадают в глаза, время имеет решающее значение, поскольку чем раньше химическое вещество вымывается, тем меньше ущерб. Глаз необходимо промывать большим количеством воды в течение не менее 15 минут, используя фонтанчик для промывания глаз или бутылку для промывания глаз, либо положив пострадавшего на пол и залить глаза водой. Вам придется держать глаза открытыми с помощью пальцев, чтобы промыть веки. **Всегда обращайтесь за медицинской помощью, какой бы незначительной ни казалась травма глаз.**

Порезы

Незначительные порезы от разбитого стекла представляют собой постоянную потенциальную опасность при работе в химической лаборатории. Порез следует тщательно промыть проточной водой в течение не менее 10 минут, чтобы убедиться, что все химические вещества или крошечные кусочки стекла удалены. При небольших порезах нужно быстро остановить кровотечение с помощью повязки или лейкопластыря. Если кровотечение не останавливается, обратитесь за медицинской помощью. Большие порезы, при которых из раны хлещет кровь, гораздо серьезнее. Пострадавшего необходимо успокоить и заставить лечь так, чтобы участок раны был немного приподнят. Подушечку следует положить прямо на рану и сильно надавить. **Не накладывайте жгут**. Человек должен быть в тепле. **Необходима срочная медицинская помощь**; следует немедленно вызвать скорую помощь и врача.

Отравления

Невозможно дать простой общий совет при отравлениях в химической лаборатории. **Необходимо немедленно обратиться за медицинской помощью**.

1.7. Правила ведения лабораторного журнала

Ведение лабораторного журнала – неотъемлемая часть (и, пожалуй, самая важная) в исследовательской работе. Журнал является главным источником информации о проведенном эксперименте. Многие начинающие и даже опытные химики сталкивались с проблемой, что через неделю или месяц после проведения какого-либо эксперимента или химического опыта становится невозможно вспомнить некоторые нюансы и детали, которые при повторном проведении того же эксперимента оказываются критическими. Зачастую одна и та же реакция в зависимости от условий может приводить к различным продуктам. Сравнив записи в лабораторном журнале, можно определить, что и каким образом влияет на ход реакции.

Существует ряд общих правил ведения лабораторного журнала:

• Лабораторный журнал оформляется *строго от руки*. Для оформления лучше использовать большую тетрадь формата А4 с несъемными листами. Это правило связано с тем, что никакой электронный журнал не обладает такой же информативностью и гибкостью в оформлении. В настоящее время рукописные журналы используются во всех крупных современных химических предприятиях.

• В журнале необходимо фиксировать всю информацию о проводимом эксперименте: название работы, дату и время проведения эксперимента, типы использованных приборов, схему установки, а также любые другие показатели, которые могут быть связаны с проведением работы и обработкой результатов. Допускается использование элементов описания, нарисованных на компьютере, напечатанных и вклеенных в журнал.

• Лабораторный журнал должен содержать максимально полную информацию о процессе проведения эксперимента, а не только результаты измерений. Обязательно должны быть указаны все проводимые экспериментатором действия. По возможности должны присутствовать временные метки всех действий (например, чтобы потом можно было сверить журнал с журналами других студентов, работающих в это время, или с другой информацией).

• Не допускается исключение из журнала «неправильных» (или показавшихся неправильными) измерений. Если по какой-то причине сделано заключение о том, что измерение проведено в неправильных условиях, результаты должны быть сохранены, а в журнале сделана пометка о том, почему это измерение считается ненадежным. История знает много примеров, когда на первый взгляд «ошибочные» измерения приводили к открытиям.

• Рекомендуется дублировать в журнале показания приборов, даже если они записываются автоматически электронным способом. Это позволяет избежать многих ошибок.

• При записи результатов измерений не допускается использование карандаша, корректора или черновиков.

Примеры оформления лабораторного журнала, а также отчета по синтезу приведены в приложении 2.

2. ЛАБОРАТОРНОЕ СТЕКЛО И ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Лабораторное стекло

Свойства стекла

Большинство химических лабораторных работ проводят в стеклянной посуде и в стеклянных приборах. Объясняется это химическими, физическими и оптическими свойствами стекла.

Из физических свойств стекла наибольшее значение имеет линейное расширение, которое выражается коэффициентом линейного расширения α. При повышении температуры стекло размягчается, причем коэффициент α уменьшается и стойкость стекла к резким колебаниям температур увеличивается. Термостойкость особенно важна для стекла, из которого изготавливают посуду, используемую для нагрева. Термостойкость зависит не только от линейного расширения стекла, но также и от способа изготовления стекломассы, ее эластичности, теплопроводности и в значительной степени от толщины и однородности стенок сосуда. Оценку термостойкости производят по результатам практического испытания; оно заключается в определении максимального перепада температур (°С) (быстрое погружение в холодную воду нагретого сосуда), который выдерживает стекло с сохранением целости сосуда. В табл. 4 приведены константы наиболее часто встречающихся сортов стекол.

Таблица 4

Константы некоторых сортов лабораторного стекла

Сорт стекла	Коэффициент теплового расширения, $\alpha*10^{-7}$	Температура размягчения, °С	Температура перехода, °С	Термостойкость, °С
Симакс	32	590	500	310
Молибденовое стекло	50	590	560	250
Пирекс	30—37	600	560	330
Кварц	5	1200	—	—

В настоящее время лабораторную посуду изготавливают в основном из боросиликатных стекол, обладающих хорошей термостойкостью и химической инертностью. Тем не менее в лаборатории все еще можно встретить посуду из простого нетермостойкого стекла, имеющего на просвет зеленоватый цвет, которую не рекомендуется использовать для работ, связанных с нагревом.

Кварцевое стекло обладает наибольшей стойкостью к действию высоких температур и температурным перепадам. Оно имеет очень низкий коэффициент линейного расширения и поэтому небольшие изделия из кварцевого стекла, нагретые до красного каления, выдерживают даже мгновенное охлаждение водой.

Лабораторные эксперименты по органической химии обычно проводятся в специализированной стеклянной посуде, которая обычно стоит дорого. Поскольку вы несете ответственность за обслуживание своей стеклянной посуды, вы должны соблюдать надлежащие процедуры для безопасного обращения с ней и ее очистки. Невыполнение этого требования может привести к травмам, поломке или загрязнению стеклянной посуды, которую трудно очистить. Главное правило при обращении и использовании лабораторной посуды - *никогда не прикладывать чрезмерное усилие к стеклянной посуде.* Стеклянная посуда, подвергшаяся высоким нагрузкам, может разбиться в момент возникновения деформации, при нагревании или даже после выдерживания в течение определенного периода времени. При сборке установки для конкретного эксперимента убедитесь, что стеклянная посуда правильно расположена и поддерживается, чтобы избежать поломки. Иногда возникает необходимость вставить термометр или стеклянную трубку в резиновую пробку или резиновую трубку. *Если стеклянная трубка вставляется с трудом, необходимо немедленно прекратить эту процедуру!* Следует либо сделать отверстие в пробке немного больше, либо используйте стеклянную трубку меньшего диаметра. Также можно смазать стеклянную трубку небольшим количеством глицерина перед вставкой в пробки или трубки. Вставляя стеклянную трубку в пробку или трубку, всегда беритесь за стеклянную деталь как можно ближе к резиновой пробке. Также разумно обернуть полотенце вокруг стеклянной трубки и резиновой пробки при вставке трубки. Это обычно предотвращает серьезный порез в случае, если стекло все-таки разобьется.

Нормальные шлифы

Стеклянную посуду можно разделить на шлифованную и нешлифованную. В большинстве органических стеклянных изделий используются нормальные шлифы, которые чаще всего имеют матовый внешний вид, хотя некоторые шлифы могут быть прозрачными. В большинстве случаев удобно использовать оборудование, имеющее стандартные шлифы. Наружные шлифы называются муфтами, а внутренние – кернами. Они точно отшлифованы до определенного размера, так что детали могут быть соединены достаточно плотно. Наиболее распространены конические шлифы, имеющие размеры 14/23, 19/26 и 29/32. Первое число относится к минимальному внутреннему диаметру муфты или наружному диаметру керна. Второе число относится к длине соединения. Стандартные конические шлифы полностью взаимозаменяемы с соединениями того же размера. Оборудование, имеющее стандартные конические шлифы, стоит дорого, но при тщательном обращении оно не более хрупкое, чем любая другая стеклянная посуда. Другие виды шлифов, такие как сферические, цилиндрические и плоские, встречаются значительно реже, и чаще всего присутствует в специализированных приборах (роторных испарителях, эксикаторах, реакторах и др.).

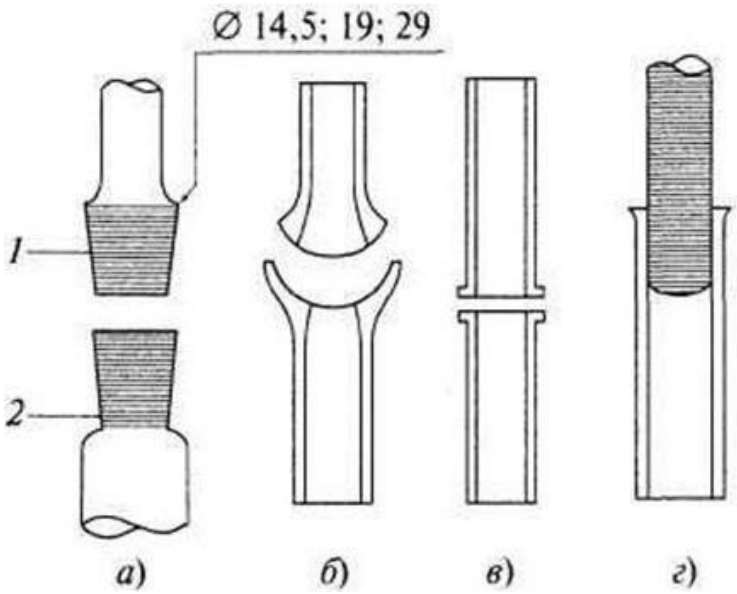


Рис. 5. Виды стандартных шлифов:
а – конические; б – сферические; в – плоские; г – цилиндрические; 1 – керн, 2 – муфта

При сборке аппаратов нельзя допускать попадания на них химических веществ, что может привести к заклиниванию шлифов. Твердое вещество в соединении также может нарушить герметичность между деталями. Если во время переноса веществ в колбу на шлиф попадет вещество (Рис. 6а), шлиф следует протереть чистой салфеткой или кусочком ваты перед соединением с другой деталью (Рис. 6б). Попадание веществ на шлиф может быть сведено к минимуму с помощью воронки.

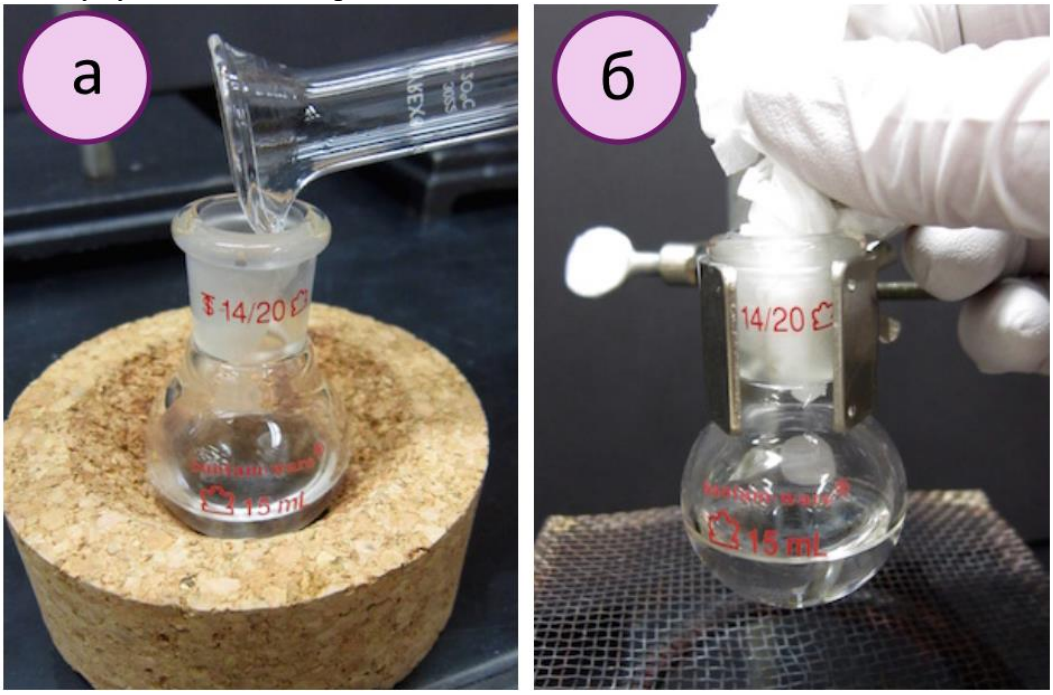


Рис. 6. Перенос вещества в колбу

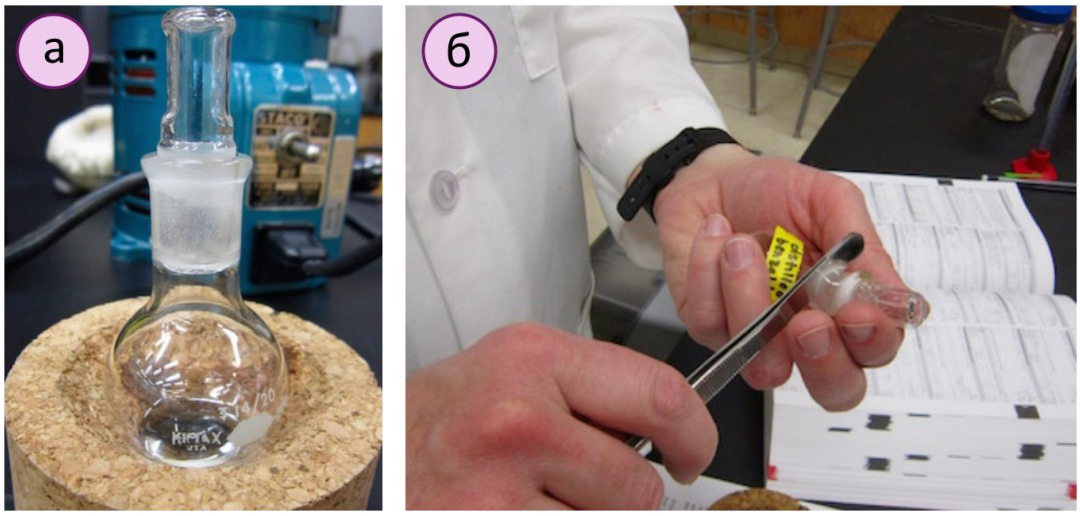


Рис. 7. Разъединение заклинивших шлифов

Для предотвращения заклинивания шлифов следует разобрать установку сразу же, как только эксперимент будет завершен. Никогда не оставляйте собранную неочищенную установку. Если, несмотря на меры предосторожности, шлифы все равно заклинили, их можно ослабить, нанеся несколько капель ацетона (или другого растворителя) по верхней части соединения. Капиллярного действия может быть достаточно, чтобы засосать немного растворителя в соединение и ослабить его. Если этот способ не сработает, соединение может быть ослаблено легким постукиванием или, в противном случае, нагреванием его с помощью теплового пистолета или пламени спиртовки, предварительно удостоверившись, чтобы любой легковоспламеняющийся растворитель, который, возможно, первоначально использовался для разклинивания соединения, испарился. Если прибор, имеющий стандартный шлиф, все же разобьется, желательно сохранить шлифованную часть, так как она может быть использована стеклодувом для починки других приборов. Некоторые приборы, такие как делительные и капельные воронки, оснащены шлифованными кранами. Они могут быть изготовлены из матового стекла или тефлона, и с ними следует обращаться осторожно, чтобы предотвратить заклинивание крана в седле.

Смазка шлифованных соединений

Хотя шлифы изготавливаются таким образом, чтобы они подходили друг к другу, и все же они не являются идеально герметичными. В некоторых ситуациях (*например*, при использовании пониженного давления внутри устройства) для обеспечения хорошего уплотнения в каждом соединении необходимо использовать смазку. Смазку также следует использовать в тех случаях, когда соединение может соприкасаться с растворами щелочей, так как они могут растворять стекло, образуя силикаты и приводя к заклиниванию.

Виды смазки для шлифов

В продаже имеется несколько типов смазок. Для общих целей в лаборатории предпочтительна смазка на основе углеводородов, например вазелин, поскольку она легко может быть удалена с поверхности шлифа. Силиконовые смазки имеют очень низкое давление пара и предназначены для герметизации системы, которая будет находиться в вакууме. Силиконовые смазки практически невозможно полностью удалить, потому что они практически не растворяются в моющих средствах или органических растворителях.

Смазку удобнее всего наносить при помощи шприца, заполненного смазкой, деревянной палочкой или зубочисткой. Смазку следует слегка наносить порциями вокруг наружного соединения, ближе к внешней части шлифа (рис. 8а). Если смазка попадает ближе к концу, который будет контактировать с реагентами, существует вероятность того, что реагент растворит смазку и станет загрязненным. Затем следует соединить шлифы при небольшом вращении вокруг оси шлифа, чтобы смазка распределилась тонким слоем. Шлиф должен стать прозрачным по всей окружности, но на расстояние от одной трети до половины шлифа. Если все соединение становится прозрачным или если видно, что из соединения вытекает смазка, то было использовано слишком много смазки. Излишки смазки следует вытереть с а помощью кусочка ткани или ваты.

Рис. 8. Правильное и неправильное смазывание шлифов

Удаление смазки со стандартных конических соединений

Чтобы удалить смазку с соединения после завершения процесса, вытрите большую часть смазки салфеткой или кусочком ваты, и удалите остатки смазки кусочком ваты, смоченном в подходящем растворителе. Неполярные растворители (*например*, гексан) гораздо лучше, чем ацетон, растворяют остаточную смазку.

Сборка установок

Перед использованием стеклянной посуды следует внимательно изучить каждую деталь на наличие дефектов, таких как трещины "звездочки". Трещины-"звездочки" часто возникают из-за того, что две круглодонные колбы ударяются друг о друга при хранении. Любой поврежденный прибор

должен быть заменен. Постарайтесь завести привычку проверять стеклянную посуду каждый раз, когда вы ими пользуетесь. Это особенно важно для предотвращения растрескивания колб в процессе проведения реакции или перегонки.

Рис. 9. Трещина-«звездочка»

После того, как вся используемая посуда будет проверена на целостность, можно приступать к сборке установки. Важно, чтобы детали установки были надежно закреплены в штативе, чтобы они не могли упасть и разбиться. Штативы должны располагаться таким образом, чтобы аппарат был закреплен непосредственно над основанием штатива, а не с другой его стороны. Для закрепления стеклянной посуды используются специальные металлические зажимы – лапки, когти, кольца и другие приспособления. Хотя во многих ситуациях лапки и когти взаимозаменяемы, при закреплении круглодонных колб необходимо использовать лапки, поскольку когти не могут удержать конический шлиф. Лапка должна надежно охватывать горло колбы *под* рантом шлифа.

Рис. 10. Правильное и неправильное закрепление колбы в лапке

Оба типа зажимов часто поставляются с полимерными накладками, которые обеспечивают мягкую фиксацию стеклянной посуды, однако их не следует использовать с горячими предметами, так как они могут

расплавиться и даже, загореться. В некоторых случаях вместо пластиковых накладок может быть использована асбестовая или стеклянная ткань. При использовании больших колб (1 л и более) кроме лапки необходимо использовать металлические кольца для их поддержки, поскольку под весом самой колбы и налитой в нее жидкости шлиф может не выдержать и отломиться.

Для предотвращения самопроизвольного разъединения шлифов во время синтеза желательно их стягивать между собой. Некоторые изделия из стекла могут поставляться с маленькими стеклянными крючками, припаянными к каждому соединению, или же можно изготовить проволочное кольцо с двумя крючками, которые позволяют прочно удерживать шлифы с помощью резиновых лент, пружин (иногда прилагаемых) или медной проволоки. Пластиковые или металлические зажимы (иногда называемые **“зажимы Кека”**) также можно использовать для этих целей. Пластиковые зажимы не следует использовать на соединениях, которые могут нагреться выше 140 °C, так как они могут расплавиться. Не следует полагаться только на зажимы для удержания какого-либо значительного веса, так как они могут легко выйти из строя, поэтому реакционные колбы следует дополнительно удерживать также при помощи лапки, прикрепленной к штативу или подъемного столика.

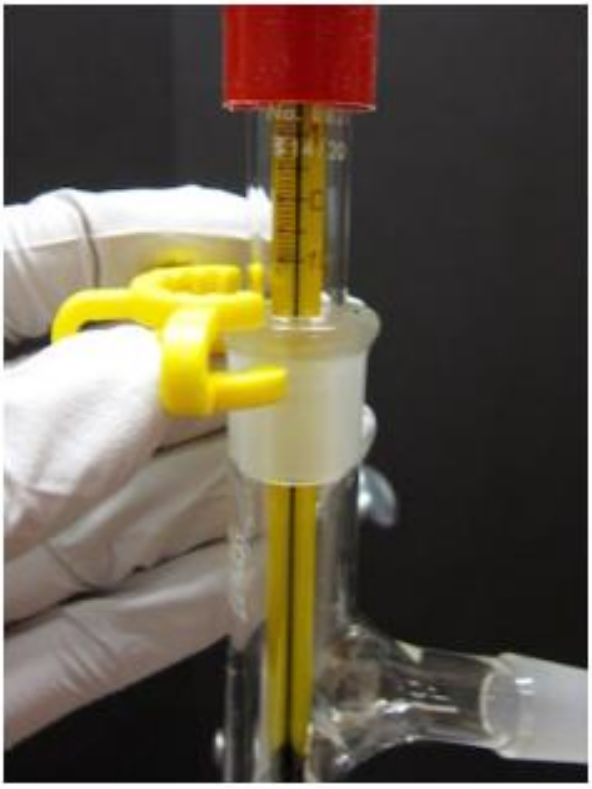


Рис. 11. Пластмассовый зажим Кека

Примеры установок для проведения синтеза разной сложности представлены в приложении 3.

2.2. Посуда в лаборатории

Наиболее распространенными материалами, из которых изготавливается химическая посуда, являются металл, керамика, пластмасса и стекло и все они имеют свои достоинства и недостатки. Наибольшее распространение получила стеклянная посуда из-за своей доступности и, не в последнюю очередь, прозрачности. Основным ее недостатком является хрупкость, поэтому вероятность поломки стеклянных приборов гораздо выше, чем металлических или пластиковых.

Стеклянная посуда

Применяемая в лабораториях химическая посуда может быть разделена на ряд групп. По назначению посуду можно разделить на посуду общего назначения, специального назначения и мерную. По материалу — на посуду из простого стекла, специального стекла, из кварца.

К группе общего назначения относятся те предметы, которые всегда должны быть в лаборатории и без которых нельзя провести большинство работ.

К группе специального назначения относятся те предметы, которые употребляются для одной какой-либо цели.

К мерной посуде относятся: мерные цилиндры и мензурки, пипетки, бюретки и мерные колбы.

Посуда общего назначения

Пробирки представляют собой узкие цилиндрической формы сосуды с закругленным дном. Обычные лабораторные пробирки изготовляют из легкоплавкого стекла, но для особых работ, когда требуется нагревание до высоких температур, пробирки изготовляют из тугоплавкого стекла или кварца. Кроме обычных, простых пробирок, применяют также градуированные и центрифужные конические пробирки. Для хранения пробирок, находящихся в работе, служат специальные деревянные, пластмассовые или металлические штативы.

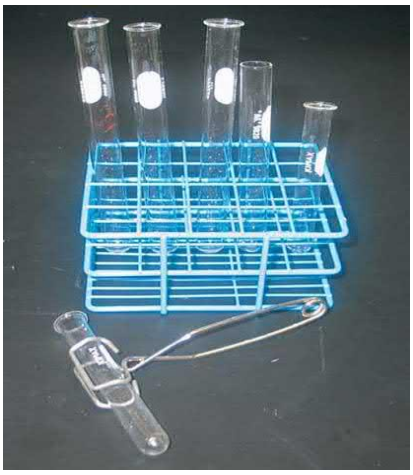


Рис. 12. Пробирки в штативе и зажим для пробирок

Чашки Петри и часовые стекла также широко используются в химической лаборатории для взвешивания и непродолжительного хранения твердых веществ.

Рис. 13. Чашка Петри и часовое стекло

Воронки служат для переливания жидкостей, для фильтрования и т. д. Химические воронки выпускают различных размеров, верхний диаметр их обычно составляет от 35 до 300 *мм.* Обычные воронки имеют ровную внутреннюю стенку, но для ускоренного фильтрования иногда применяют воронки с ребристой внутренней поверхностью. Воронки для фильтрования всегда имеют угол 60° и срезанный длинный конец. При работе воронки для удобства можно установить в кольце на обычном лабораторном штативе.

Рис. 14. Воронка химическая

Если воронка плотно прилегает к горлу сосуда, в который переливают жидкость, то переливание затрудняется, так как внутри сосуда создается повышенное давление. Поэтому воронку время от времени нужно приподнимать. Еще лучше сделать между воронкой и горлом сосуда щель, вложив между ними, например, кусочек бумаги. При этом нужно следить, чтобы прокладка не попала в сосуд.

Делительные воронки применяют для разделения несмешивающихся жидкостей (например, воды и масла). Они имеют или цилиндрическую, или грушевидную форму и случаев снабжены притертой стеклянной пробкой. В нижней части воронки находится стеклянный притертый кран. При работе делительные воронки в зависимости от емкости и формы укрепляют по-разному. Цилиндрическую воронку небольшой емкости можно укрепить просто в лапке за верхний шлиф. Большую воронку помещают нижней частью на подходящее кольцо, а шлиф закрепляют лапкой. Грушевидную делительную воронку достаточно установить в кольцо подходящего размера. Всегда прежде закрепляют воронку, а уже потом наливают в нее подлежащие разделению жидкости.

Рис. 15. Грушевидная и цилиндрическая делительные воронки

Капельные воронки по устройству напоминают делительные и применяют при многих работах, когда вещество добавляют в реакционную массу небольшими порциями или по каплям. Для прибавления веществ под вакуумом или в инертной атмосфере используют капельные воронки с трубкой для выравнивания давления. Воронки укрепляют в горле колбы на шлифе или при помощи резиновой пробки. Перед работой с делительной или капельной воронкой шлиф стеклянного крана нужно осторожно смазать вазелином или специальной смазкой, что дает возможность открывать кран легко и без усилий. Смазку нужно наносить очень тонким слоем так, чтобы при поворачивании крана она не попадала в трубку воронки или внутрь отверстия крана.

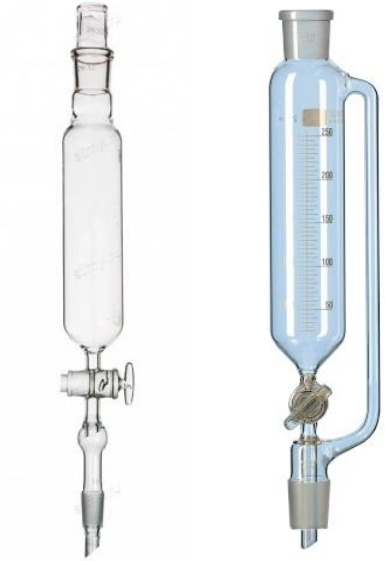


Рис. 16. Простая капельная воронка и капельная воронка с трубкой для выравнивания давления

Химические стаканы представляют собой тонкостенные цилиндры различной емкости. Они бывают двух видов: с носиками и без носиков. Стаканы обычно делают из термостойкого и из химически стойкого стекла, но иногда встречаются нетермостойкие стакана.

Рис. 17. Химические стаканы

Плоскодонные колбы бывают самой разнообразной емкости, начиная от 50 *мл* и до нескольких литров, со шлифом и без шлифа на горле. Их изготовляют из обычного, а также из кварцевого и специальных сортов стекла.

Рис. 18. Плоскодонная колба

Конические колбы (Эрленмейера) находят широкое применение в химической лаборатории. Они бывают различной емкости, с носиками и без носиков, узкогорлые и широкогорлые. Хотя стаканы и колбы содержат градуировки на их сторонах, указывающих на разные объемы, они являются лишь приблизительными и не должны использоваться для объемного анализа, где требуются точные объемы.

Рис. 19. Конические колбы

Колбы Бунзена похожи на колбы Эрленмейера, но имеют отвод или шлиф в верхней части и они изготовлены из очень толстого стекла, что

позволяет им выдерживать вакуум. В горло колбы вставляют воронку для фильтрования, а к отводу присоединяют шланг, соединенный с насосом. Несмотря на высокую прочность колб Бунзена, рекомендуется перед первоначальным применением колбы закрыть ее полотенцем или старым халатом во избежание разлета осколков и оставить под вакуумом как минимум на 15 минут. Периодически необходимо осматривать колбы Бунзена, имеющиеся в лаборатории и при обнаружении царапин, утилизировать, так как применять для работ с вакуумом такие колбы нельзя из-за опасности взрыва.

Рис. 20. Колба Бунзена

Кристаллизаторы — тонкостенные или толстостенные стеклянные плоскодонные сосуды различных диаметров и емкости. Их применяют при перекристаллизации веществ, а иногда в них проводят выпаривание. Нагревать допускается только тонкостенные кристаллизаторы и только на той или иной бане.

Рис. 21. Толстостенный и тонкостенный кристаллизатор

Холодильники — приборы, применяемые для охлаждения и конденсации паров. В зависимости от условий работы жидкость, образующаяся в холодильнике при охлаждении паров (конденсат), должна или отводиться в приемник, или возвращаться в тот сосуд, в котором проводят нагревание. Это различие в назначении холодильников определяет их форму и название. Холодильники, предназначенные для собирания конденсата, называют прямыми или нисходящими, а холодильники, из которых конденсат возвращается в процесс — обратными. По устройству различают: холодильники Либиха, шариковые (холодильники Аллина), змеевиковые, Димрота и других форм. Различные формы трубки позволяют увеличить поверхность охлаждения, за счет чего происходит более полная конденсация паров.

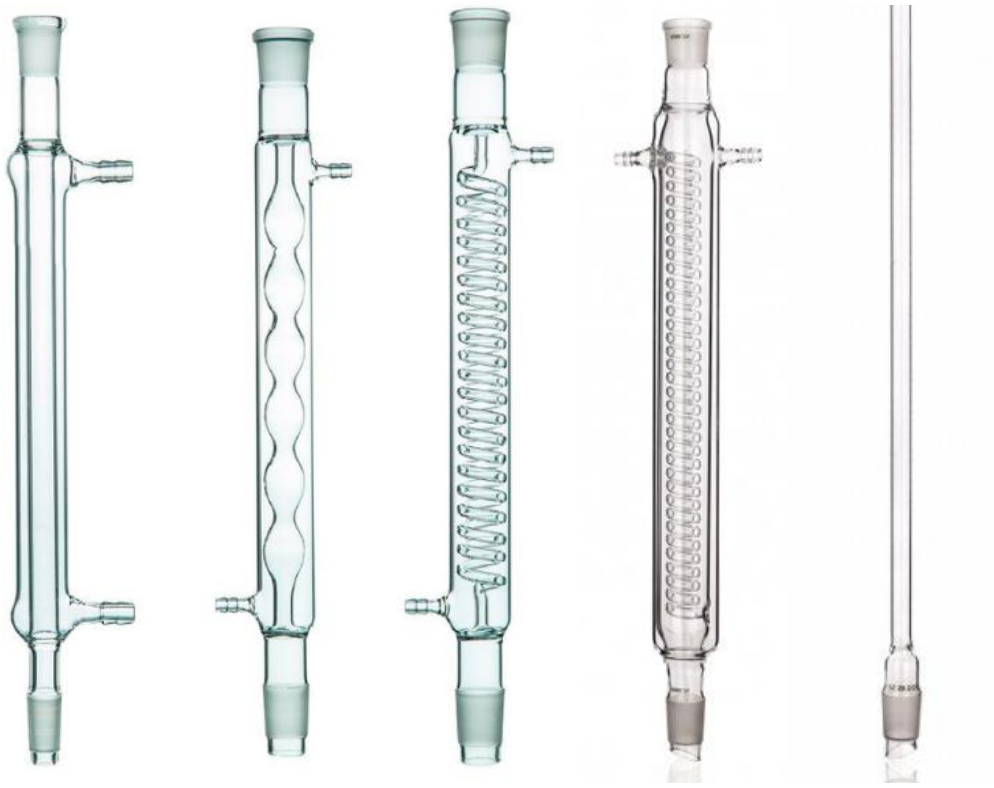


Рис. 22. Холодильник Либиха, шариковый, змеевиковый, Димрота, воздушный

Присоединяя холодильник к источнику воды, необходимо соблюдать следующее правило: вода должна поступать в холодильник всегда с нижнего опущенного конца и выходить из верхнего приподнятого, поскольку при таком присоединении трубок вода полностью заполняет рубашку и движется навстречу парам охлаждаемой жидкости. При долгом употреблении в холодильной рубашке часто образуется красновато-желтый налет окислов железа и зеленый налет водорослей, попадающих с водой из водопроводных труб. Налет мешает видеть процессы, происходящие внутри холодильника, поэтому его нужно удалять. Для этого холодильник отъединяют от водопроводного крана, выпускают всю воду и наливают в рубашку 10—16% соляную кислоту; при этом на резиновые трубки около отводов надевают зажимы. Осторожно поворачивая холодильник, растворяют в соляной кислоте налет окислов железа, затем кислоту выливают, холодильник снова соединяют с водопроводом и пропускают воду в течение 5—6 мин.

Перегонять жидкость с использованием водяных холодильников можно, только когда температура ее паров не превышает 150°С, поскольку при более высоких температурах возникает опасность растрескивания в месте спая рубашки с внутренней трубкой. В таких случаях необходимо использовать воздушный холодильник, охлаждение трубки которого осуществляется при помощи окружающего воздуха. В качестве таких холодильников могут

выступать те же самые холодильники, отключенные от системы водоснабжения или трубки, снабженные муфтой и керном.

Круглодонные колбы могут быть изготовлены из разных видов стекла и не имеют на своей поверхности плоских участков. Все, что сказано об обращении с плоскодонными колбами, относится и к круглодонным; их применяют при многих работах. Нагревать круглодонные колбы допускается непосредственно при помощи электрической плитки и с помощью всех видов нагревательных бань. При подготовительных операциях для того чтобы поставить круглодонную колбу на плоскую поверхность можно использовать пластиковый стакан или специальную подставку.

Рис. 23. Круглодонная, грушевидная и сердцевидная колбы

Специальная посуда

Колбы для дистилляции. Для перегонки жидкостей применяют специальные колбы, например колбы Вюрца, Клайзена и другие.

Наиболее распространены колбы Вюрца, которые представляют собой круглодонные колбы с длинным горлом, от которого отходит под углом длинная узкая отводная трубка. Колбу Кляйзена применяют для перегонки жидкостей под уменьшенным давлением, и она отличается от колбы Вюрца тем, что ее горло имеет две шейки, причем одна снабжена отводной трубкой коленчатой формы. Иногда шейки бывают с одним или несколькими шаровидными расширениями.

Рис. 24. Колбы Вюрца и колба Кляйзена

Эксикаторы — приборы, применяемые для медленного высушивания и для сохранения веществ, легко поглощающих влагу из воздуха. Эксикаторы закрывают стеклянными крышками, края которых притерты к верхней части цилиндра. Различают два основных типа эксикаторов: обыкновенные и вакуум-эксикаторы. Последние имеют отверстие, в которое на резиновой пробке вставляют трубку с краном или же в крышке имеется тубус с притертой пробкой, к которой припаяна стеклянная трубка с краном; это дает возможность соединять эксикатор с вакуум-насосом и создавать внутри эксикатора уменьшенное давление для высушивания под вакуумом.

Впускать воздух в вакуум-эксикатор нужно очень осторожно, так как струя врывающегося воздуха может разбросать высушиваемое вещество. Поэтому впускной кран нужно поворачивать очень медленно и поднимать крышку только через несколько минут после того, как впускной кран будет приоткрыт.

Внутрь эксикатора, над дном размещается фарфоровая вкладка с отверстиями, чтобы не изолировать нижнюю часть эксикатора от верхней. В нижнюю часть эксикатора помещают водопоглощающие средства.

Рис. 25. Вакуумный эксикатор

Дефлегматоры представляют собой трубки, снабженные расширениями и имеющие в верхней части отводную трубку. Дефлегматоры применяют при фракционной перегонке и бывают самых разнообразных форм и размеров. При работе с дефлегматорами нужно соблюдать осторожность, так как они легко ломаются.

Иногда в лабораториях применяют насадочные колонки, внутренняя часть которых заполнена специальной насадкой, увеличивающей площадь контакта поднимающихся паров со стекающей жидкостью. В качестве таких насадок могут быть использованы стеклянные бусы, металлические сетки, кольца, спирали и пр. из материалов, на которые перегоняемая жидкость не действует.

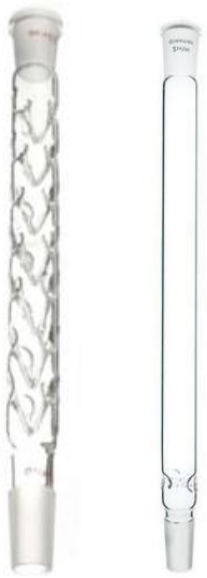


Рис. 26. Елочный дефлегматор (колонка Вигре) и насадочная колонка

Хлоркальциевые трубки применяют для предохранения различных веществ и растворов от попадания в них нежелательных примесей из воздуха, как, например, паров воды, двуокиси углерода и пр. Для наполнения простой хлоркальциевой трубки прежде всего в шарообразную часть ее кладут чистую вату так, чтобы она заполнила шарик не менее чем на половину. Затем насыпают поглотительное вещество (поглотитель) в виде зерен величиной с горошину. Насыпанный слой поглотителя должен не доходить до конца трубки на 1—1.5 см. Сверху кладут небольшой слой чистой ваты и хлоркальциевую трубку закрывают пробкой, в которую вставлена небольшая стеклянная трубка. Нужно помнить, что нельзя набивать туго ни вату, ни поглотитель, которым наполняют трубку. Хлоркальциевую трубку присоединяют к сосуду при помощи резиновой трубки.

Рис. 27. Хлоркальциевая трубка

Мерная посуда

Мерной называют посуду, применяемую для измерения объема жидкости.

Мерные цилиндры — стеклянные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в миллилитрах. Чтобы отмерить нужный объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления. Правильный способ - смотреть на мениск с такой точки, чтобы глаз находился на одном уровне с мениском. Для считывания мениска может быть полезно поместить белую карточку с черной полосой за колбой или цилиндром и выровнять верхнюю часть черной полосы с нижней частью мениска, чтобы сделать нижнюю часть мениска более четкой.

Рис. 28. Мерные цилиндры и правильное определение уровня жидкости

Пипетки служат для точного отмеривания определенного объема жидкости. Обычные пипетки (пипетки Мора) бывают емкостью от 1 до 100 мл и представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с расширением посредине. Нижний конец пипетки слегка оттянут и имеет диаметр около 1 мм, в верхней их части имеется метка, до которой набирают жидкости. Широко применяют также градуированные пипетки различной емкости, на наружной стейке которых нанесены деления в 0.1 мл. Градуированной пипеткой можно отбирать не только один определенный объем жидкости (как простыми пипетками), но любой в пределах ее емкости. Жидкость набирают в пипетку до нужной метки (нижний мениск жидкости находится на уровне последней) и затем выливают ее, как обычно.

Для наполнения пипетки нижний конец ее опускают в жидкость и втягивают последнюю при помощи груши или специального приспособления. Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2— 3 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем, придерживая в то же время пипетку большим и средним пальцами. Когда пипетка наполнена, ослабляют нажим указательного пальца, в результате чего жидкость будет медленно вытекать из пипетки; как только нижний мениск жидкости окажется на одном уровне с меткой, палец снова прижимают. Если на конце пипетки после этого будет висеть капля, ее следует осторожно удалить. Введя пипетку в сосуд, отнимают указательный палец и дают жидкости стечь по стенке сосуда. После того как жидкость вытечет, пипетку держат в течение еще 5 прислоненной к стенке сосуда. Простые пипетки

удаляют, не обращая внимания на оставшуюся в ней жидкость. Для выдувных пипеток последняя капля жидкости выдувается при помощи груши, после чего пипетка также удаляется из сосуда.

Обычными пипетками нельзя отмеривать жидкости, вязкость которых заметно отличается от вязкости воды, например концентрированные кислоты, щелочи и т. п., так как объем отобранной жидкости не будет соответствовать указанному. Для отбора таких жидкостей пользуются специально прокалиброванными пипетками.

При обращении со всеми видами пипеток нужно обязательно придерживаться следующих правил:

1. Пипетка при отборе жидкости всегда должна находиться в строго вертикальном положении.
2. При установке нижнего мениска на уровне черты глаз наблюдателя должен быть расположен в одной плоскости с меткой (метки на передней и задней стенках должны при этом сливаться в одну).

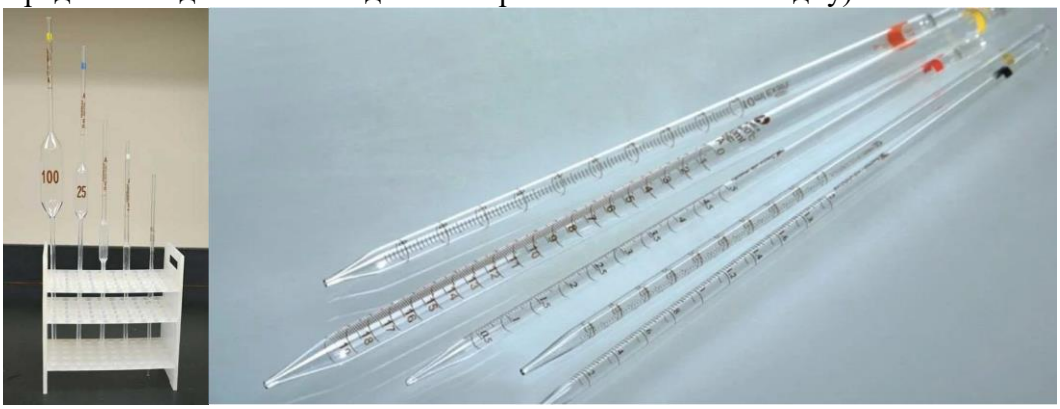


Рис. 29. Пипетки Мора и градуированные пипетки

Мерные колбы имеют узкое высокое горло, на которое нанесена линия уровня заполнения. Доведение объема до этого уровня приведет к тому, что в колбу будет помещено количество растворителя, указанное в качестве объема колбы. Следует помнить, что объем жидкости, вылитый из мерной колбы, будет немного меньше ее номинального объема.

Рис. 30. Мерные колбы

Бюретки применяют при титровании, для измерения точных объемов и представляют собой стеклянные трубки с несколько оттянутым нижним концом или снабженные краном. На наружной стенке по всей длине бюретки нанесены деления в 0.1 мл, так что отсчеты можно вести с точностью до 0.02 мл.

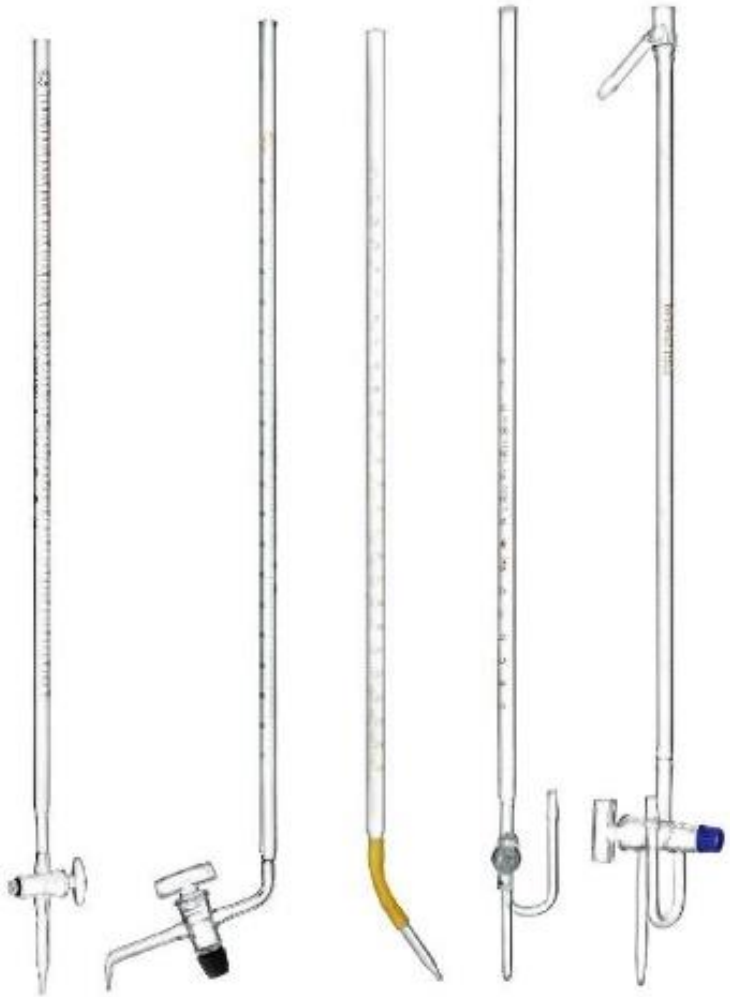


Рис. 31. Бюретки

Для переноса жидкостей также могут быть использованы **градуированные шприцы.**

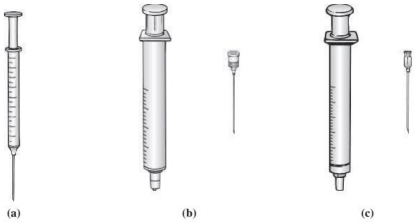


Рис. 32. Шприцы

При использовании шприцов следует помнить, что они имеют острые части и с ними нужно обращаться осторожно. Нельзя направлять собранный шприц на себя или кого-либо другого и не оставлять иглы направленными вверх для избежания накалывания на иглу. Шприцы необходимо очищать сразу после использования путем вытягивания ацетона или какого-либо другого низкокипящего растворителя и вытеснения его в соответствующую емкость. Промывание следует повторить несколько раз, после чего шприц следует высушить, несколько раз накачав поршень, чтобы пропустить через него воздух.

Автоматические пипетки Автоматические пипетки - это устройства, используемые для точного и быстрого дозирования жидкостей. Поскольку они дороги, эти устройства обычно используются для переноса точных объемов неагрессивных жидкостей.

Рис. 33. Автоматические пипетки и наконечники для них

Хотя существует несколько типов таких пипеток, их работа в основном одинакова. Пипетка содержит цилиндр, в котором ходит подпружиненный плунжер, длина хода которого может быть переменной, и одноразовый пластиковый наконечник, в который втягивается жидкость. На плунжере имеется два упора для контроля наполнения и дозирования жидкости. Перед работой необходимо надежно прикрепить пластиковый наконечник к пипетке. Далее, держа собранную пипетку в вертикальном положении нужно нажать плунжер до первого упора, и погрузить нижнюю часть наконечника на глубину 5-10 мм в набираемую жидкость. Затем следует медленно отпустите плунжер. Ни в коем случае нельзя позволять поршню быстро возвращаться в исходное положение, поскольку это приведет к выплескиванию жидкости внутрь механизма пипетки и его порче. Для выливания жидкости нужно прислонить пластиковый наконечник к внутренней стенке наклоненного приемного сосуда, и медленно надавить на плунжер до первого упора, подождать несколько секунд и дополнительно надавить на плунжер до второго упора, чтобы удалить последние капли жидкости из пластикового наконечника, после чего можно извлекать пипетку из приемника.

Приборы, используемые для измерения объемов, имеют различную точность. Наименьшей точностью обладают **колбы Эрленмейера** и **стаканы**, шкалы на которых обозначают лишь приблизительные объемы. Точность калибровки **градуированных цилиндров** и **простых шприцев** также невысока и составляет всего около 6-10%, поэтому их не следует использовать для отмеривания точных объемов жидкостей. Для точных работ следует пользоваться **градуированными пипетками**, **автоматическими пипетками** и **шприцами**, предназначенными для газовой или жидкостной хроматографии.

Керамическая посуда

Ассортимент фарфоровой посуды, применяемой в обычных лабораториях, не так многочислен, как стеклянной. Фарфоровая посуда имеет ряд преимуществ перед стеклянной: она более прочная, не боится сильного нагревания, в нее можно наливать горячие жидкости, не опасаясь за целость посуды, и т. д. Недостатком изделий из фарфора является то, что они тяжелы, непрозрачны.

Стаканы — тех же видов и емкостей, что и стеклянные.

Рис. 34. Фарфоровые стаканы

Выпарительные чашки широко применяются в лабораториях и служат для выпаривания разного рода растворов. Внутри они обязательно покрыты глазурью.

Рис. 35. Выпарительные чашки

Ступки применяют для размельчения твердых веществ.

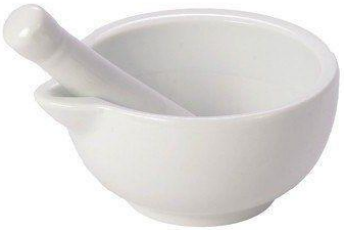


Рис. 36. Ступка с пестиком

Тигли — фарфоровые сосуды с фарфоровыми крышками, которые используют для прокаливания разного рода вещества, сжигания органических соединения при определении зольности и т. д. Нагревание тиглей можно проводить при помощи газовой горелки, однако лучше всего для этой цели муфельной печью. В фарфоровом тигле нельзя проводить сплавление с щелочным веществом, например с углекислым натрием, а также работать с фтористоводородной кислотой, так как фарфор при этом разрушается.

Рис. 37. Фарфоровые тигли

Воронки Бюхнера отличаются от обычных стеклянных воронок тем, что они имеют перегородку с отверстиями. Для работы чисто вымытую воронку вставляют на резиновой пробке в колбу Бунзена для фильтрования. На сетчатую перегородку воронки укладывают кружок фильтровальной бумаги или другого фильтрующего материала, диаметр которых примерно на 1 мм меньше внутреннего диаметра воронки. Когда фильтрующий материал уложен в воронку, его следует слегка смочить той жидкостью, которую будут фильтровать. При этом фильтр плотно прижимается к сетчатой перегородке, что предотвращает попадание твердого вещества в фильтрат.

Рис. 38. Воронка Бюхнера

Пластмассовая посуда

В лабораторной работе часто используют посуду, принадлежности и даже приборы из пластмасс, например полиэтилена, полипропилена, фторопластов и других прозрачных или полупрозрачных пластиков, обладающих большой химической стойкостью. Из них изготовляют колбы разных размеров и различного назначения, флаконы, воронки, трубки, промывалки, мерную посуду (в частности, цилиндры) и пр. В такую посуду можно наливать горячие растворы с температурой не выше 100—120° С; также допускается нагревание на водяной бане, но из-за малой теплопроводности оно происходит довольно медленно. Однако преимущественное применение такой посуды — работа с холодными жидкостями.

Следует учитывать, что хотя посуда из полиэтилена и полипропилена химически стойка, у нее имеется один недостаток — способность прочно адсорбировать некоторые вещества. Так, стенки полиэтиленовой посуды адсорбируют азотную, соляную и некоторые другие кислоты. Отмыть от них стенки посуды из полиэтилена очень трудно. Это в некоторой степени ограничивает возможности использования такой посуды.

2.3. Металлическое оборудование

В лабораториях широко применяют разнообразное металлическое оборудование, преимущественно стальное.

Штатив представляет собой стальной стержень, укрепленный на тяжелой стальной подставке, чаще всего имеющей форму четырехугольника. Обычно стержень укрепляют почти у самого края меньшей стороны подставки. Штативы служат для закрепления на них всякого рода приборов. Обычно штативы продаются с набором держателей (лапок), колец и муфт различной величины.

Рис. 39. Лабораторный штатив

Лапки и когти бывают самых разнообразных форм и величин; они служат для закрепления бюреток, холодильников, делительных воронок, колб и т. д. Внутренняя часть губ лапок обычно покрыта эластичным, чтобы при зажимании не раздавить стекла; если же такая прослойка отсутствует, на губы лапки необходимо натянуть куски резиновой трубки. Лапки можно использовать для крепления практически любых приборов, в то время как когти допустимо использовать исключительно для цилиндрической посуды, такой как холодильники, дефлегматоры и др.

Кольца служат для помещения на нужной высоте колб, стаканов и других приборов.

К штативу лапки, когти и кольца прикрепляются при помощи специальных струбцин – **муфт**, которые позволяют закрепить их под прямым углом к стержню штатива.

Рис. 40. Лапка, когти, кольцо и муфта

Зажимы. Используются для пережатия резиновых трубок. В лабораторной практике чаще всего используются винтовые и пружинные зажимы.

Рис. 41. Винтовой и пружинный зажим

Тигельные щипцы служат для захватывания крышек тиглей. Обычно их изготовляют из стали и никелируют.

Пинцеты служат для взятия небольших предметов. Например, пинцетами следует пользоваться при работе с металлическим натрием и во многих других случаях.

Шпателями, изготовленными чаще всего из нержавеющей стали или титана, насыпают твердые вещества и извлекают твердые продукты реакции из колбы, воронки Бюхнера и т.д.

Держателями для пробирок пользуются при нагревании пробирок.

Рис. 42. Тигельные щипцы, пинцет, шпатели и держатель для пробирок

2.4. Измерение температуры

При проведении химических реакций необходимо вести измерения температуры. Например, может потребоваться поддерживать постоянную температуру с помощью охлаждающей или нагревательной бани, контролировать температуру реакционной смеси, определять температуру кипения при проведении перегонки или определить температуру плавления продукта реакции. Существует множество типов доступных термометров, некоторые из которых подходят для различных задач, а другие предназначены для конкретных целей.

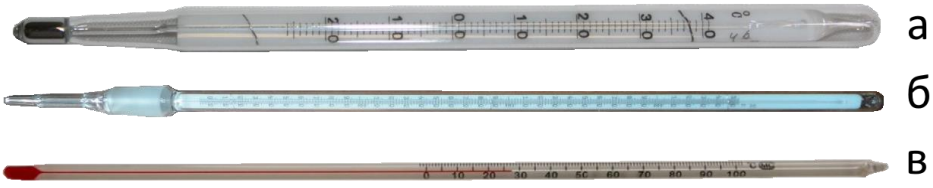


Рис. 43. Термометры:
а) ртутный простой, б) ртутный с нормальным шлифом, в) спиртовой

Температуры реакции, обычно используемые в органических реакциях, варьируются от -100 °C до 200 °C. Наиболее распространенными видами термометров являются ртутные термометры, в которых в качестве термометрической жидкости используется металлическая ртуть. Они позволяют проводить измерения от температуры замерзания ртути (-39 °C) и вплоть до ее кипения (356 °C). Существенным недостатком таких термометров является возможность попадания металлической ртути в помещение лаборатории при его разрушении, поэтому следует относиться к ним с особой осторожностью. Также встречаются термометры без ртути, наполненные спиртом или другими органическими жидкостями, некоторые

из которых позволяют измерять температуру вплоть до 300 °С. Некоторые термометры могут иметь стандартный конический шлиф для закрепления в установке, однако в следствии жесткой конструкции, их глубина погружения в колбу строго фиксирована и может быть неправильной для различных установок. Кроме того, термометры, снабженные шлифами значительно более дорогие, чем их не имеющие. Поэтому удобнее использовать простые термометры в паре с переходниками из тефлона или стекла, снабженных стандартными шлифами. Они имеют уплотнительные кольца, и винтовое соединение, при помощи которого можно обеспечить плотное соединение с термометром.

Рис. 44. Переходник для термометра

Цифровые термометры

В последнее время стали широко доступны цифровые термометры, снабженные температурным датчиком. Использование датчика температуры из нержавеющей стали или покрытого тефлоном металла. Следует учитывать, что металлические датчики без покрытия могут вступать в реакцию с горячими органическими парами, особенно если они проявляют коррозионные свойства.

Рис. 45. Лабораторный цифровой термометр

2.5. Взвешивание

Уход за электронными весами

Электронные весы и аналитические весы — это дорогостоящие прецизионные приборы, которые очень легко могут быть потерять точность из-за коррозии от разлитых реагентов. При проливе или рассыпании веществ на весы, необходимо немедленно их очистить.

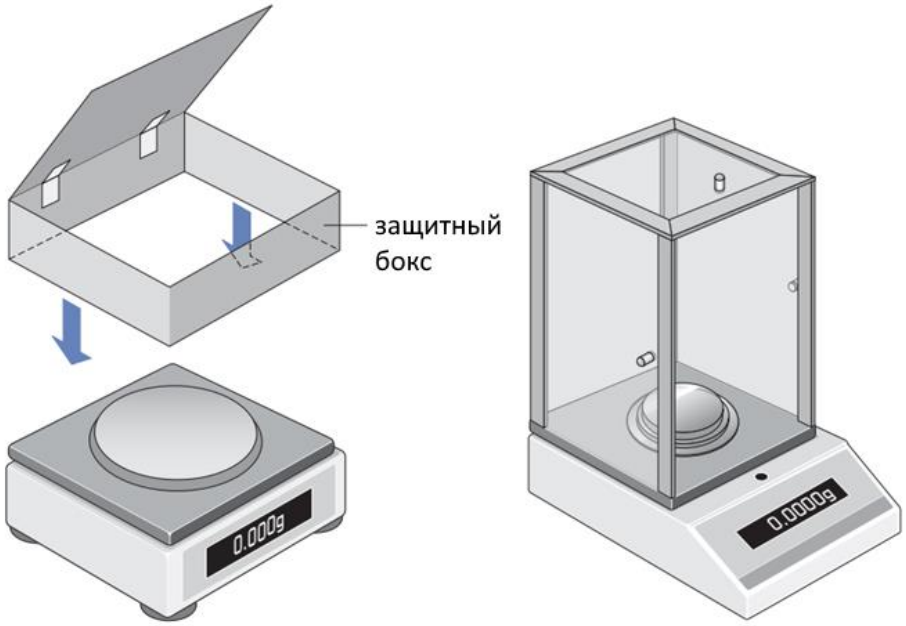


Рис. 46. Электронные весы с открытой чашей и снабженные противосквозняковым боксом

Взвешивание твердых веществ

Ни один твердый реагент не следует взвешивать непосредственно на весах, а также не следует взвешивать реагент непосредственно в колбе с круглым дном или пробирке без дополнительных подставок. Взвешивание следует производить в стеклянных контейнерах (бюксах), в алюминиевых или пластиковых лодочках для взвешивания, в стаканчиках или на весовой бумаге. После окончания взвешивания вещество переносят в реакционный сосуд. Современные весы оснащены функцией установки ноля и тарированием. При взвешивании определенного количества реагента масса контейнера или весовой бумаги вычитается нажатием кнопки "тара" или "ноль" перед добавлением образца. Затем твердое вещество добавляется до тех пор, пока на экране считывания не появится желаемая масса вещества. Если масса контейнера не вычитается с помощью кнопки "тара" до добавления образца, то массы пустого контейнера и контейнера с веществом должна быть измерены отдельно. Емкости с этикеткой и крышкой или пробкой, которые будут использоваться для хранения очищенного продукта реакции, следует взвесить перед помещением в них веществ. Обязательно следует записывать массу тары контейнера в свой лабораторный журнал.

Взвешивание жидкостей

Несмотря на то, что часто жидкости могут быть отмерены по объемы, взвешивание дает более точные их количества. Во время взвешивания жидкостей будьте осторожны, чтобы они не проливались на весы. Если все же произойдет разлив, немедленно уберите разлитое вещество. Приемы взвешивания жидкостей в целом не отличаются от приемов взвешивания твердых веществ. Однако, если жидкость летучая, то в массу тары следует включить массу пробки для емкости, чтобы образец не испарялся в процессе взвешивания. Чтобы взвесить определенное количество жидкого соединения, необходимо добавлять жидкость по каплям при помощи пипетки в контейнер до тех пор, пока не будет получена желаемая масса.

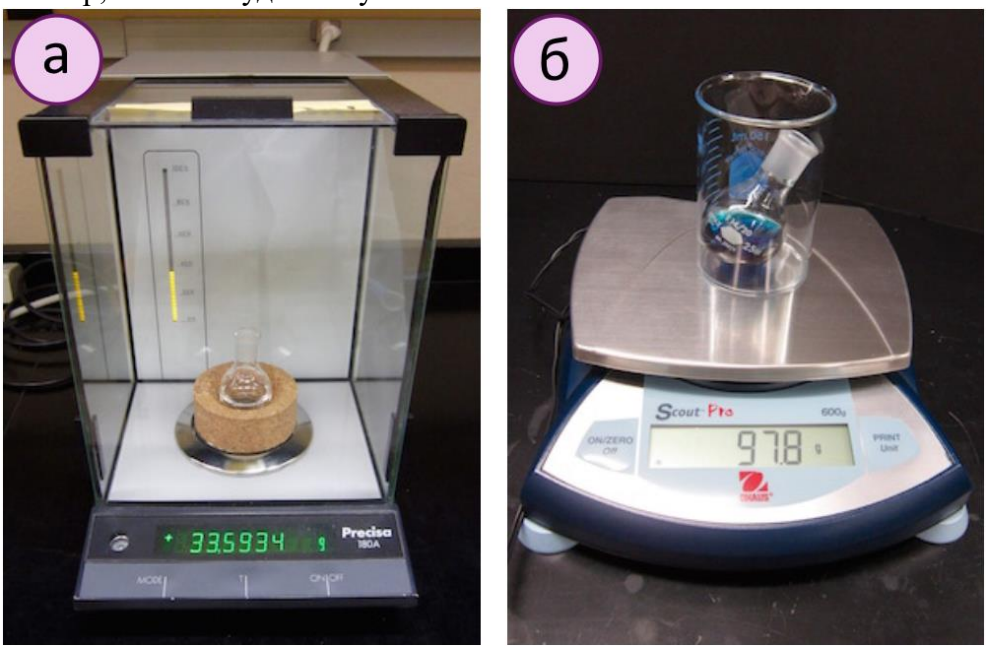


Рис. 47. Взвешивание жидкого образца в колбе на специальной подставке (а) и в стеклянном стакане (б)

При взвешивании как твердых веществ, так и жидкостей следует использовать как можно более легкую весовые емкости, поскольку ошибка при взвешивании будет тем больше, чем выше вес емкости по сравнению со взвешиваемым веществом.

Перенос твердых веществ в реакционный сосуд

После определения массы твердого реагента реагент должен быть перенесен в реакционный сосуд. В большинстве случаев при переносе твердых веществ в реакционный сосуд следует воспользоваться воронкой для сыпучих веществ, которая предотвращает прилипание твердого вещества к внутренней части шлифа колбы и дальнейшее его заедание. Для облегчения переноса твердого вещества, в особенности если оно прилипает к емкости для взвешивания, можно использовать шпатель.

Погрешности и анализ ошибок измерения

Любые приборы, предназначенные для измерений физических величин, имеют ряд характеристик, определяющих результаты измерений. Самая понятные характеристики наибольший и наименьший пределы измерений. Наибольший предел — это максимальное значение, которое может быть измерено данным прибором, а наименьший — это значение, ниже которого результат иметь чрезмерную погрешность.

Цена деления (d), согласно определению, это разность значений массы, соответствующих двум соседним отметкам шкалы весов с аналоговым отсчетным устройством, или значение массы, соответствующее дискретности отсчета цифровых весов. Чем меньше цена деления, тем выше точность измерения. Например, весы с дискретностью 0.01 г для навески 3.7562 г эти весы покажут, что она весит 3.76 г, в то время как весы с дискретностью 0.0001 г покажут более точное значение.

Еще одной важной величиной является цена поверочного деления *e*. Это условная величина, которая присутствует только в документах, но посредством которой определяется класс точности весов и осуществляется их поверка. Она определяет предельно допустимую погрешность весов. Во многих приборах *e*=d, то есть максимальная погрешность определения массы будет совпадать с ценой деления. Но в случае весов, предназначенных для взвешивания очень маленьких навесок, погрешность может быть выше. В случае отсутствия значений погрешности для аналоговых приборов, неопределенность измерения величины часто принимают как половину цены деления соответствующей шкалы.

Помимо точности используемого прибора, на результаты измерений также большое влияние оказывают различные виды ошибок измерения. Предположим, вы хотите провести реакцию, для которой взвешиваете 5.053 г LiOH на весах с точностью 0.001 г. С помощью калькулятора вычисленное количество вещества составит:

$$\frac{5{,}053\ \text{г LiOH}}{24\ \text{г/моль}} = 0{,}21054\ \text{моль LiOH}$$

В результате вычислений были допущены две ошибки.

Обычные химические весы имеют точность взвешивания ±1 миллиграмм, поэтому масса LiOH известна по четырем значимым цифрам; однако значение, которое было использовано для молекулярной массы, имело только две значимые цифры. При математических действиях с числами, количество значимых цифр в результате должно быть равно количеству значимых цифр в наименее точном числе — в данном случае молекулярной массе. Поэтому, исходя из значения молекулярной массы 24, число молей следует округлить до двух значащих цифр, или 0.21 моль LiOH. Для получения более точного значения количества вещества необходимо использовать молекулярную массу LiOH, которая содержит по крайней мере стакое же значащих цифр, какое получено при измерении массы. Таким образом, при использовании значения 23.95 г/моль мы получим величину

$$\frac{5{,}053\ \text{г LiOH}}{23{,}95\ \text{г/моль}} = 0{,}21098\ \text{моль LiOH}$$

При округлении которой получим 0.2110 моля LiOH.

Типы ошибок

В лаборатории постоянно приходится иметь дело с измерениями различных величин и производить с ними вычисления. При этом могут возникать три типа ошибок: ***человеческие ошибки***, ***систематические ошибки*** и ***случайные ошибки***.

Человеческие ошибки – это ошибки, вызванные неопытностью, или небрежностью со стороны экспериментатора.

Систематические ошибки – те ошибки, которые возникают при постоянном действии определенных факторов и проявляются в каждом измерении и не являются случайными. Систематические ошибки часто возникают из-за неисправного оборудования или недостатков в постановке эксперимента.

Случайные ошибки – обусловлены физическими ограничениями измерений, и вызываются большим числом отдельных причин, действующих в каждом отдельном измерении различными способами. Например, при взвешивании это могут быть незаметные глазу колебания чаши весов, потоки воздуха, толчки фундамента здания, в котором стоят весы.. В отличии от предыдущих типов ошибок, эти ошибки полностью исключить невозможно, но можно учесть их влияние на измеряемую величину при помощи методов математической статистики. Поэтому для них корректнее использовать термин **погрешность измерений**.

Погрешность измерений объема зависит от типа используемого измерительного устройства и определяет количество значащих цифр, которые будут использоваться для выражения измеренной величины. В примере с 5.053 г LiOH 5.05 - это *определенные* цифры, а последняя цифра 3 в значении *неопределена* на ±1 миллиграмм. Вместе определенные цифры и первая неопределенная цифра составляют значимые цифры измерения, то есть **первая неопределенная цифра должна быть последней значимой.**

Особенно следует быть внимательными при выполнении измерений с помощью приборов, управляемых компьютером, поскольку в этом случае выходные данные часто имеют много незначащих цифр. При проведении любого вида измерений в лаборатории, будь то вручную или с помощью сложных приборов, важно знать погрешность измерения и записывать его значение с соответствующим количеством значащих цифр.

Правила определения значащих цифр

1. Ненулевые целые цифры в значении всегда считаются значащими.

2. Существует три типа нулей, которые могут появляться в значении: (а) ***Начальные нули***, предшествующие ненулевым цифрам не считаются значимыми. Например, число 0.0035 содержит только две значащих цифры. (б) ***Ограниченные нули*** – это нули, находящиеся между ненулевыми

цифрами в значении. Ограниченные нули всегда считаются значащими цифрами. Например, число 1.0035 содержит пять значащих цифр. (с) ***Конечные нули*** – это нули в конце числа. Конечные нули считаются значащими цифрами только в том случае, если число содержит десятичную точку. Например, число 6500 содержит только две значимые цифры. С другой стороны, 6500. имеет четыре значимых цифры. Чтобы избежать возможной путаницы при записи таких величин, можно выражать точные значения в инженерном виде: 6.500×10^3.

3. ***Точные числа*** – числа, в которых нет погрешности. Например, дискретные числа, определяющие количество неделимых объектов, являются точными числами. Считается, что эти числа имеют бесконечное количество значащих цифр. Также точными числами считаются коэффициенты пересчета, такие как 1000 граммов в килограмме или 2.54 см в дюйме.

При выполнении расчетов необходимо учитывать только значимые цифры. Однако правильный учет значимых цифр может стать довольно сложным, в зависимости от используемых расчетов. В большинстве случаев достаточно двух правил:

1. При сложении, вычитании умножении или делении чисел результат будет иметь то же количество десятичных знаков, что и наименее точное значение, используемое в расчете. Например, при сложении 3.590 + 4.3 + 0.0001 правильным значением будет значение 7.9, полученное при округлении суммы 7.8901 до количества десятичных знаков в наименее точном слагаемом (4.3 – 1 десятичный знак).

2. При умножении или делении произведение или частное имеет то же количество значащих цифр, что и наименее точное значение, используемое в расчете. Например, правильный результат произведения $24.5\times0.00021\times350.2$ будет равен 1.8, так как промежуточный результат 1.801779 должен быть округлен до двух значащих цифр, чтобы соответствовать наименее точной величине 0.00021 с 2 значащими цифрами.

Округление

1. При выполнении серии вычислений для получения правильного количества значащих цифр округление следует производить при получении конечного результата.

2. При округлении нужно учитывать только ту цифру, которая стоит справа от последней значащей цифры. Например, при округлении 3.849 до двух значимых цифр следует учитывать только цифру 4. Поскольку 4 меньше 5, число округляется до 3.8. Ни в коем случае не допускается последовательное округление!

Точность и погрешность

Точность описывает, насколько близко измерение подходит к истинному значению. **Погрешность** относится к воспроизводимости измерения. Например, при измерении массы образца, который весит 1000 г точно, весы, показывающие значения массы 2.001 г, 1.999 г и 2.000 г в трех

отдельных измерениях имеют низкую точность, но низкую погрешность. Напротив, весы, показывающие массы 1.312 г, 1.006 г и 0.723 г значительно более точные, но обладают высокой погрешностью.

Относительная и абсолютная погрешность

Предположим, вы взвесили 25 г вещества на весах с погрешностью ±1 г. В другом измерении вы взвесили образец весом 2500 г на тех же весах. Очевидно, что второе измерение намного лучше первого — погрешность в пределах 1 г от 2500 г довольно мала, в то время как погрешность в пределах 1 г всего от 25 г гораздо выше. Хотя оба измерения имеют одинаковую ***абсолютную погрешность*** - ±1 г. Чтобы сравнить качество двух измерений, нужно посмотреть на их ***относительную погрешность***, которая выражается в процентах.

$$\text{относительная погрешность} = \frac{\text{абсолютная погрешность}}{\text{измеренное значение}} \times 100\%$$

В приведенном примере относительная погрешность при измерения 25 г составляет 1/25×100 = 4% (25 г ± 4%), тогда как относительная погрешность для измерения 2500 г составляет 1/2500×100 = 0.04% (2500 г ± 0.04%). Поэтому при измерении малых величин требуются измерительные инструменты с более высокой точностью. Абсолютные погрешности имеют те же единицы измерения, что и значение измерения, тогда как относительные погрешности — это безразмерные величины без единиц измерения. Для большинства рутинных измерений и расчетов в химической лаборатории достаточно использования правильного количества значимых цифр для обеспечения воспроизводимости экспериментов. При измерении масс вещества, расчете их количества трех значащих цифр в большинстве случаев достаточно, тогда как при расчете выхода более правильным будет приведение только целочисленных значений, например 0.302 г, 7.55 ммоль, но выход 83%.

Вычисление погрешностей при сложении и вычитании

Предположим, что нужно сложить или вычесть значения для серии измерений. Каждое измерение будет иметь связанную с ним абсолютную погрешность e_i.

		3.03	±	0.04	←	e_1
	−	4.88	±	0.05	←	e_2
	+	1.02	±	0.04	←	e_3
	−	0.15	±	0.02	←	e_4
Сумма	−	0.98	±	e_5		

В этом случае погрешность e_5 для суммы величин вычисляется как квадратный корень из суммы квадратов *абсолютных погрешностей* измерений:

$$e_5 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 + e_4^2} = \sqrt{0.04^2 + 0.05^2 + 0.04^2 + 0.02^2} = 0.078102$$

При округлении, абсолютная погрешность оказывается равной 0.08, а конечный результат выражается как -0.98 ± 0.08.

Таким образом, при серии однотипных измерений, результаты которых в дальнейшем будут сложены (например, несколько последовательных взвешиваний вещества, или отмеривание жидкого вещества несколько раз маленьким цилиндром), мы получим более высокую погрешность результата, чем в случае однократного измерения величины.

Вычисление погрешностей при умножении и делении

Погрешность результатов умножения и деления вычисляется как квадратный корень из суммы квадратов *относительных погрешностей* измерения каждой из величин. Например, при вычислении результата отношения произведений:

$$\frac{2{,}56(\pm 0{,}02) \times 4{,}01(\pm 0{,}04)}{0{,}95(\pm 0{,}03) \times 3{,}89(\pm 0{,}05)} = 2{,}77786 \pm e_5$$

Для определения e_5, сначала нужно преобразовать все абсолютные погрешности в относительные:

$$\frac{2{,}56(\pm 0{,}78125\%) \times 4{,}01(\pm 0{,}99751\%)}{0{,}95(\pm 3{,}15789\%) \times 3{,}89(\pm 1{,}28534\%)} = 2{,}77786 \pm \%e_5$$

И затем вычислить относительную погрешность результата умножения и деления:

$$\%e_5 = \sqrt{\%e_1^2 + \%e_2^2 + \%e_3^2 + \%e_4^2} =$$
$$= \sqrt{0.78125^2 + 0.99751^2 + 3.15789^2 + 1.28534^2} = 3.63727\%$$

Результат с учетом округления составляет 2.8 ± 4%. Относительная погрешность может быть получена путем умножения результата вычислений на относительную погрешность:

$$2{,}77786 \times 0{,}0363727 = 0{,}101038$$

и последующего округления: 2.8 +- 0.1.

Из примера видно, что при использовании результатов измерения, которые впоследствии будут перемножаться, ошибка накапливается значительно быстрее, чем в случае сложения и вычитания.

Статистическая обработка данных

В ходе работы в лаборатории может потребоваться интерпретация данных, полученных в результате ряда повторных экспериментов, и оценить погрешность результатов. Для этого используются статистические методы оценки погрешностей.

Пример. В лабораторной работе, посвященной изучению влияния нуклеофила на соотношение продуктов в S_N2, использовали реакцию 1-бутанола с эквимолярными смесями HBr и HCl с образованием смеси 1-бромбутана и 1-хлорбутана.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HBr + HCl \xrightarrow[\text{нагрев}]{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2Br + CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$$

После завершения реакции относительные количества продуктов (выраженные в процентах) определяли методом газовой хроматографии. Результаты экспериментов, проведенных 20 студентами, представлены в таблице.

Таблица 5

Результаты проведения реакции S_N2

Студент	1-бромбутан, %	Отклонение от среднего, *d* для 1-бромбутана	1-хлорбутан, %	Отклонение от среднего, *d* для 1-хлорбутана
1	81	2.95	19	-2.95
2	78	-0.05	22	0.05
3	84	5.95	16	-5.95
4	74	-4.05	26	4.05
5	78	-0.05	22	0.05
6	78	-0.05	22	0.05
7	75	-3.05	25	3.05
8	71	-7.05	29	7.05
9	80	1.95	20	-1.95
10	77	-1.05	23	1.05
11	76	-2.05	24	2.05
12	84	5.95	16	-5.95
13	81	2.95	19	-2.95
14	79	0.95	21	-0.95
15	72	-6.05	28	6.05
16	83	4.95	17	-4.95
17	86	7.95	14	-7.95
18	79	0.95	21	-0.95
19	68	-10.05	32	10.05
20	77	-1.05	23	1.05
Среднее значение	**78.05**		**21.95**	
Стандартное отклонение *s*		**4.59376**		**4.59376**
d – отклонение от среднего значения, $d_n = x_n - \bar{x}$				

Соотношения продуктов реакции у всех студентов различаются студентов. Наиболее вероятным значением (наиболее близким к истинному) будет среднее значение $\bar{x}$, которое вычисляется как среднеарифметическое из серии измерений:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n}$$

где *n* - общее количество измерений.

Достоверность этого соотношения может быть оценено при помощи ***стандартного отклонения s***. Это мера того, насколько тесно данные группируются вокруг среднего значения, и она имеет те же единицы измерения, что и рассматриваемое измерение. Чем меньше стандартное отклонение, тем меньше вариаций в результатах от эксперимента к эксперименту и тем более вероятно, что среднее значение близко к истинному. Чтобы рассчитать стандартное отклонение ***s*** серии измерений, сначала нужно определить индивидуальный отклонения $\boldsymbol{d_i}$ от среднего значения для каждого из измерений, и затем рассчитать стандартное отклонение по уравнению:

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

$$s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}}$$

где *n* - количество отдельных измерений.

Среднее значение и стандартное отклонение должны заканчиваться одним и тем же десятичным знаком, и обычно округляются до одной значащей цифры. В приведенном примере стандартное отклонение равно 5 и соотношение продуктов реакции, округленное до соответствующего количества значащих цифр, составляет: 1-бромбутан:1-хлорбутан = 78:22 ± 5 (*n* = 20). Значение в скобках указывает количество индивидуальных значений, из которых был получен конечный результат.

Отклонение данных

При анализе данных таблицы может показаться, что результаты эксперимента студента под номером 19 выбиваются из общей картины. Такие данные могут быть просто большим, но статистически значимым отклонением или ***выбросом***, который следует отвергнуть. Для этого достаточно часто используется критерий Граббса ***G***, который вычисляется по уравнению:

$$G_{\text{выч}} = \frac{|\text{значение выброса} - \bar{x}|}{s}$$

Вычисленное значение $G_{выч}$ сравнивается с соответствующим критическим $G_{крит}$ Если $G_{выч}$ больше $G_{крит}$, то аномальная точка данных должна быть отклонена и должны быть определены новое среднее значение и стандартное отклонение, исключающие данные выброса. В случае данных примера $G_{выч}$ сомнительной точки будет равно:

$$G_{выч} = \frac{|68 - 78{,}05|}{5} = 2{,}01$$

Поскольку 2.01 меньше 2.56 (значение $G_{крит}$ из таблицы, соответствующей 20 измерениям), данные студента 19 не являются выбросом и не должны быть отклонены.

Таблица 6

Критические значения коэффициента Граббса

Количество измерений	$G_{крит}$ (95% достоверность)	Количество измерений	$G_{крит}$ (95% достоверность)
3	1.15	16	2.44
4	1.46	17	2.47
5	1.67	18	2.5
6	1.82	19	2.53
7	1.94	20	2.56
8	2.03	21	2.58
9	2.11	22	2.6
10	2.18	23	2.62
11	2.23	24	2.64
12	2.29	25	2.66
13	2.33	30	2.75
14	2.37	40	2.87
15	2.41	50	2.96

2.6. Нагревание

Нагрев является неотъемлемой частью работы в химической лаборатории. Многие химические реакции требуют нагрева для протекания с наблюдаемой скоростью. Нагрев также используется при очистке жидкостей при помощи перегонки, для удаления летучих растворителей во время реакции, для растворения твердых веществ и при очистке твердых продуктов перекристаллизацией. При использовании нагрева необходимо соблюдать два общих правила: (1) Какое бы устройство ни использовалось для нагрева жидкости или твердого тела, необходимо расположить устройство таким образом, чтобы источник нагрева можно было быстро удалить для предотвращения несчастных случаев, которые могут произойти при перегреве. Обычно это означает, что источник нагрева должен быть установлен на кольце, подставке или подъемном столике, что позволяет при необходимости быстро извлечь нагревательное устройство. (2) Как правило, самый безопасный способ нагрева органических растворителей — это

использование беспламенного источника тепла в вытяжном шкафу. Такие методы нагрева не только сводят к минимуму вероятность возгорания, но и позволяют избежать заполнения помещения парами растворителей. Нагрев с помощью электрических устройств является основным методом в органической лаборатории, поскольку он намного безопаснее, чем использование открытого огня. Нагревательные приборы различаются средой, используемой для передачи тепла от элемента к экспериментальному аппарату. Например, воздух является теплоносителем для электроплитки и термофена, масло для масляной бани и т.д.

Электрические плитки, являются наиболее универсальным источником тепла в лаборатории и могут использоваться для нагрева непосредственно термостойкой стеклянной посуды и различных нагревательных бань (водяных, песчаных и масляных бань). В лаборатории допускается использование электрических плиток только закрытого типа, спираль которых не соприкасается с воздухом напрямую, а покрыта защитным кожухом, выполненным из металла или керамики. Тем не менее, поверхность защитного кожуха электроплитки может нагреваться до 350°С и выше, что достаточно для воспламенения многих низкокипящих растворителей.

Рис. 48. Электроплитка

Нагревательные бани

Водяная баня подходит для тех случаев, когда требуется поддерживать температуру менее 100°С, и представляет собой термостойкую емкость с водой, помещенную на электроплитку. Как только будет достигнута желаемая температура водяной бани, температуру воды можно поддерживать с помощью установки мощности нагрева на электроплитке. Термометр, используемый для контроля температуры водяной бани, всегда должен удерживаться зажимом так, чтобы он не касался стенки или дна сосуда с водой. Следует иметь ввиду, что показания термометра внутри водяной бани всегда будет несколько ниже, чем в реакционном сосуде. Реакционный сосуд следует погружать в водяную баню не глубже, чем на глубину содержащейся в нем реакционной смеси.

Рис. 49. Комбинированная водяная и паровая баня

Паровые бани обеспечивают безопасный и эффективный способ нагрева низкокипящих легковоспламеняющихся органических жидкостей до 100°C в тех случаях, когда точный контроль температуры не требуется. Для нагрева паром прибор подвешивают над поверхностью кипящей водяной бани. Емкости для паровых бань обычно оснащены рядом перекрывающихся концентрических колец, которые можно снять, чтобы обеспечить правильный размер опоры для нагреваемого сосуда. Сосуды с плоским дном должны прочно стоять на поверхности бани без каких-либо колебаний. Колбы с круглым дном должны быть погружены внутрь бани на расстояние от одной трети до половины высоты круглой части колбы с минимальным зазором между колбой и опорным кольцом. Следует работать с паром с особой осторожностью, так как он имеет высокую скрытую теплоту конденсации и может вызвать серьезные ожоги. Паровые и водяные бани являются предпочтительными методами нагрева для проведения перекристаллизации из летучих растворителей. Следует иметь ввиду, что использование водяных и паровых бань может приводить к попаданию паров воды в нагреваемый сосуд, что особенно важно, если необходимо обеспечить безводные условия в ходе реакции.

Масляные и *металлические* бани часто используются в лаборатории из-за широких диапазонов температур, возможных при использовании различных теплопередающих сред (например, полиэтиленгликоля, силиконового масла). Как правило, для реакций выше комнатной температуры масляные бани обеспечивают наилучший контроль температуры. Наиболее подходящей жидкостью для масляной бани является силиконовое масло. Кроме него также доступно множество жидкостей с рабочей температурой примерно до 250°C. Не следует использовать пищевые и минеральные масла, так как они сильно дымят и обладают низкой температурой вспышки.

Следует учитывать, что температура, которой может достигать баня, ограничена тепловым контактом между верхней частью электроплитки и емкостью, которая используется в качестве бани. Поскольку температура электроплитки должна быть выше, чем температура бани, она представляет опасность возгорания при проливе на нее теплоносителя. Важно всегда измерять температуру в самой бане, а также следует использовать магнитную мешалку для обеспечения равномерного нагрева. При заполнении масляной бани следует обязательно учитывать объем, вытесняемый колбой, и расширение теплопередающей жидкости при нагревании.

Одной из самых больших опасностей, связанных с применением масляных бань является разбрызгивание нагретого выше 100 °C масла, при попадании в нее воды. Это чрезвычайно опасно, и любая масляная баня, в которой предположительно содержится вода, должна быть немедленно заменена.

Металлические бани, наполненные сплавом Вуда, также обладают рядом недостатков. Поскольку сплав является твердым при комнатной температуре, а также расширяется при затвердевании, термометр или колба,

оставленные в такой бане до затвердевания сплава могут оказаться раздавленными. Поэтому необходимо всегда вынимать термометры и колбы из металлической бани до ее остывания. Легкоплавкие сплавы, содержат тяжелые металлы, которые могут испаряться с ее поверхности, особенно интенсивно при температурах выше 150 °С, поэтому работать с металлическими банями следует исключительно в вытяжном шкафу.

Рис. 50. Масляная и металлическая бани

Песчаные бани удобны для нагрева небольших объемов материала в небольших колбах. Для приготовления песчаной бани в металлическую емкость насыпают на 2/3 объема промытый песок или поваренную соль. Температура в песчаной ванне регулируется путем изменения температуры на электрической плитке. Температуру можно контролировать с помощью термометра, который вставляется в баню на ту же глубину, что и нагреваемая колба. Поскольку песок не является хорошим проводником тепла, в такой бане существует температурный градиент, причем самая высокая температура находится ближе всего к нагревательному прибору. Также, различные нагревательные приборы могут приводить к возникновению разного температурного градиента по высоте бани, поэтому для получения воспроизводимых результатов необходимо использовать одни и те же нагревательный прибор и баню.

Термофены особенно полезны в качестве источника тепла, который может быть направлен довольно точно. Имеющиеся в продаже термофены способны достигать высоких температур вблизи сопла и могут быть полезной альтернативой газовым горелкам. Термофены способны производить поток нагретого воздуха и также холодного воздуха. После использования термофена его не следует помещать непосредственно на стол, так как сопло остается очень горячим в течение некоторого периода времени.

Рис. 51. Термофен с регулировкой температуры

Фены особенно полезны для быстрого удаления следов воды из посуды для реакций, когда требуются сухие, но не абсолютно безводные условия.

Сушильные шкафы обычно работают при температуре от 40 до 220 °C. Двумя распространенными типами являются конвекционные шкафы, а также вакуумные сушильные шкафы. Вакуумные сушильные шкафы используют пониженное атмосферное давление для облегчения процесса сушки.

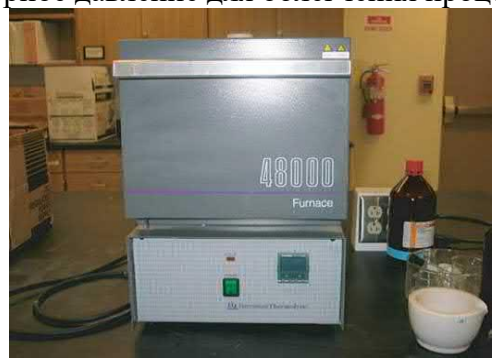


Рис. 52. Сушильный шкаф

Муфельная печь представляет собой термоизолированный шкаф со встроенными в его стенки нагревательными элементами и используются для нагрева до 1200 °C.

Рис. 53. Открытая муфельная печь

2.7. Охлаждение

В некоторых случаях возникает необходимость охладить реакционную смесь либо для предотвращения нежелательных побочных реакций, либо для более плавного протекания экзотермических реакций, которые в противном случае могут стать неконтролируемыми. Охлаждение также часто используется для максимального извлечения твердых продуктов во время очистки путем перекристаллизации или для быстрого снижения температуры горячих реакционных смесей. Наиболее распространенным способом охлаждения в лаборатории является использование бани с ледяной водой, в которую помещен лед. Такая баня имеет температуру 0 °C, которая будет поддерживаться, пока весь лед не растает. Для получения более низких температур подходит баня со льдом и неорганическими солями. Для их

приготовления смешивают мелко колотый лед с подходящей солью и добавляют небольшой количество воды до получения полужидкой кашицы. В зависимости от соли и соотношения ее количества со льдом может быть достигнута температура вплоть до – 40 °С, однако следует помнить, что чем ниже получаемая в таком случае температура, тем менее продолжительное время она будет поддерживаться. Также, вследствие высокой стоимости некоторых солей, наибольшее применение в лаборатории получили охлаждающие бани на основе поваренной соли.

Таблица 7

Состав распространенных охлаждающих бань

Количество соли на 100 г льда	Температура, °С	Теплоноситель с сухим льдом	Температура, °С
36 г NaCl	-18.6	Ацетон	-78
150 г $CaCl_2$*$6H_2O$	-55	Этилацетат	-84
75 г $NaNO_3$	-5.3	Этанол	-98
66 г NaBr	-28		

Еще более низкие температуры возможны при использовании комбинаций органических жидкостей и сухого льда (твердого диоксида углерода) или жидкого азота.

2.8. Перемешивание

Однородные растворы, как правило, не требуют никакого перемешивания после первоначального смешивания реагентов. Гетерогенные реакционные смеси необходимо перемешивать для равномерного распределения реагентов и облегчения химических реакций. При кипячении реакционной смеси перемешивание часто является удобной альтернативой использованию кипелок.

Самым простым способом смешивания содержимого колбы является *ручное перемешивание*, которое осуществляется путем покачивания колбы круговыми движениями. Если реакционную смесь необходимо перемешать, находится в установке, закрепленной на одном штативе, следует убедиться, что все муфты и лапки надежно закреплены, и осторожно покачивать весь штатив круговыми движениями, чтобы перемешать содержимое колбы.

Магнитное перемешивание – наиболее распространенный метод перемешивания содержимого колбы в лаборатории. Магнитное перемешивание обычно используют, если требуется длительный период непрерывного перемешивания, особенно для небольших установок или закрытых систем. Основным недостатком метода является то, что он не подходит для вязких растворов или реакций, содержащих большое количество взвешенных твердых веществ. Также большие объемы жидкости, значительно превышающие 1 л, не перемешиваются эффективно по всей их массе. Оборудование для магнитного перемешивания состоит из магнитной мешалки, внутри которой размещен большой магнит, вращаемый двигателем с переменной скоростью, и магнитного перемешивающего тела, который

помещается в колбе или стакане. Магнитные перемешивающие элементы бывают различных конструкций и размеров. Для реакций в плоскодонной посуде лучше всего подходят тела цилиндрической формы, а в круглодонной – овальной формы.

Рис. 54. Магнитная мешалка и перемешивающие тела цилиндрической и овальной формы

Металлическая сердцевина магнитных тел обычно покрыта химически инертным веществом, таким как тефлон, хотя иногда для этого используется стекло или полиэтилен. Магнитное тело обычно помещают в колбу или другой сосуд *перед* растворителями или реагентами. При помещении мешалки в колбу *нельзя* просто бросать мешалку в колбу, потому что ее падение даже с небольшой высоты может расколоть колбу. Следует наклонить емкость и позволить мешалке мягко соскользнуть по стенке колбы.

Для перемешивания в плоскодонной посуде ее можно поместить непосредственно на поверхность, в то время как круглодонную посуду необходимо закреплять в штативе над магнитной мешалкой. Колба, содержащая мешалку, должна быть *центрирована* на магнитной мешалке, чтобы мешалка вращалась плавно и не колебалась. Скорость перемешивания можно регулировать с помощью ручки управления на магнитной мешалке и ее не следует делать слишком большой для предотвращения “скачков” перемешивающего тела по дну и уменьшения разбрызгивания содержимого колбы.

Часто магнитные мешалки снабжены нагревательным элементом для проведения химических реакций при перемешивании в сочетании с нагревом. Для небольших колб или реакций, не требующих строгого контроля температуры, достаточно передачи тепла через окружающий воздух – воздушной бани, в противном случае требуется использовать жидкостную или песчаную баню. При использовании жидкостных бань желательно поместить баню большое магнитное тело или отрезок стальной проволоки для поддержания однородной температуры во всей нагреваемой жидкости.

Для перемешивания крупномасштабных реакций или вязких смесей обычно применяют *механические мешалки*, представляющие из себя электродвигатель, снабженный регулятором оборотов. Эти устройства довольно тяжелые, поэтому их необходимо надежно закреплять на штативе.

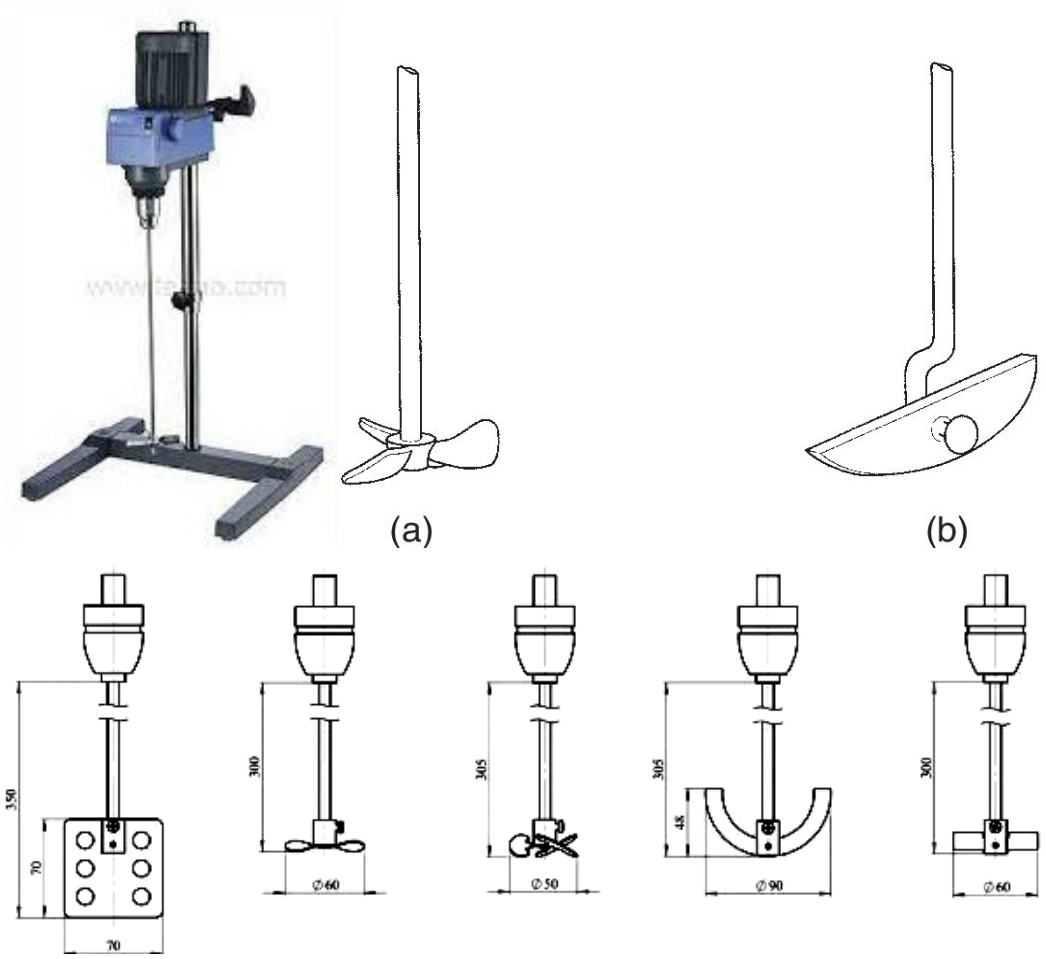


Рис. 55. Механическая мешалка и различные виды перемешивающих устройств

Перемешивающее устройство состоит из вала и лопастей, закрепленных на валу. Фторопласт является предпочтительным материалом для конструкции всей мешалки, так как он имеет высокую химическую стойкость, механическую прочность, а также снижает вероятность повреждения установки, в которой он используется. Однако, для перемешивания реакционных смесей, содержащих активные металлы, такие как натрий или калий, необходимо использовать стеклянную лопасть, так как фторопласт может реагировать с активными металлами. Вал мешалки проще всего можно закрепить в механической мешалке при помощи отрезка резинового шланга, который обеспечивает гибкость всей конструкции. Для ограничения излишней подвижности такого соединения необходимо использовать направляющие втулки, снабженные нормальными шлифами, на половине высоты вала мешалки для предотвращения чрезмерного бокового биения. При перемешивании реакционных смесей, требующих изоляции от окружающего воздуха (например, при нагревании с обратным холодильником или перемешивании смесей, чувствительных к кислороду или влаге), требуется *затвор* позволяющий предотвратить попадание

растворителя в атмосферу и воздуха внутрь установки. Самый простой затвор может быть изготовлен из керна, снабженного отрезком резинового шланга, который образует уплотнение вокруг вала мешалки. Точка контакта между мешалкой и гибкой трубкой необходимо смазать небольшим количеством силиконовой смазки. Правильно подготовленное уплотнение такого типа позволяет производить перемешивание под вакуумом водоструйного насоса (20 мм рт. ст.). Также используют гидростатические затворы, которые обеспечивают хорошую герметичность, но их нельзя использовать в системах с вакуумом или повышенным давлением. В качестве затворной жидкости удобнее всего использовать глицерин или силиконовое масло. Двигатель и вал *должны* быть тщательно выровнены, чтобы избежать износа стеклянных поверхностей вала и направляющей втулки или затвора, и чтобы свести к минимуму вибрацию устройства, которая может привести к поломке.

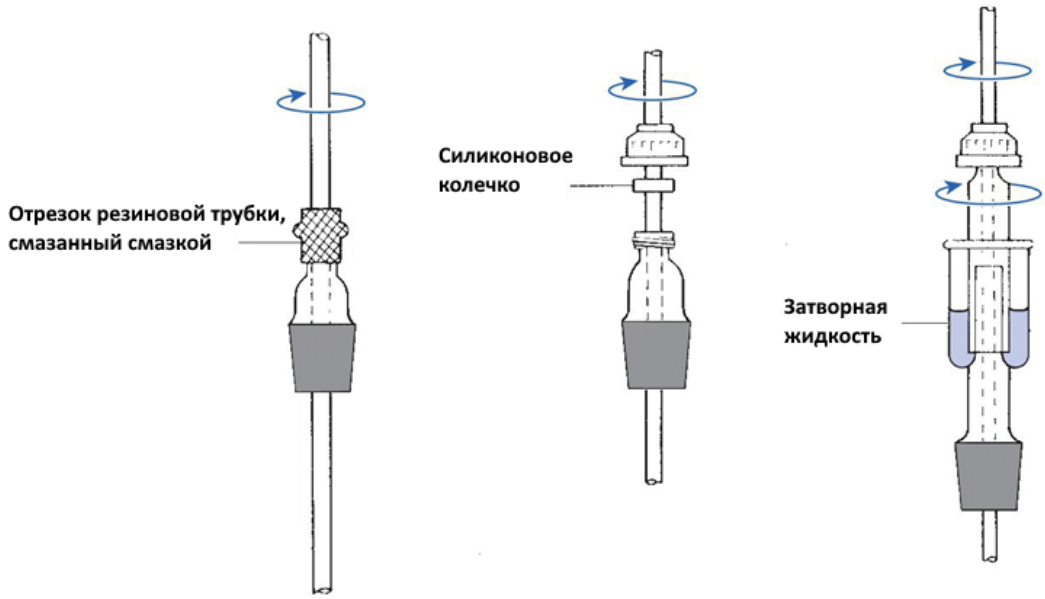


Рис. 56. Устройство затворов

2.9. Работы при пониженном давлении

При работе в лаборатории часто возникает потребность в создании внутри установки пониженного давления – вакуума. В технике выделяют следующие виды вакуума: обычный — до 5 мм рт. ст., средний—до 10^{-3} мм рт. ст., глубокий — меньше 10^{-3} мм рт. ст.

Вакуум достигается при помощи вакуум-насосов, и для достижения того или иного вакуума применяются соответствующие насосы, отличающиеся по конструкции или по принципу действия.

Наиболее частыми операциями, требующими использования пониженного давления в лаборатории органической химии, являются фильтрование и перегонка при пониженном давлении. Для создания вакуума используются водоструйные (10-20 мм рт. ст.), мембранные насосы (0.1-1.0

мм рт.ст), роторные масляные насосы (0.01- 1.0 мм рт.ст), паровые диффузионные насосы (до 10^{-6} мм рт ст) и другие.

Рис. 57. Стеклянный и пластмассовый водоструйные насосы

Водоструйные насосы изготавливаются из стекла, металла или пластика и работают на основе эффекта Вентури, при котором давление в быстро движущейся среде ниже, чем в неподвижной. Насос сконструирован таким образом, что вода, проходящая через него, создает область низкого давления и увлекает за собой воздух. Теоретический максимальный вакуум, достижимый с помощью такого устройства, равен давлению насыщенного пара воды, проходящей через него, и, следовательно, зависит от температуры воды. На практике рабочее давление обычно *примерно* на 5-10 мм рт. ст. выше минимального из-за утечек и обычно составляет порядка 30 мм рт. ст. Основным недостатком водоструйного насоса является то, что создаваемое давление зависит от скорости, с которой вода проходит через него, которая напрямую зависит от давления воды. В загруженной учебной лаборатории давление, создаваемое насосами по всей лаборатории, может изменяться с течением времени по мере изменения давления воды и может приводить к выбросам при перегонках при резком понижении давлении или засасыванию воды в установку при повышении. Для избегания таких ситуаций следует устанавливать ловушку между насосом и установкой, которая представляет собой колбу Бунзена, в которую вставлены через пробку две трубки: отвод колбы соединяется с установкой, одна из трубок с водоструйным насосом, а на другую надевается кусочек резинового шланга с зажимом, ослабляя который можно удобно впускать воздух внутрь прибора.

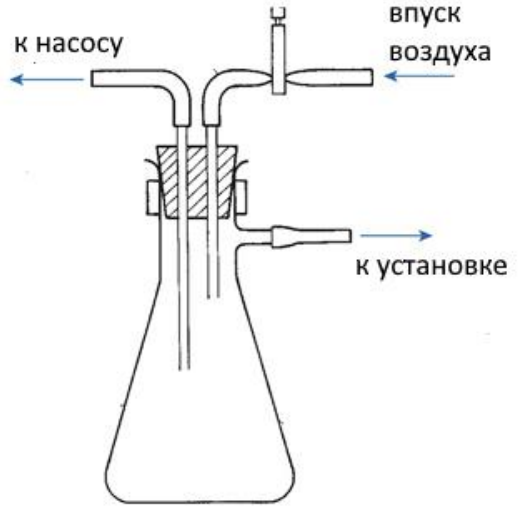


Рис. 58. Устройство ловушки

Мембранные насосы работают за счет колебаний резиновой, термопластичной или фторопластовой мембраны в ограниченном объеме рабочей камеры насоса, за счет чего создается попеременное пониженное давление на входе в камеру и повышенное на выходе. Мембранные насосы часто подключаются к роторным испарителям вместо водоструйных насосов и обеспечивают непрерывный вакуум 50 до 0.5 мм рт. ст., в зависимости от модели. Важным преимуществом использования мембранного насоса вместо водоструйного насоса является возможность установки остаточного давления. При использовании мембранного насоса важно, чтобы между насосом и оборудованием, в котором создается пониженное давление, была подключена ловушка, предотвращающая попадание растворителя внутрь насоса, что может привести к его поломке.

Рис. 59. Мембранный насос

При перегонке высококипящих веществ при пониженном давлении требуется создание высокого вакуума. В таких случаях часто используется *роторный масляный насос*. При использовании масляных насосов необходимо устанавливать фильтр или ловушку, охлаждаемую сухим льдом

или жидким азотом, между насосом и установкой, чтобы пары веществ не попадали внутрь насоса и не загрязняли масло.

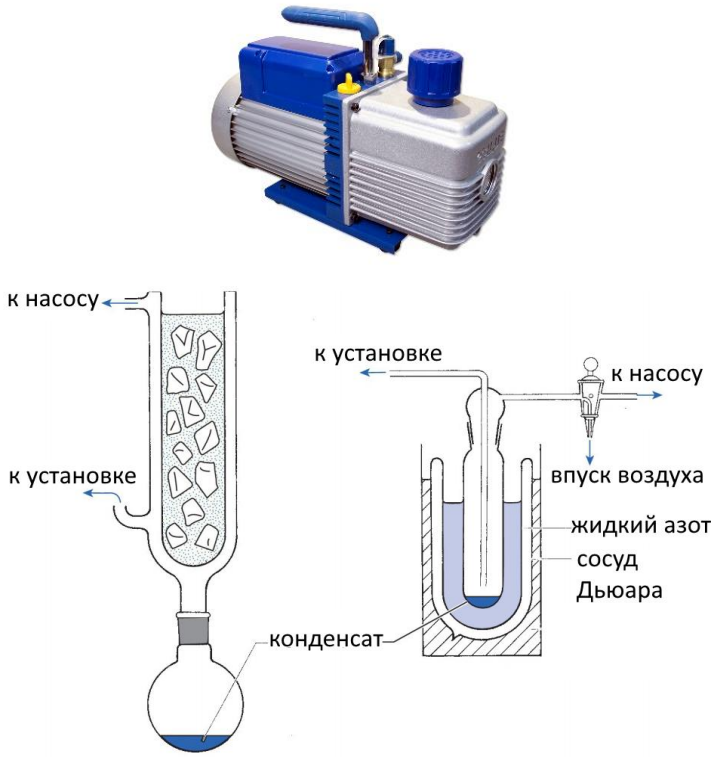


Рис. 60. Масляный насос и ловушки для конденсации паров

Не допускается продолжительная работа насоса при атмосферном давлении, в особенности с подключенной снаряженной ловушкой. Непрерывное пропускание воздуха через насос может привести попаданию водяных паров и пыли в масло, что приведет к уменьшению вакуума или поломке насоса. Длительное пропускание воздуха через ловушку, охлаждаемую жидким азотом, может привести к конденсации жидкого кислорода внутри ловушки, который с органическими веществами дает взрывоопасные смеси!

Роторный испаритель предназначен для быстрого удаления больших количеств летучих растворителей из растворов при пониженном давлении. Роторные испарители находят наибольшее применение для удаления растворителей после экстракции и хроматографии, используемых при выделении и очистке продуктов реакции. Удобство роторного испарителя заключается в том, что сочетание пониженного давления внутри прибора в сочетании с вращением колбы с раствором позволяет значительно повысить скорость испарения из-за понижения температуры кипения и увеличения площади испарения.

Перед использованием роторного испарителя необходимо убедиться, что в приемной колбе нет растворителя и что вода проходит через холодильник с медленной, но постоянной скоростью. Далее нужно включить

вакуумный насос и прикрепить испарительную колбу шлифу испарителя. Далее, слегка поддерживая колбу рукой, нужно закрыть кран впуска воздуха и начать медленное вращение испарительной колбы. После того, как в роторном испарителе понизится давление, можно безопасно убрать руку и отрегулировать скорость вращения, чтобы растворитель образовал пленку на внутренней стенке колбы, но не разбрызгивался. При резком вскипании смеси с образование большого количества пены следует *временно* открыть кран впуска воздуха, чтобы обеспечить его поступление, а затем снова закрыть кран. Как только испарение растворителя стабилизируется, испарительную колбу можно поместить в водяную баню. Однако, следует быть готовым немедленно вынуть колбу, если возникнут какие-либо признаки слишком интенсивного кипения. Большинство распространенных растворителей, таких как диэтиловый эфир или легкий петролейный эфир или хлористый метилен, имеют температуру кипения значительно ниже комнатной температуры при пониженном давлении, поэтому при их упаривании на роторном испарителе следует проявлять большую осторожность. С летучими растворителями рекомендуется вначале поместить колбу в холодную водяную баню, а затем медленно ее нагревать по мере испарения растворителя. Последние следы растворителя трудно удалить из колбы, поэтому необходимо оставлять колбу на роторном испарителе в течение как минимум 5 минут после окончания заметной конденсации растворителя в холодильнике. Когда весь растворитель будет удален из испарительной колбы, нужно поднять ее из водяной бани и остановить вращение. Далее открывают кран впуска воздуха, **поддерживая колбу рукой**, снимают колбу и выключают насос и воду в холодильнике. Содержимое колбы-приемника выливают в контейнер, предназначенный для загрязненных растворителей (**не в раковину!**). После работы необходимо убедиться, чтобы не осталось частиц, прилипших к внутренней части шлифа, так как это не только снизит выход, но и загрязнит вещество следующего пользователя роторного испарителя.

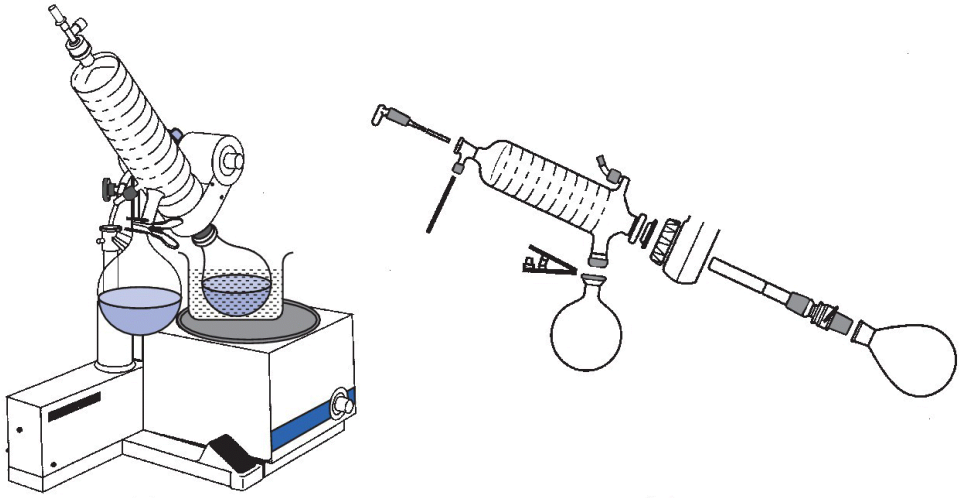


Рис. 61. Роторный испаритель

3. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ

3.1. Фильтрование

В органической химии мало экспериментов, в которых не используется хотя бы одна стадия фильтрования (фильтрации). ***Фильтрование*** суспензии для удаления нерастворимых твердых веществ является фундаментальным методом препаративной химии и достигается путем пропускания жидкости через пористый барьер (фильтр), такой как фильтровальная бумага или толченое спеченное стекло, при этом твердое вещество остается на фильтре. Во многих случаях одной силы тяжести достаточно, чтобы жидкость прошла через фильтр – ***гравитационное фильтрование***. Однако многие органические твердые вещества являются объемными и медленно фильтруются только под действием силы тяжести. В этих случаях процесс значительно ускоряется за счет применения ***вакуумного фильтрования***, при котором к фильтрующей колбе (которая должна быть толстостенной) прикладывается частичный вакуум, а в фильтрующей воронке давление воздуха на поверхность жидкости проталкивает его через фильтр.

Выбор метода фильтрования зависит от того, чего вы пытаетесь достичь, но в целом применяется следующее правило: *если после фильтрования для дальнейшей работы вам нужна жидкость (фильтрат), используйте гравитационную фильтрацию. Если вам нужен твердый материал, то используйте вакуумное фильтрование.* Гравитационное фильтрование представляет собой простой метод, требующий только фильтрующей воронки, куска фильтровальной бумаги и сосуда, обычно конической колбы (Эрленмейера), для сбора фильтрата (рис. 62). Стеклянные воронки доступны в нескольких размерах и могут иметь или не иметь стебель (ножку); бесстебельные воронки особенно удобны для горячего фильтрования. Всегда используйте фильтровальную бумагу правильного размера; после изготовления складчатый фильтр должен находиться ниже края стеклянной воронки. В качестве приблизительного ориентира используйте фильтровальную бумагу диаметром примерно на 1 см меньше, чем удвоенный диаметр воронки. Например, для воронки диаметром 6 см используйте фильтровальную бумагу диаметром 11 см. Целью складывания или гофрирования фильтровальной бумаги является ускорение фильтрации за счет уменьшения площади контакта между бумагой и воронкой. Каждый разрабатывает свой собственный способ складывания фильтра, но один из способов показан на рис. 62. Начните с того, что сложите бумагу пополам, затем еще раз пополам, а затем каждую четвертинку согните еще на четыре части, чередуя сгибы в противоположных направлениях. Сверните бумагу в полукруг и сложите ее веером, следя за тем, чтобы каждый сгиб был в

направлении, противоположном предыдущему. Раздвиньте стороны и поместите бумагу в воронку. Всегда поддерживайте стеклянную посуду и подпирайте воронку с фильтром металлическим кольцом или зажимом (рис. 62), так как без дополнительной поддержки вся сборка может легко опрокинуться. Затем раствор для фильтрации просто выливают в конус из фильтровальной бумаги и собирают фильтрат.

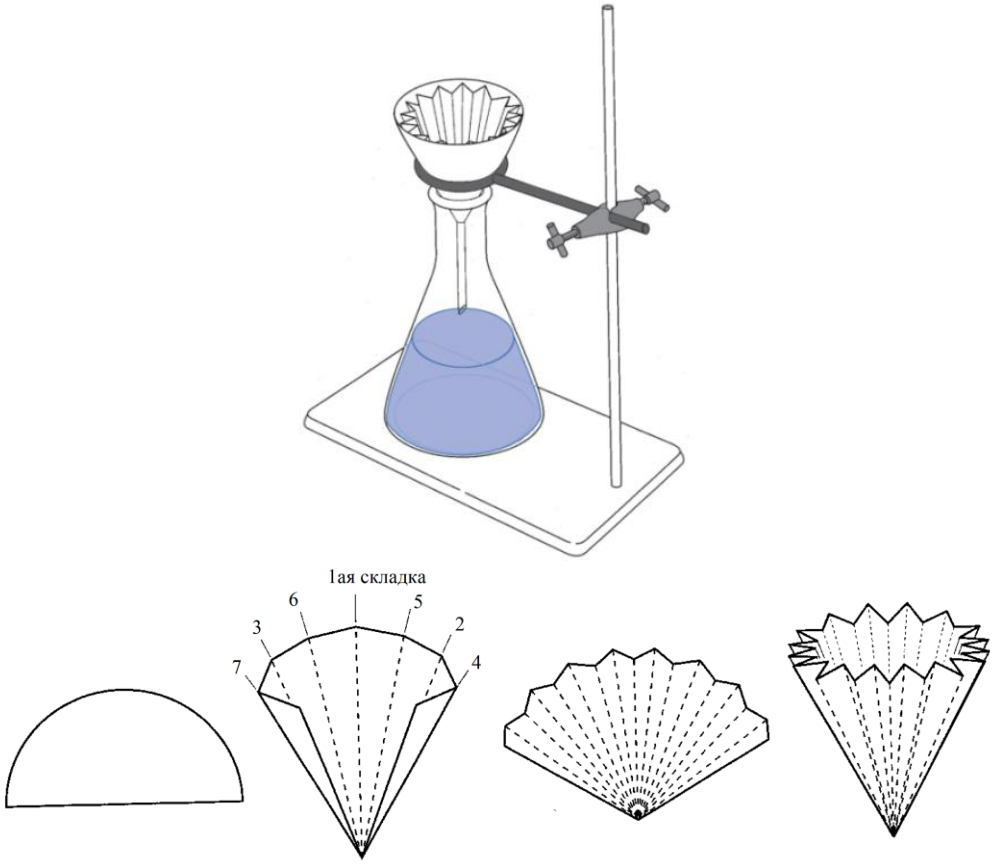


Рис. 62. Схема складывания фильтровальной бумаги и установка для гравитационного фильтрования

Полезным вариантом гравитационного фильтрования является ***горячее фильтрование***. Это особенно важно при проведении кристаллизации (см. раздел 3.4). Когда материал растворяется в подходящем горячем растворителе, его необходимо отфильтровать для удаления нерастворимых примесей. Фильтрование необходимо проводить, пока раствор горячий, до кристаллизации материала из охлаждающего раствора, и ее необходимо проводить под действием силы тяжести. Попытка вакуумного фильтрования горячих растворов приведет к кипению горячего фильтрата при пониженном давлении и возможной потере материала из-за вспенивания. Целью горячего фильтрование является завершение операции до того, как материал начнет кристаллизоваться. По этой причине всегда используйте воронку без стебля,

чтобы предотвратить кристаллизацию в внутри него и, как следствие, засорение фильтра. Часто бывает полезно предварительно нагреть воронку со стеклянным фильтром перед началом фильтрования и поддерживать большую часть фильтруемого раствора горячим, заливая его в фильтр небольшими порциями за один раз. При заливке горячих растворов всегда используйте соответствующую защиту рук; наденьте термостойкие перчатки или держите горячую колбу в полотенце. На рис. 63 показан полезный метод, который значительно облегчает фильтрование горячих растворов за счет поддержания температуры воронки. Перед началом фильтрования добавьте несколько миллилитров того же растворителя в колбу Эрленмейера и затем осторожно нагрейте колбу на плитке или водяной бане (если растворитель легко воспламеняется). Дайте растворителю слегка закипеть. Горячий пар поддерживает температуру воронки и предотвращает кристаллизацию в фильтре. Этот метод обязательно приводит к образованию паров растворителя, которые, конечно, могут быть легковоспламеняющимися или токсичными. В этом случае используйте вытяжной шкаф.

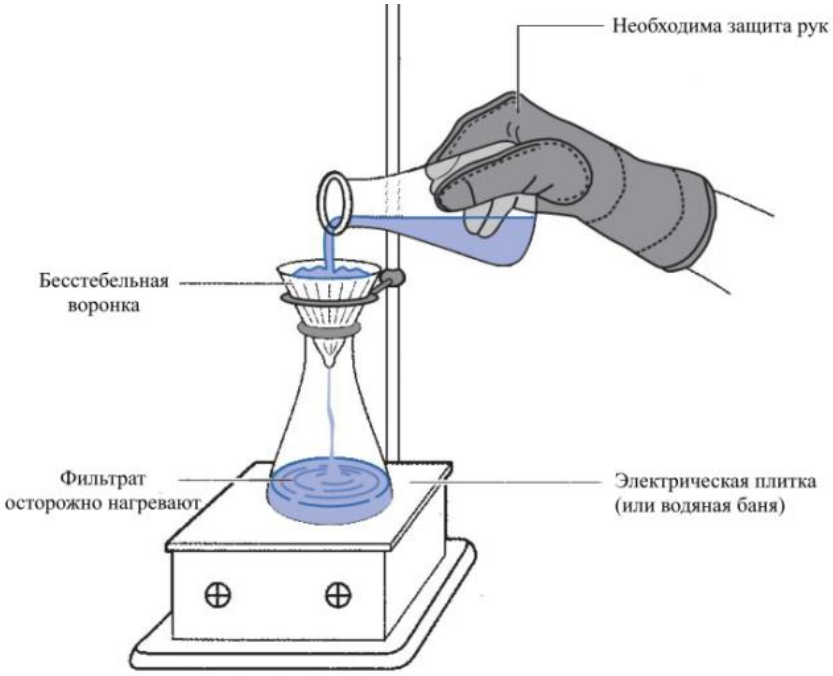


Рис. 63. Установка для горячего фильтрования

Вакуумное фильтрование представляет собой метод сбора кристаллических твердых веществ из растворителей после перекристаллизации или осаждения. Типичный аппарат показан на рис. 64. Используется либо воронка Бюхнера (а), либо воронка Хирша (б) меньшего размера, причем последняя лучше подходит для выделения твердых веществ в количестве от 100 до 500 мг. Воронка Бюхнера (3) крепится к колбе Бунзена (2) для вакуумного фильтрования с помощью неопренового адаптера или

резиновой пробки. Боковая часть колбы соединяется с водоструйным (или мембранным) насосом (1) через ловушку (4) с помощью толстостенной резиновой трубки (вакуумного шланга). Ловушка (4) предотвращает попадание воды из насоса в колбу с фильтратом в случае потери давления воды. В случае внезапного подпора следует немедленно сбросить вакуум, чтобы ловушка не полностью заполнилась водой. Допускается подключение водоструйного насоса напрямую к колбе Бунзена в случае, если насос снабжен обратным клапаном, предотвращающим попадание воды в колбу с маточником. Колбу следует очистить перед фильтрованием, так как может возникнуть необходимость в сохранении фильтрата.

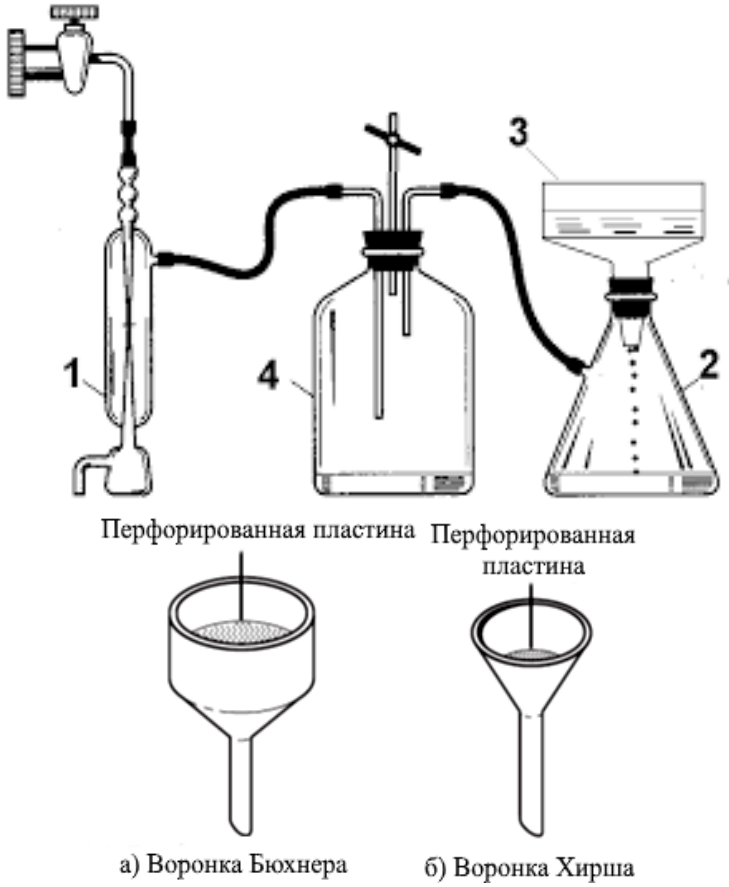


Рис. 64. Установка для вакуумного фильтрования и виды воронок:
1 - Водоструйный насос; 2 - колба Бунзена; 3 - воронка Бюхнера; 4 – ловушка

Процедура фильтрования: в воронку помещается кусок фильтровальной бумаги, который ровно лежит на пластине воронки и закрывает все маленькие отверстия в воронке. Он не должен выступать за края воронки. В системе создают вакуум, а фильтровальную бумагу «смачивают» небольшим количеством чистого растворителя для образования уплотнения с воронкой, чтобы кристаллы не проходили по краям фильтровальной бумаги и через отверстия в фильтре. Колбу, содержащую кристаллы, взбалтывают, чтобы

суспендировать кристаллы в растворителе, и раствор, содержащий кристаллы, медленно выливают в воронку. Для облегчения переноса можно использовать палочку для перемешивания или шпатель. Оставшиеся кристаллы можно перенести на воронку, промыв их из колбы частью фильтрата, который называется ***маточным раствором***. Когда весь раствор пройдет через фильтр, вакуум медленно сбрасывают, открывая запорный кран на ловушке или отсоединив вакуумную линию от колбы. Кристаллы промывают для удаления маточного раствора, содержащего примеси, путем добавления небольшого количества холодного чистого растворителя в воронку (чтобы только покрыть кристаллы). Не позволяйте фильтровальной бумаге всплывать над поверхностью воронки, так как часть кристаллов может быть потеряна через отверстия в воронке. Затем повторно применяют вакуум для удаления промывочного растворителя, и кристаллы отжимают с помощью чистого шпателя или пробки, продолжая создавать вакуум на воронке. Большую часть растворителя можно испарить из кристаллов, если в течение нескольких минут вакуум прогонит воздух через кристаллы в воронке. Чистым шпателем осторожно соскребают кристаллы с фильтровальной бумаги, а затем переносят их на чистое часовое стекло или чашку Петри (рис. 65).

Рис. 65. Перенос кристаллов с фильтровальной бумаги на часовое стекло

Будьте осторожны и не соскребайте фильтровальную бумагу слишком сильно, так как оторванные кусочки фильтровальной бумаги или бумажные ворсинки могут загрязнить ваш продукт. Кристаллы можно полностью высушить, дав им высохнуть на воздухе в течение нескольких часов или оставив их свободно рассредоточенными на фильтровальной бумаге (поместить на дополнительный лист бумаги) в шкафчике до следующего занятия. Процесс сушки можно ускорить, поместив кристаллы в печь, но температура в печи должна быть не менее чем на 20–30°C ниже температуры плавления кристаллов. Вакуумный эксикатор также может использоваться для ускорения процесса сушки. Вакуумный эксикатор должен быть либо

обмотан изоляционной или клейкой лентой, либо помещен в металлическую клетку для защиты в случае взрыва эксикатора.

Вакуумная фильтрация также может быть использована для удаления нежелательных твердых частиц из раствора. Если твердое вещество является мелкодисперсным или коллоидным, для обеспечения полного удаления твердого вещества могут использоваться воронки (или фильтры) Шотта (рис. 66). Также эти воронки незаменимы, когда нужно фильтровать кислоты, соли, щелочи и другие агрессивные вещества, способные растворить или испортить фильтры другого типа. Фильтр Шотта собой емкость цилиндрической или конической формы, от дна которой вниз отходит довольно длинная и узкая сливная трубка. Иногда емкость, сливная трубка или оба этих элемента снабжаются шлифом. Встречаются воронки с отводом на сливной трубке, для подсоединения воронки к вакууму или водоструйному насосу. Внутри воронки, в нижней ее части, впаян стеклянный фильтр-пластина. Пористость фильтра – ключевая характеристика этого фильтровального изделия. Всего классов пористости семь по ISO: от S0 — с самыми крупными порами (250–500 мкм), до S5 — с самыми мелкими (1–1.5 мкм). В Российском ГОСТ 25336-82 пористость обозначается словом ПОР и числом, указывающим максимальный размер пор в фильтре. Например, ПОР 100 значит, что самые большие отверстия в фильтре имеют диаметр 100 мкм.

Рис. 66. Фильтр Шотта

Когда необходимо разделить смесь твердой и жидкой фаз, иногда можно слить жидкость, оставив твердое вещество. Этот процесс называется ***декантацией*** и является простейшим методом разделения. К сожалению, есть много смесей, которые плохо декантируются. Однако примером смеси, которая хорошо декантируется, является использование безводного сульфата натрия (Na_2SO_4) для сушки органического раствора. Сульфат натрия часто прилипает к стеклянной посуде (рис. 67, А), что позволяет слить жидкость. Если жидкость нужно налить в небольшой сосуд, можно использовать воронку (Б) или налить жидкость на стеклянную палочку, чтобы направить поток (В).

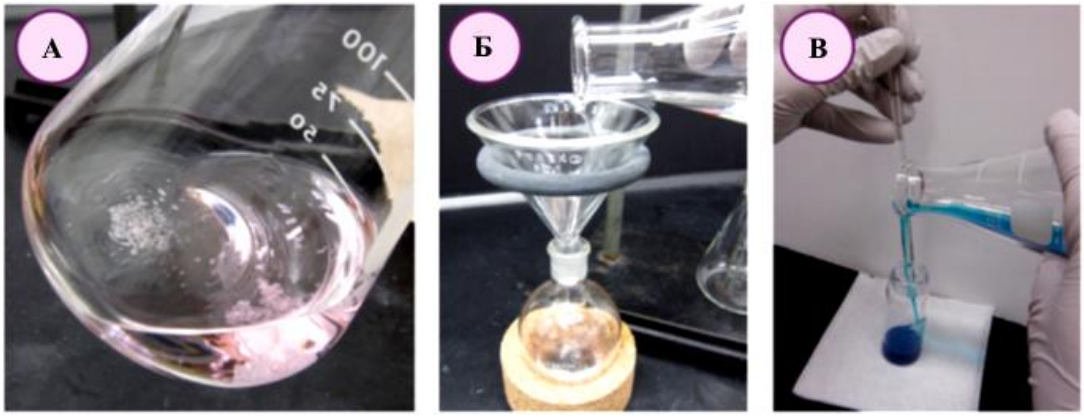


Рис. 67. Разделение твердой и жидкой фаз декантацией

3.2. Экстракция

Стандартный метод выделения и очистки продукта химической реакции включает ***жидкостную экстракцию*** или просто ***экстракцию***. Этот процесс включает перенос растворенного вещества из одного растворителя в другой из-за его большей растворимости во втором. Два растворителя должны быть несмешиваемыми и образовывать два отдельных слоя, и обычно один слой является водным, а другой представляет собой органический растворитель – ***экстрагент***, способный к переносу целевого соединения из водной фазы (например диэтиловый эфир, гексан, дихлорметан и др.).

Коэффициент распределения

Когда органическое соединение распределяется или разделяется между органическим растворителем и водой, отношение концентрации растворенного вещества в органическом растворителе C_1 к его концентрации в воде C_2 равно отношению его растворимости в двух растворителях. Распределение органического растворенного вещества, жидкого или твердого, может быть выражено уравнением:

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\text{г вещества на мл органического растворителя}}{\text{г вещества на мл воды}}$$

K определяется как коэффициент распределения или коэффициент разделения. Любое органическое соединение с коэффициентом распределения более 1.5 можно отделить от воды путем экстракции нерастворимым в воде органическим растворителем. Математическая обработка коэффициента распределения показывает, что ***серия экстракций с использованием небольших объемов растворителей более эффективна, чем однократная экстракция большим объемом.*** Объем растворителя

около трети объема водной фазы подходит для каждой экстракции. Если коэффициент распределения *K* растворенного вещества между водой и органическим растворителем велик, может быть достаточно однократной экстракции для извлечения соединения из воды в органический растворитель. Однако чаще всего коэффициент распределения меньше 10, что требует многократного извлечения. Как правило, при трех последовательных экстракциях из водного раствора извлекается более 95% вещества.

В зависимости от количества материала физическое разделение двух несмешивающихся фаз в лабораторных условиях осуществляется в делительных воронках. Делительные воронки бывают самых разных форм (рис. 68), от грушевидной до почти конической. Чем длиннее воронка, тем больше времени требуется для разделения двух жидких фаз после встряхивания. Делительные воронки могут быть снабжены либо стеклянным, либо тефлоновым краном, последний не требует смазки и поэтому предпочтительнее, поскольку разделяемые растворы не загрязняются смазкой крана. Делительные воронки чаще всего используются во время процедур обработки после завершения химической реакции. Например, они используются для экстракции целевого продукта из одной несмешивающейся жидкой фазы в другую и для «промывания» органических слоев для удаления нежелательных веществ, таких как кислоты или основания, из целевого органического соединения.

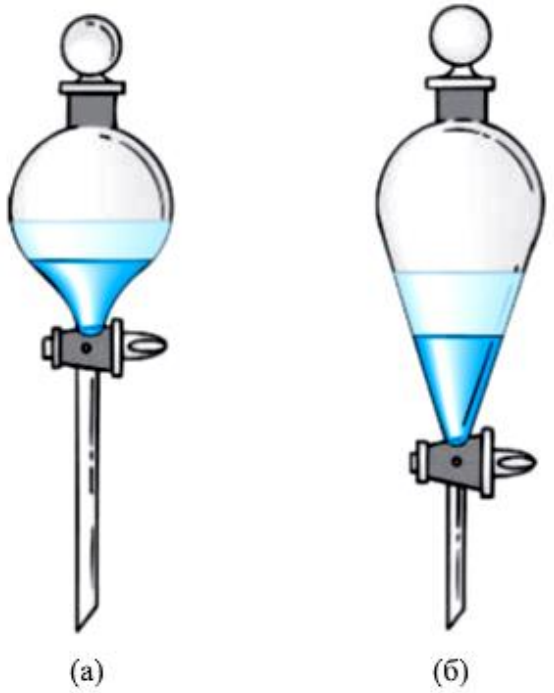


Рис. 68. Делительные воронки:
а) коническая; б) грушевидная

Существует ряд общих рекомендаций по использованию делительных воронок:

1. Заполнение делительных воронок. Запорный кран должен быть закрыт, а под воронку должен быть помещен чистый химический стакан, прежде чем в воронку будут добавлены какие-либо жидкости на случай, если запорный кран протекает или не полностью закрыт. Делительная воронка никогда не должна быть заполнена более чем на три четверти. Затем верхнее отверстие воронки закрывают притертой стеклянной, пластмассовой или резиновой пробкой (большинство делительных воронок в настоящее время снабжены стеклянной или пластиковой пробкой).

2. Делительную воронку нужно удерживать особым образом. Если пользователь правша, ограничитель следует приложить к основанию указательного пальца левой руки, а воронку захватить первыми двумя пальцами и большим пальцем. Затем большим пальцем и первыми двумя пальцами правой руки нужно обхватить запорный кран (рис. 69а). Удержание воронки таким образом позволяет плотно удерживать пробку и запорный кран во время встряхивания. Левше может быть проще использовать противоположную руку для каждой позиции.

3. Встряхивание делительных воронок. Делительную воронку и ее содержимое необходимо встряхнуть, чтобы как можно более плотно перемешать несмешивающиеся жидкости (рис. 69б). Процесс встряхивания увеличивает площадь поверхности контакта между несмешивающимися жидкостями, так что равновесное распределение растворенного вещества между двумя слоями будет достигнуто быстро; однако чрезмерно энергичное или продолжительное встряхивание может привести к образованию эмульсий. Воронку необходимо открывать каждые несколько секунд, чтобы избежать повышения давления внутри воронки. Выпуск воздуха осуществляется путем переворачивания воронки запорным краном вверх и в сторону от вас и ваших соседей (в вытяжной шкаф), и медленно открыть кран для сброса давления (рис. 69в). Если не сбросить давление, жидкость может быть выброшена, накрыв вас и ваших партнеров по лаборатории содержимым, также может вылететь пробка и при экстремальных обстоятельствах воронка может лопнуть. Сброс давления особенно важен при использовании летучих низкокипящих растворителей, таких как диэтиловый эфир или метиленхлорид; это также необходимо всякий раз, когда кислота нейтрализуется либо карбонатом натрия, либо бикарбонатом натрия, потому что образуется CO_2.

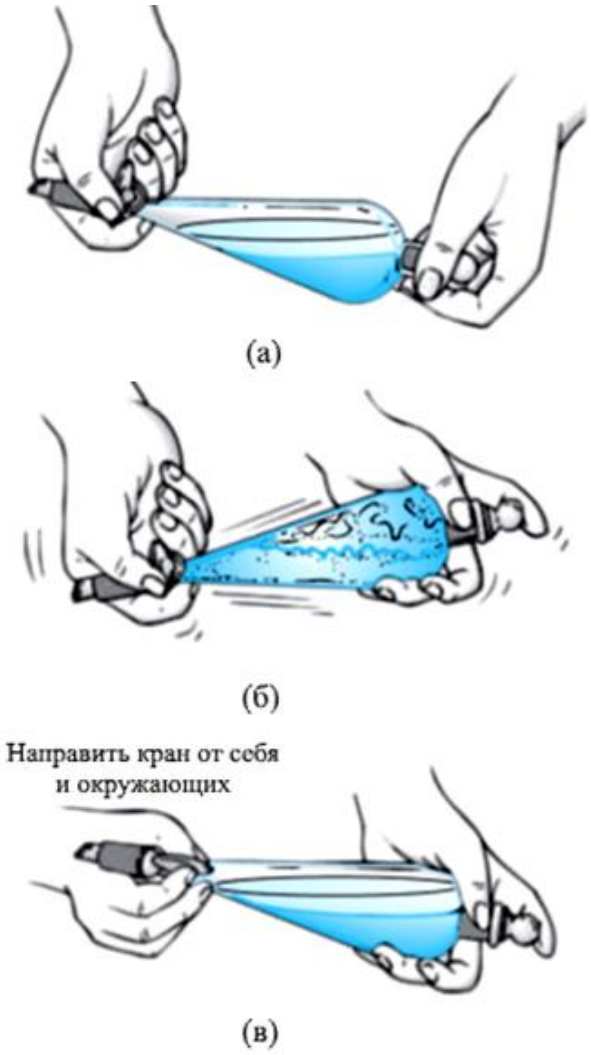


Рис. 69. а) Правильный метод удерживания делительной воронки; б) встряхивание воронки; в) сброс давления из воронки

По окончании встряхивания (обычно достаточно 1–2 мин при интенсивном встряхивании) воронку в последний раз продувают, устанавливают в металлическое кольцо (рис. 70а) и дают слоям разделиться. Чтобы избежать повреждения и растрескивания делительной воронки, кольцо должно быть покрыто отрезком резиновой трубки. Этого можно добиться, разрезав трубку по бокам и надев ее на кольцо. Для постоянной фиксации трубки можно использовать медную проволоку. Затем *нижний слой из делительной воронки осторожно сливают в колбу или стакан через нижний кран* (рис. 70б). *Верхний слой сливают через верхнее горло делительной воронки* (рис. 70в). При больших объемах воронки верхний слой лучше сливать через кран, во избежание повреждения и разрушения воронки. Если небольшое количество нерастворимого материала скапливается на границе

между слоями и затрудняет просмотр этой границы, лучше всего удалить эти твердые частицы вместе с нежелательным жидким слоем; при этой процедуре неизбежно теряется небольшое количество нужного слоя. Альтернативная процедура заключается в удалении твердых частиц с помощью гравитационного или вакуумного фильтрования перед разделением слоев.

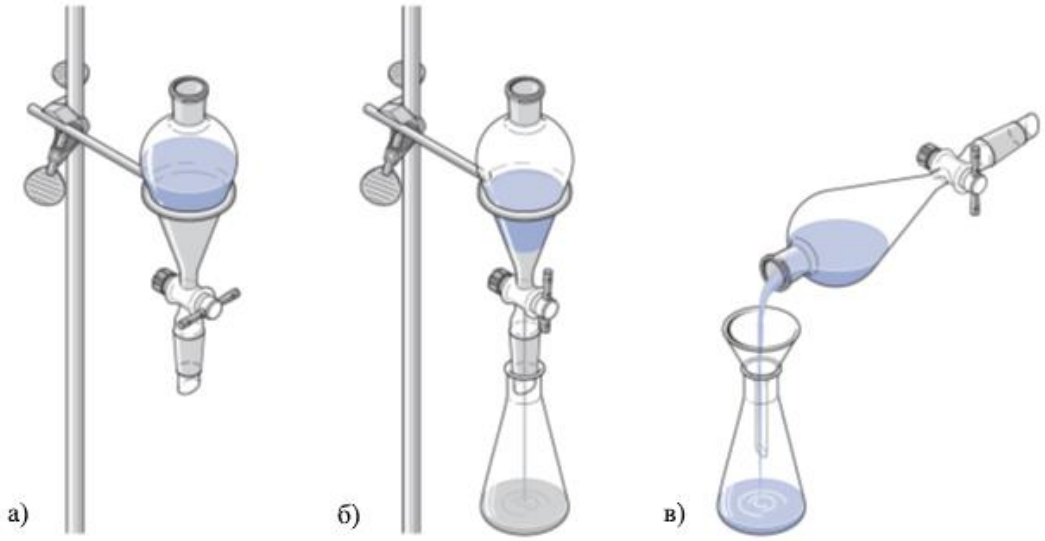


Рис.70. а) Установка делительной воронки в удерживающее кольцо; б) Сливание нижнего слоя через кран; в) сливание верхнего слоя через горло воронки

4. Идентификация слоя. Важно установить, какой из двух слоев делительной воронки является водным, а какой органическим. Поскольку слои должны разделяться так, чтобы более плотный растворитель находился внизу, знание плотности разделяемых жидкостей дает важный ключ к пониманию идентификации каждого слоя. Однако это правило не является надежным, поскольку высокая концентрация растворенного вещества в одном слое может изменить относительные плотности двух жидкостей на противоположные. Вы не должны путать два слоя в воронке, а затем отбрасывать слой, содержащий ваш продукт. Оба слоя всегда следует сохранять до тех пор, пока не останется сомнений в идентификации каждого и не будет выделен нужный продукт. Поскольку один из слоев обычно является водным, а другой органическим, существует простой и надежный метод идентификации двух слоев. Отберите пипеткой несколько капель верхнего слоя и добавьте эти капли примерно к 0.5 мл воды в пробирку. Если верхний слой водный, то эти капли смешиваются с водой в пробирке и растворятся, но если верхний слой органический, капли не растворятся.

5. Эмульсии. Иногда две несмешивающиеся жидкости не разделяются на два отдельных слоя после встряхивания, потому что может образоваться эмульсия, которая является результатом коллоидной смеси двух слоев. Если предыдущий опыт наводит вас на мысль, что может образоваться эмульсия,

не встряхивайте воронку слишком сильно; вместо этого аккуратно встряхните его, чтобы смешать слои. Столкновение с эмульсией во время эксперимента может быть чрезвычайно неприятно, потому что не существует безошибочных и удобных процедур для разрушения эмульсий. Эмульсия, оставленная в течение длительного периода времени, иногда расслаивается. Однако обычно целесообразнее попробовать одно или несколько из следующих средств:

а. Добавьте в воронку несколько миллилитров насыщенного водного раствора хлорида натрия, обычно называемого рассолом, и осторожно взболтайте содержимое. Этот метод называется ***высаливание***. При добавлении NaCl увеличивается ионная сила водного слоя, что помогает вытеснить органический материал в органический слой. Этот процесс можно повторить, но если он не сработает во второй раз, необходимо принять другие меры. При экстрагировании хорошо растворимых в воде соединений высаливание является необходимой мерой.

б. Отфильтруйте гетерогенную смесь методом вакуумной фильтрации и возвратите фильтрат в делительную воронку. Иногда образование эмульсий вызвано небольшим количеством липких органических материалов, удаление которых часто помогает решить проблему.

в. Добавьте в смесь небольшое количество водорастворимого детергента (поверхностно-активного вещества) и снова взболтайте смесь. Этот метод не так желателен, как первые два метода, особенно если желаемое соединение находится в водном слое, потому что моющее средство добавляет примеси, которые необходимо удалить позже.

д. Трудные эмульсии, которые, по-видимому, стабилизируются маленькими захваченными пузырьками воздуха, иногда встречаются при разработке реакций межфазного переноса. Если делительная воронка толстостенная, примените легкий вакуум водоструйным насосом для ускорения разделения фаз.

е. Если все эти процедуры не увенчались успехом, возможно, потребуется выбрать другой растворитель для экстракции.

Объемы растворителя слишком малы, чтобы использовать делительные воронки для экстракции, когда реакции проводятся на микроуровне. В этих случаях конические виалы можно использовать для объемов примерно до 4 мл, а центрифужные пробирки с завинчивающейся крышкой можно использовать для объемов примерно до 10 мл (рис. 71). После энергичного встряхивания виалы или пробирки необходимо осторожно ослабить крышку, чтобы сбросить давление. Далее необходимый слой можно отобрать с помощью лабораторной пипетки, автоматического дозатора или пипетки Пастера.

Рис. 71. Аппараты для экстракции микроколичеств:
а) коническая виала; б) центрифужная пробирка

Извлечение твердых веществ. Твердые вещества также можно экстрагировать органическими растворителями. Один очень простой способ сделать это — поместить твердое вещество в колбу Эрленмейера, покрыть твердое вещество органическим растворителем и некоторое время встряхивать колбу или настаивать (***метод мацерации***). Интересующее вас органическое соединение будет медленно вымываться из твердого вещества. Затем нежелательное твердое вещество можно удалить из органического раствора, содержащего ваше соединение, просто путем фильтрации. Однако это довольно неэффективный метод, хотя эффективность экстракции можно повысить за счет использования горячих растворителей (***метод дигерирования***) или проводить экстракцию под давлением. Гораздо более эффективным способом извлечения твердых веществ является использование *аппарата Сокслета* (рис. 72). В этом методе извлекаемое твердое вещество упаковывается в специальный «наперсток» из толстой фильтровальной бумаги. Наконечник помещают в аппарат, а весь экстрактор Сокслета помещают на хорошо поддерживаемую круглодонную колбу, содержащую органический растворитель. Сверху экстрактора Сокслета помещают обратный холодильник. Колбу нагревают чтобы растворитель закипел. Пары растворителя проходят вверх по наружной трубке большого диаметра аппарата, и сконденсированный растворитель стекает вниз через наперсток, содержащий твердое вещество. Материал экстрагируется из твердого вещества в горячий растворитель. Когда уровень раствора достигает верха сифонной трубки, раствор автоматически сифонируется через узкую трубку и возвращается в колбу, где накапливается извлеченный материал. Процесс эффективен, поскольку одна и та же порция растворителя многократно рециркулирует через твердое вещество. Если экстракция проводится в течение длительного периода времени, можно извлечь материалы, которые очень малорастворимы в органических растворителях. Этот метод часто используется для извлечения натуральных продуктов из биологических материалов, таких как измельченные листья или семена.

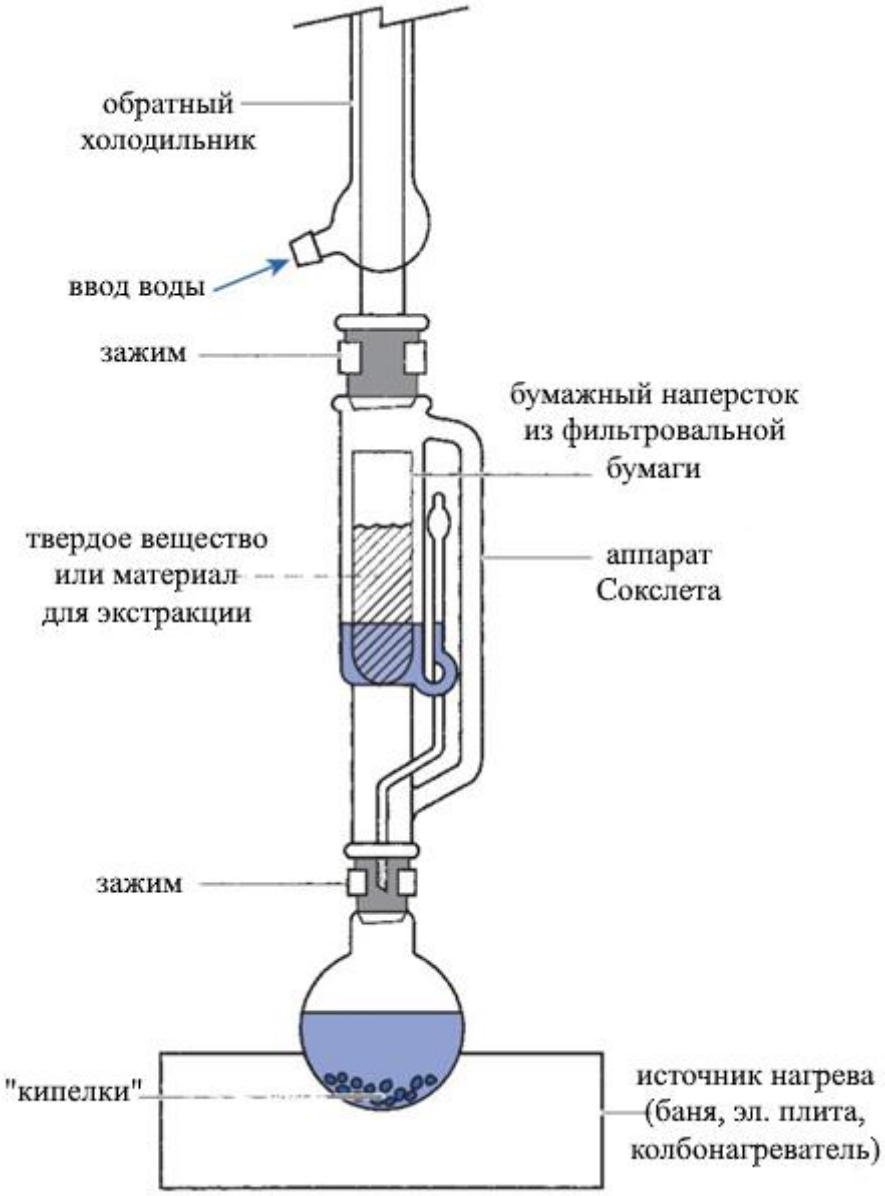


Рис. 72. Установка с аппаратом Сокслета для экстракции твердых веществ

Еще один вид непрерывной экстракции называется ***перколяцией*** – это непрерывная фильтрация, процеживание экстрагента сквозь слой сырья. Осуществляется в специальных емкостях (перколяторах), представляющих собой цилиндр с ложным дном и краном внизу. На сегодняшний день разработано большее количество методов экстракции: вихревая (турбоэкстракция), экстракция с использованием ультразвука (акустическая), электроимпульсный метод, центробежная экстракция, ремацерация и др. Более подробно с методами экстракции можно ознакомиться в учебно-методическом пособии [1].

3.3. Высушивание органических жидкостей и твердых веществ

Осушающие агенты (осушители). Высушивание реагента, растворителя или продукта — это задача, которая должна выполняться на каком-то этапе почти каждой реакции, проводимой в лаборатории органической химии. Большинство органических жидкостей перегоняют в конце процесса очистки, и любая остаточная влага, которая присутствует, может реагировать с соединением во время перегонки; вода также может подвергаться совместной или паровой перегонке с жидкостью и загрязнять дистиллят. Для удаления этих небольших следов влаги перед перегонкой применяют осушающие агенты, иногда называемые осушителями.

К осушителю предъявляются два общих требования: 1) ни он, ни продукт его гидролиза не должны вступать в химическую реакцию с высушиваемой органической жидкостью и 2) он должен полностью и легко удаляться из сухой жидкости. Осушитель также должен быть эффективным, чтобы вода удалялась за достаточно короткий период времени.

Осушители действуют одним из двух способов: (1) осушающий агент обратимо взаимодействует с водой в процессе адсорбции или абсорбции; (2) он необратимо реагирует с водой, выступая в роли кислоты или основания. В случае осушителей, функционирующих за счет обратимой гидратации, определенное количество воды остается в органической жидкости в равновесии с гидратированным осушителем. Чем меньше воды остается в равновесии, тем выше эффективность осушителя. Осушитель, образующий гидрат, должен быть полностью удален фильтрованием или декантацией перед перегонкой осушенной жидкости, так как многие гидраты разлагаются с потерей воды при температурах выше 30–40°C.

Осушители, которые удаляют воду в результате необратимой химической реакции, очень эффективны, но, как правило, они дороже других типов осушителей. С такими осушителями иногда труднее обращаться, и обычно они используются для удаления небольших количеств воды из реагентов или растворителей перед химической реакцией. Например, P_2O_5 удаляет воду, энергично реагируя с ней с образованием фосфорной кислоты. Влагопоглотители, такие как гидрид кальция и металлический натрий, также энергично реагируют с водой. Когда CaH_2 или Na используются в качестве осушителя, выделяется газообразный водород, и необходимо принять соответствующие меры предосторожности для удаления водорода и предотвращения накопления этого легковоспламеняющегося газа.

Из осушителей наиболее часто используются в лабораторном практикуме безводный хлорид кальция, сульфат натрия и сульфат магния. И сульфат натрия, и сульфат магния обладают высокой емкостью и поглощают большое количество воды, но сульфат магния более полно осушает раствор.

Хлористый кальций имеет низкую емкость, но является более эффективным осушителем, чем сульфат магния. Не используйте излишне большое количество осушителя при сушке жидкости, так как осушитель может адсорбировать или поглотить желаемый органический продукт вместе с водой. Значительными могут стать и механические потери при фильтрации или декантации высушенного раствора. Требуемое количество сушильного агента зависит от количества присутствующей воды, емкости сушильного агента и количества высушиваемой жидкости.

Некоторые широко используемые осушители и их свойства перечислены в приложении 4.

Высушивание органических растворов

Когда органический растворитель встряхивают с водой или водным раствором во время процедуры экстракции, он будет содержать некоторое количество растворенной воды. Количество воды зависит от органического растворителя. Из растворителей, обычно используемых для экстракции, диэтиловый эфир больше всего растворяет воду. Если эту воду не удалить до выпаривания органического растворителя, в продукте останется значительное количество воды, что может затруднить дальнейшую очистку. Поэтому необходимо высушить раствор с использованием подходящего осушителя, обычно безводного сульфата натрия или сульфата магния. Поместите органическую жидкость, которую необходимо высушить, в колбу Эрленмейера подходящего размера так, чтобы она была заполнена не более чем наполовину (рис. 73). Начните с добавления небольшого количества осушителя (можно на кончике шпателя) и взболтайте колбу. Завихрение увеличивает площадь поверхности контакта между твердой и жидкой фазами и обычно облегчает осушение. Если осушитель «слипся» или жидкость все еще кажется мутной после того, как твердое вещество осело на дно колбы, добавьте еще осушителя и снова взболтайте. Повторяйте этот процесс до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной, а часть осушителя будет свободно пересыпаться при перемешивании смеси. Количество осушителя, которое покрывает дно колбы, обычно должно быть достаточным. После завершения сушки осушитель удаляют либо фильтрованием, либо декантацией. Промойте осушитель один или два раза небольшим объемом органического растворителя и объедините промывной растворитель с основной частью.

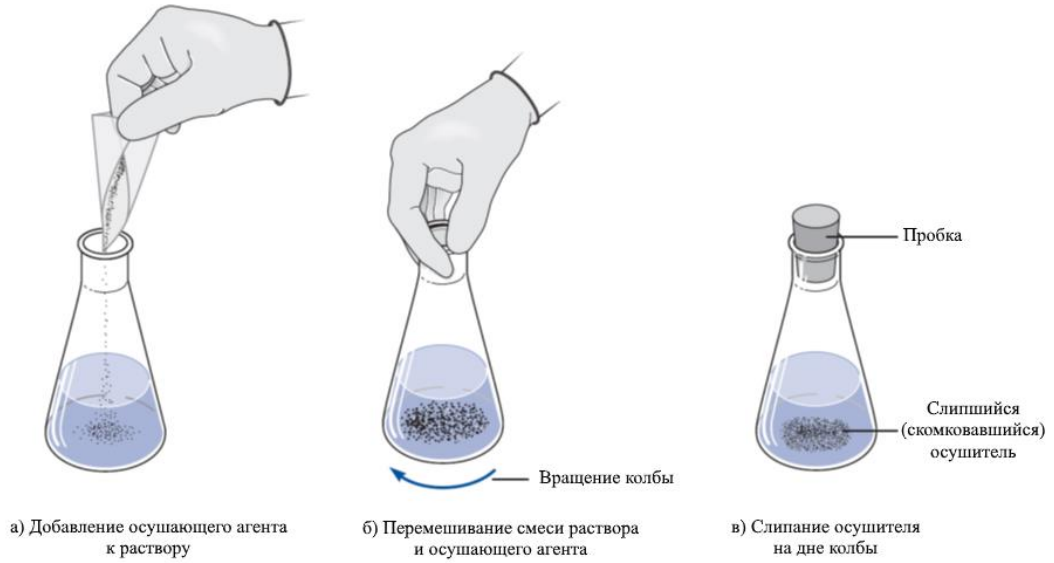


Рис. 73. Процедура осушения органических растворов

Осушение твердых веществ. Твердые органические соединения должны быть высушены, поскольку присутствие воды или органических растворителей повлияет на их вес, температуру плавления, количественный элементный анализ и спектры. Поскольку из некоторых реакций необходимо исключить источники протонов, перед проведением такой реакции также необходимо удалить из твердого вещества все следы влаги или протонных растворителей. Твердое вещество, перекристаллизованное из летучего органического растворителя, обычно можно удовлетворительно высушить, дав ему высохнуть на воздухе при комнатной температуре, при условии, что оно не гигроскопично и, таким образом, не поглощает влагу из воздуха. После того, как твердое вещество собрано на воронке Бюхнера или Хирша путем вакуумной фильтрации, его сначала отжимают чистым шпателем или пробкой, в то время как воздух вытягивается через воронку и вещество. Затем твердое вещество распределяют на куске фильтровальной бумаги, которая абсорбирует избыток растворителя, или на чистом часовом стекле и оставляют на ночь или дольше при комнатной температуре.

Процесс сушки протекает со скоростью, зависящей от формы связи влаги с веществом (материалом) и механизма перемещения в нем влаги. Кинетика сушки характеризуется изменением во времени (τ) средней влажности материала, отнесенной к количеству абсолютно сухого материала (W, %). Данная зависимость изображается кривой сушки (рис. 74), которую строят по опытным данным. В общем случае кривая сушки состоит из нескольких участков, соответствующих различным периодам сушки. Как видно из рисунка 74, после очень небольшого промежутка времени, периода

прогрева материала, в течение которого влажность снижается незначительно (АВ), наступает период постоянной скорости сушки (1 период).

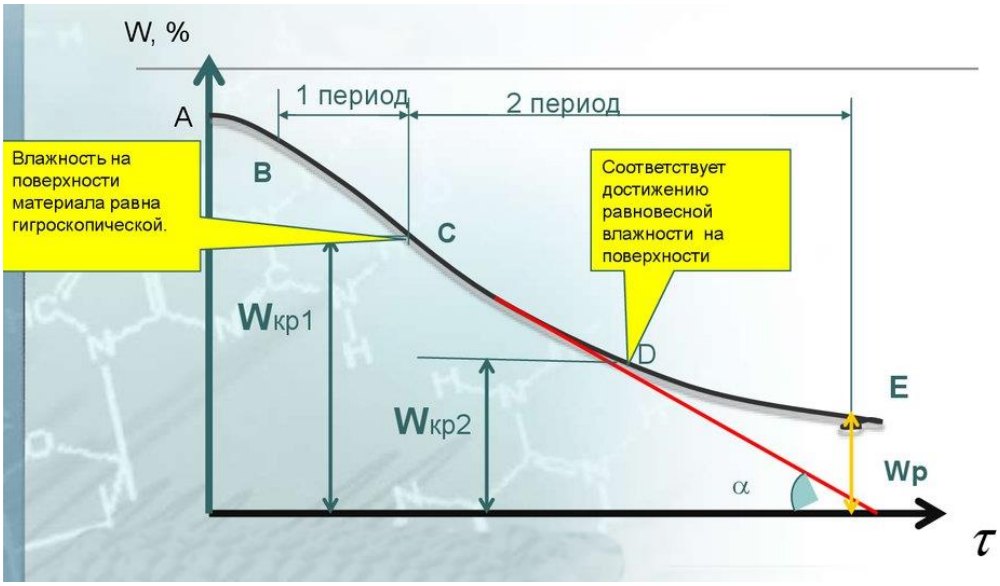


Рис. 74. Кривая сушки

При этом влажность материала интенсивно уменьшается по прямолинейному закону (ВС). Такое уменьшение влажности наблюдается до достижения первой критической влажности $W_{кр1}$, после чего начинается период падающей скорости сушки (2 период). В этом периоде уменьшение влажности материала выражается некоторой кривой (СЕ), которая в общем случае состоит из двух участков различной кривизны (CD и DE). Точка перегиба D соответствует второй критической влажности $W_{кр2}$. В конце второго периода сушки влажность материала асимптотически приближается к равновесной. Достижение равновесной влажности W_p означает полное прекращение дальнейшего испарения влаги из материала.

На практике высушивать вещества (материалы) необходимо до постоянной массы в разумных временных рамках. Нет никакого смысла высушивать вещества на протяжении недель или месяцев, поскольку полное высушивание будет достигаться при $\tau \rightarrow \infty$.

При исследовании процесса сушки имеют дело с физико-химической и физико-механической формами связи влаги с веществом или материалом. Количественно содержание влаги в веществе оценивается его ***влажностью***.

Различают ***относительную влажность***, т.е. массу влаги, содержащуюся в веществе, отнесенную к общей массе образца и ***абсолютную влажность***, показывающую, сколько влаги содержит образец по отношению к данному веществу в абсолютно сухом состоянии.

И относительная и абсолютная влажности выражаются в долях единицы или в процентах. При анализе процесса сушки удобнее пользоваться

абсолютной влажностью, т.к. количество абсолютно сухого вещества в образце при любых условиях остается постоянным. Также в процессе осушения твердых веществ необходимо учитывать ***точку росы*** воздуха.

Точка росы – температура воздуха, при которой содержащийся в нем пар достигает состояния насыщения и начинает конденсироваться.

Соответственно если точка росы будет выше, чем температура поверхности твердого вещества, то на поверхности будет иметь место конденсация влаги.

Воду иногда удаляют из твердого вещества путем растворения твердого вещества в подходящем органическом растворителе, таком как хлороформ или толуол, удаления воды путем азеотропной перегонки и последующего выделения твердого вещества путем удаления растворителя. Однако воду чаще всего удаляют из органических твердых веществ с помощью эксикаторов, содержащих осушители, такие как силикагель, пятиокись фосфора, хлорид кальция или сульфат кальция. Эксикатор можно использовать при атмосферном давлении или под вакуумом (рис. 75). Эксикаторы или плотно закупоренные бутылки, содержащие один из этих осушителей, также могут использоваться для хранения сухих твердых веществ, содержащихся в маленьких виалах.

Рис. 75. Вакуумный эксикатор

Если образец гигроскопичен или перекристаллизован из воды или высококипящего растворителя, его необходимо высушить в сушильном шкафу, работающем при температуре на 20–30°C ниже температуры плавления или разложения образца. Процесс сушки в печи может осуществляться при атмосферном давлении или под вакуумом. Чувствительные к воздуху твердые вещества должны быть высушены либо в инертной атмосфере, такой как азот или гелий, либо под вакуумом. Образцы, представляемые на количественный элементный анализ, обычно сушат до постоянного веса путем нагревания в вакууме.

Осушительные трубки. Часто бывает необходимо защитить реакционную смесь от влаги. Для этого существуют передовые методы, которые включают проведение реакции в инертной, сухой атмосфере азота или газообразного аргона, но самый простой и умеренно эффективный метод заключается в использовании осушительных трубок, содержащих осушающий агент, которые общепринято называть *хлоркальциевые трубки*. Два типа сушильных трубок показаны на рисунке 76. Прямая трубка и изогнутая трубка со шлифованным керном обычно встречаются в наборах стеклянной посуды для мини- и микромасштабных экспериментов соответственно. Сушильную трубку готовят, помещая в узкую часть кусок ваты и заполняя трубку гранулированным осушителем, таким как безводный хлорид кальция или сульфат кальция. На другой конец изогнутой сушильной трубки следует поместить кусок ваты, чтобы предотвратить выпадение осушителя. Ни осушитель, ни вату не следует набивать слишком плотно.

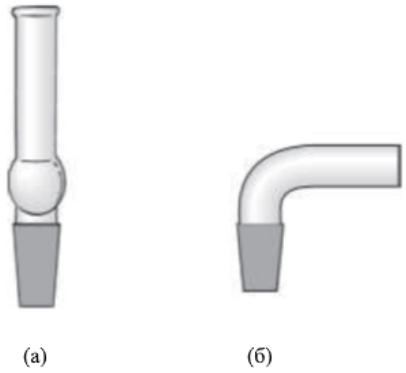


Рис. 76. Осушительные трубки:
а) прямая; б) изогнутая

3.4. Перекристаллизация

Перекристаллизация твердых веществ - один из наиболее распространенных методов, используемых для очистки твердых веществ, часто применяющийся как в лаборатории, так и на производстве. Процесс перекристаллизации включает растворение твердого вещества в подходящем растворителе при повышенной температуре и повторное формирование кристаллов при охлаждении, так что любые примеси остаются в растворе. Этот метод, который технически называется перекристаллизацией из раствора, но чаще называют просто ***перекристаллизацией***. Альтернативный подход включает плавление твердого вещества в отсутствие растворителя, а затем повторное формирование кристаллов, так что примеси остаются в расплаве. Этот метод не часто используется в органической лаборатории, потому что кристаллы часто образуются из вязкого масла, содержащего примеси, из которого трудно выделить желаемое чистое твердое вещество. Интересно, однако, отметить, что именно этот метод используется для получения монокристаллов кремния высокой чистоты, используемых в компьютерных чипах.

Почти все твердые вещества лучше растворяются в горячем, чем в холодном растворителе. Таким образом, если сначала растворить твердое вещество в горячем растворителе в количестве, недостаточном для его растворения в холодном состоянии, при охлаждении горячего раствора должны образоваться кристаллы. Степень осаждения твердого вещества зависит от разницы в его растворимости в конкретном растворителе при повышенной и пониженной температурах. Верхний предел определяется температурой кипения растворителя, тогда как нижний предел обычно диктуется экспериментальным удобством. Например, баня со льдом и водой часто используется для охлаждения раствора до 0 °C, тогда как бани со льдом и солью и сухим льдом и ацетоном обычно используются для охлаждения растворов до -20 °C и -78 °C соответственно. Твердое вещество должно извлекаться с большей эффективностью при этих температурах, при условии, что сам растворитель не замерзает.

Если примеси, присутствующие в исходной твердой смеси, растворились и остаются растворенными после охлаждения раствора, выделение образовавшихся кристаллов должно в идеале обеспечить получение чистого материала. В качестве альтернативы примеси могут вообще не растворяться в горячем растворе и могут быть удалены фильтрованием до того, как раствор будет охлажденный. Образующиеся впоследствии кристаллы должны быть чище исходной смеси.

Перекристаллизация из раствора включает следующие этапы:

1. Выбор подходящего растворителя.
2. Растворение очищаемого твердого вещества в минимальном объеме растворителя вблизи или при температуре его кипения.
3. Обесцвечивание активированным углем, при необходимости, для удаления окрашенных примесей и фильтрация горячего раствора для удаления нерастворимых примесей и угля с адсорбированными на нем примесями.
4. Образование кристаллического твердого вещества из раствора при его охлаждении.
5. Выделение очищенного твердого вещества фильтрованием (см. раздел 4.1).
6. Сушка (см. раздел 3.3).

Выбор растворителя, возможно, является наиболее важным этапом в процессе перекристаллизации, поскольку для получения продукта высокой чистоты и хорошего извлечения или выхода необходимо выбрать правильный растворитель. Следовательно, *растворитель должен удовлетворять определенным критериям для использования в перекристаллизации*:

(а) желаемое соединение должно быть достаточно растворимым в горячем растворителе, примерно 1 г/20 мл (1 мг/20 μл) является удовлетворительным, и нерастворимым или почти нерастворимым в холодном растворителе. Часто за референсную температуру для определения растворимости в «холодном» растворителе принимают комнатную температуру;

(б) и наоборот, примеси должны быть либо нерастворимы в растворителе при всех температурах, либо оставаться, по крайней мере, умеренно растворимыми в холодном растворителе. В противном случае желаемый продукт и примеси могут кристаллизоваться из раствора одновременно;

(в) температура кипения растворителя должна быть достаточно низкой, чтобы его можно было легко удалить с поверхности кристаллов при высушивании;

(г) температура кипения растворителя обычно должна быть ниже точки плавления очищаемого твердого вещества, чтобы продукт не выделялся из пересыщенного раствора в расплавленном виде;

(д) растворитель не должен вступать в химическую реакцию с очищаемым веществом.

Химическая литература является ценным источником информации о растворителях, которые можно использовать для перекристаллизации известных соединений. Тем не менее, даже если указан подходящий растворитель, вы все равно можете столкнуться с проблемами, поскольку ваше соединение может образовывать масло или вообще не осаждаться из раствора. В таких случаях использование «затравочного» кристалла, концентрирование раствора или охлаждение раствора на бане с ледяной водой может привести к успешной перекристаллизации. Если соединение не описано в литературе, необходимо прибегнуть к методам проб и ошибок, чтобы найти подходящий растворитель для перекристаллизации. Процессу выбора может помочь рассмотрение некоторых обобщений о характеристиках растворимости для классов веществ. Полярные соединения обычно растворимы в полярных растворителях и нерастворимы, например, в неполярных растворителях, тогда как неполярные соединения более растворимы в неполярных растворителях. Такие характеристики резюмируются поговоркой «подобное растворяется в подобном». Конечно, хотя маловероятно, что высокополярное соединение будет растворяться в горячем неполярном растворителе, оно может хорошо растворяться в холодном, очень полярном растворителе. В этом случае может подойти растворитель средней полярности. Растворители, обычно используемые при перекристаллизации, имеют широкий диапазон полярности, свойство, измеряемое диэлектрической проницаемостью (Ɛ), приведенной в таблице 8.

Таблица 8

Растворители, обычно применяемые для перекристаллизации

Растворитель	$T_{кип}$, °C	Диэлектрическая проницаемость	Растворимость в воде, г/100 г
Пентан	36	2.0	Нерастворим
Гексан	69	1.9	Нерастворим
Петролейный эфир	60-80	2.0	Нерастворим
Циклогексан	81	2.0	Малорастворим
Толуол	110	2.4	Малорастворим
Диэтиловый эфир	35	4.3	7.5
Этилацетат	77	6.0	9.0
Уксусная кислота	118	6.2	*
Дихлорметан	40	9.1	2.0
Изопропанол	82	18	*
Ацетон	56	21	*
Этанол	78	25	*
Метанол	65	34	*
Диметилформамид	154	38	*
Вода	100	80	-

* Неограниченно смешиваются с водой

Растворители с диэлектрической проницаемостью в диапазоне 2–3 считаются неполярными, растворители с константами выше 10 — полярными, а в диапазоне 3–10 имеют промежуточную полярность.

Иногда для удовлетворительной перекристаллизации растворенного вещества требуется смесь растворителей. Эта смесь включает только два растворителя; один из них растворяет вещество даже в холодном состоянии, а другой - нет.

Необходимо тщательно выбирать источник тепла для перекристаллизации. Многие растворители легко воспламеняются, и их нельзя нагревать с помощью открытого пламени; скорее следует использовать водяные, паровые и масляные бани или горячие плиты (см. раздел 2.6).

***Методика перекристаллизации*:**

Очищаемое твердое вещество взвешивают и помещают в колбу Эрленмейера (или одногорлую круглодонную колбу) соответствующего размера (рис. 77). Химический стакан не является подходящим сосудом для

перекристаллизации, поскольку он имеет относительно большую площадь поверхности, к которой может прилипать перекристаллизованный продукт, снижая эффективность извлечения. Некоторые кристаллы нечистого твердого вещества следует всегда оставлять, поскольку они могут понадобиться в качестве «затравок» для вызова кристаллизации. Колба должна быть оборудована магнитной мешалкой или содержать «кипелки».

Рис. 77. Перенос твердых веществ в колбу для перекристаллизации

В колбу добавляют несколько миллилитров растворителя (чтобы покрыть им твердое вещество), подсоединяют обратный холодильник (кристаллизацию небольших количеств из воды можно проводить без обратного холодильника) и смесь нагревают до равномерного кипения (рис. 78). К смеси небольшими порциями добавляют растворитель (через обратный холодильник) до полного растворения твердого вещества. Записывают объем израсходованного растворителя (разность объемов взятого до начала работы и оставшегося после работы растворителя). Важно возобновлять кипячение после каждого добавления, чтобы для растворения использовалось минимальное количество растворителя; использование чрезмерного количества растворителя снижает извлечение растворенного вещества. Если раствор прозрачен, не содержит взвешенных твердых частиц и слабо окрашен, то нагревание прекращают и оставляют его для кристаллизации. При необходимости проведения горячего фильтрования целесообразно добавить дополнительно 2–5 % растворителя для предотвращения преждевременной кристаллизации при этой операции.

Если добавление растворителя не приводит к растворению твердого вещества, вероятно, присутствуют нерастворимые примеси. Их можно также удалить горячим фильтрованием (см. раздел 3.1). Таким образом, чтобы избежать использования слишком большого количества растворителя и риска плохого извлечения очищенного растворенного вещества, вы должны

внимательно наблюдать за процессом растворения. Это особенно важно, когда только остается относительно небольшое количество твердого вещества, так как это может быть нерастворимый материал.

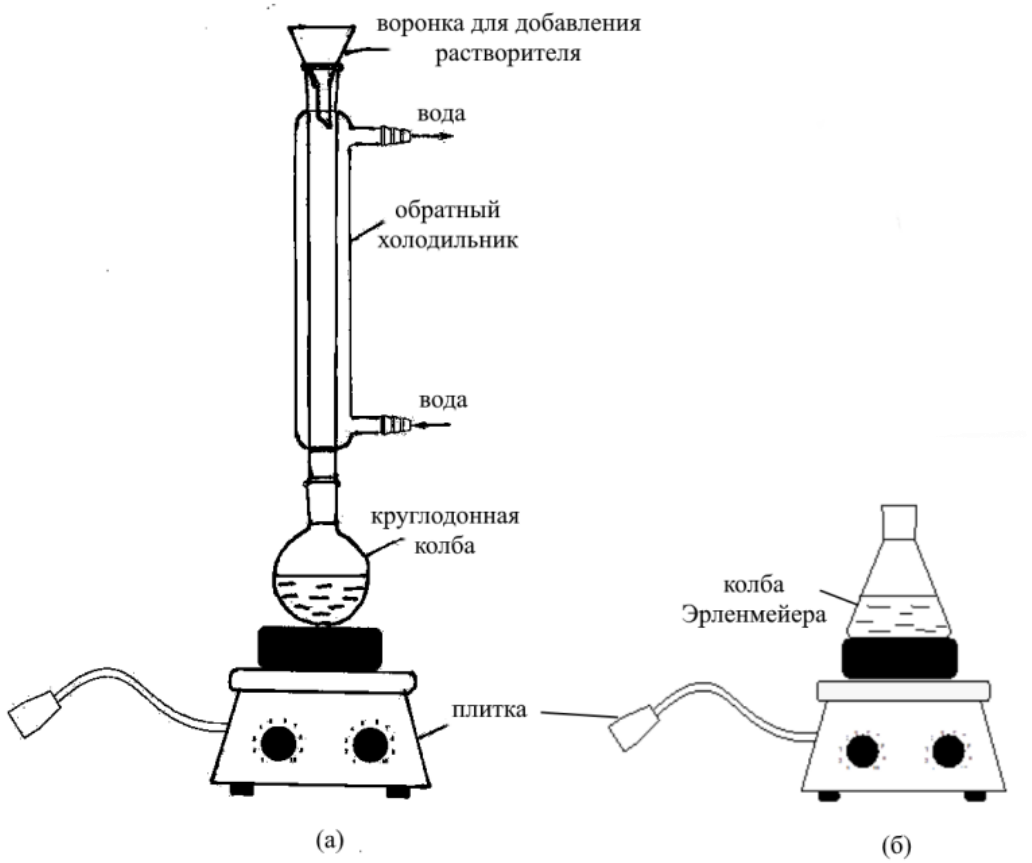


Рис. 78. Установки для перекристаллизации:
а) из органического растворителя, б) из воды

Отфильтрованный горячий раствор оставляют для медленного охлаждения. Чем медленнее охлаждается раствор, тем более крупные кристаллы получаются. Для образования однородных кристаллов по всему объему при кристаллизации больших количеств вещества охлаждение проводят медленно и при перемешивании. Далее выпавшие кристаллы отфильтровывают (см. раздел 3.1) на воронке Бюхнера, вставленной в колбу Бунзена, к отводу которой подсоединён шланг вакуумного насоса и высушивают (см. раздел 3.3). После высушивания взвешивают очищенный продукт, определяют выход очищенного вещества в граммах и в процентах от взятого для кристаллизации. Если отогнать часть маточного раствора после фильтрования кристаллов, то можно получить дополнительную порцию продукта.

Тот же общий подход, что и для растворения в одном растворителе, применяется при использовании смешанных растворителей. Однако есть два варианта осуществления растворения после выбора растворителей. В одном из них очищаемое твердое вещество сначала растворяют в минимальном объеме горячего растворителя, в котором оно растворимо; затем к кипящему раствору добавляют второй растворитель до тех пор, пока смесь не станет мутной. Помутнение указывает на начальное образование кристаллов, вызванное тем, что добавление второго растворителя приводит к смеси растворителей, в которой растворенное вещество менее растворимо. Наконец, по каплям добавляют еще первый растворитель до тех пор, пока раствор не станет прозрачным.

Следует отметить еще два аспекта этого варианта. Во-первых, перед добавлением второго растворителя раствор должен быть охлажден немного ниже нижней точки кипения, если этот растворитель имеет температуру кипения ниже, чем первый; в противном случае добавление этого растворителя может вызвать внезапное и сильное кипение смеси, а горячий растворитель может выбросить из колбы.

Во-вторых, при необходимости перед добавлением второго растворителя следует провести горячую фильтрацию; это предотвратит кристаллизацию на этапе фильтрации. Во втором варианте растворяемое вещество добавляют к растворителю, в котором оно нерастворимо, и смесь нагревают вблизи точки кипения растворителя; затем небольшими порциями добавляют второй растворитель до полного растворения твердого вещества. Как и при перекристаллизации из одного растворителя, обычно разумно добавлять 2–5% дополнительного растворителя, чтобы предотвратить преждевременную кристаллизацию растворенного вещества во время горячей фильтрации, если этот этап необходим.

3.5. Сублимация

Обычно, когда вы нагреваете твердое тело, оно плавится; по мере того как вы продолжаете нагревать жидкую фазу, она закипает, переходя в паровую фазу. Однако некоторые твердые тела не плавятся при атмосферном давлении, а вместо этого переходят из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние. Этот процесс называется ***сублимацией*** или возгонкой. Поскольку пар может повторно затвердевать, цикл испарения-затвердевания (***десублимация***) можно использовать в качестве метода очистки.

Возможно, вы знакомы с твердым CO_2. Он возгоняется, что объясняет его общее название — сухой лед. Углекислый газ не имеет точки плавления при атмосферном давлении. Точка сублимации CO_2 при давлении одной

атмосферы составляет 278°C, что значительно ниже его точки плавления 257°C при давлении 5.2 атмосферы.

В разделе 4.4 обсуждалось, как давление паров жидкости зависит от температуры. Давление пара твердого вещества также зависит от температуры, и при нагревании давление пара некоторых твердых тел может подняться выше атмосферного давления до того, как твердое тело расплавится. Некоторые твердые тела имеют необычно высокое давление паров из-за их молекулярной структуры, что приводит к довольно слабому межмолекулярному притяжению в твердом состоянии. Основным фактором, влияющим на слабые межмолекулярные силы, является молекулярная форма, и многие соединения, которые легко возгоняются, имеют сферическую или цилиндрическую форму, которая не идеальна для сильного межмолекулярного притяжения.

У ряда веществ заметное давление паров ниже точки плавления, например у йода, камфоры и 1,4-дихлорбензола. Возможно, вы уже видели, как кристаллы йода испаряются в фиолетовый газ при медленном нагревании, и ощущали характерный запах камфоры. Эти вещества могут переходить непосредственно из твердой фазы в газовую.

Несмотря на то, что многие органические соединения имеют дискретные температуры плавления, они также имеют существенное давление паров ниже их точек плавления. Таким образом, они испаряются при нагревании в капилляре для определения точки плавления (см. раздел 4.1). Для определения температуры плавления камфоры и кофеина необходимо использовать запаянный капилляр.

При пониженном давлении многие органические соединения легко возгоняются. В лабораторных условиях сублимация используется как метод очистки органических соединений, если:

1. вещество может испаряться, не плавясь;
2. вещество достаточно стабильно, чтобы испаряться без разложения;
3. пар может быть сконденсирован обратно в твердое состояние;
4. присутствующие примеси не возгоняются.

Одним из преимуществ использования сублимации для очистки твердых веществ является то, что не используется растворитель и соответственно его не нужно потом удалять. Сублимация также является более быстрым методом очистки, чем перекристаллизация, однако она не столь избирательна, поскольку примеси также могут возгоняться. Использование пониженного давления, обеспечиваемого источником вакуума, снижает вероятность разложения и плавления во время сублимации.

Типичный специально созданный аппарат для сублимации, известный как сублиматор, показан на рис. 79а.

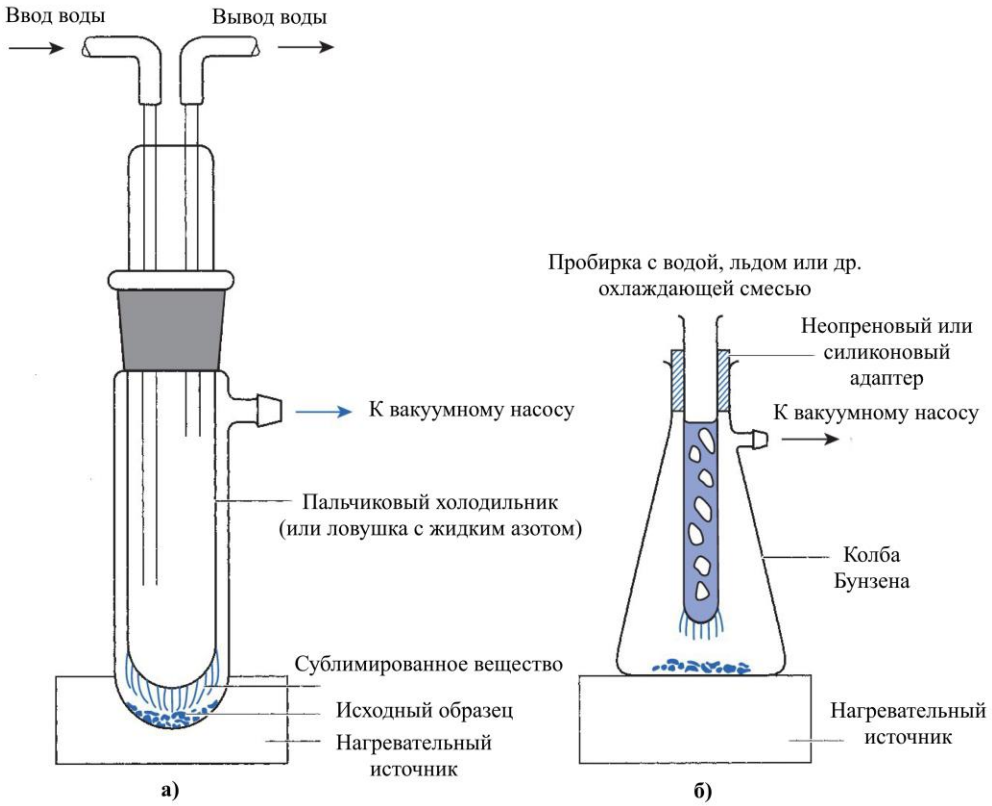


Рис. 79. Установки для сублимации:
а) специально изготовленный сублиматор; б) самодельный сублиматор

По сути, это широкая стеклянная трубка с отводом для подключения к вакууму, в которую вставлена трубка меньшего диаметра с входом и выходом воды (или пальчиковый холодильник). Образец для сублимации помещают на дно внешней трубки и нагревают, при необходимости, под вакуумом. Пар затвердевает на холодной поверхности пальчикового холодильника. Аппарат устроен так, что зазор между образцом и холодильником небольшой. Когда сублимация завершена, обычно это довольно медленный процесс, можно осторожно удалить пальчиковый холодильник и соскоблить очищенное твердое вещество. Если специального сублиматора нет, его можно легко сделать из стандартной лабораторной посуды. Одна из таких конструкций, основанная на колбе Бунзена, показана на рис. 79б. Возможны другие вариации установки; все, что вам нужно, — это холодная поверхность над образцом, находящимся в сосуде, который можно нагреть. Например, для очистки небольшого количества твердого вещества возгонкой при атмосферном давлении можно использовать установку с фарфоровой чашкой и воронкой, показанную на рис. 80.

Рис. 80. Установки для сублимациипри атмосферном давлении

Диаметр воронки должен быть несколько меньше диаметра чашки. Носик воронки закрывают ватой. Возгоняемое вещество помещают в фарфоровую чашку и покрывают кружком фильтровальной бумаги, в котором проделаны отверстия, он служит для того, чтобы возогнанное вещество не попало снова в неочищенную массу. Чашку медленно нагревают на песчаной бане, электроплите или горелке Бунзена. При этом не следует повышать скорость возгонки за счет усиления нагревания, так как при этом кристаллы растрескиваются, осколки их долетают до возогнанного вещества и загрязняют его. При перегреве возгоняемое вещество может также расплавиться, и в этом случае испарение будет происходить уже из жидкой фазы, т.е. фактически вещество будет перегоняться с превращением конденсата непосредственно в твердое вещество, что требует больших температур и может привести к разложению вещества.

3.6. Перегонка

Перегонка (дистилляция) — это метод очистки органических жидкостей и разделения двух или более жидких соединений за счет разницы их температур кипения. В отличие от методов разделения жидкость-жидкость и жидкость-твердое вещество, таких как экстракция и кристаллизация, дистилляция представляет собой разделение жидкости, при котором для разделения различных соединений используется разность давлений паров. Например, вы, возможно, видели высокие узкие дистилляционные колонны на нефтеперерабатывающих заводах, где углеводороды разделяются на различные сорта бензина. Мы будем обсуждать дистилляцию на мини- и

микроуровне, где дистилляция обычно используется для отделения жидких соединений от растворителей после экстракции и для очистки жидких соединений. Повторное использование растворителей также часто включает стадию дистилляции. Жидкость при любой температуре имеет какое-то давление насыщенного пара. Это давление пара возникает из-за того, что молекулы покидают поверхность жидкости и превращаются в пар.

$$\text{Молекулы}_{\text{жидкость}} \rightleftharpoons \text{Молекулы}_{\text{пар}}$$

При нагревании жидкости кинетическая энергия ее молекул увеличивается. Равновесие смещается вправо, и большее количество молекул переходит в газообразное состояние, что приводит к увеличению давления пара. На рис. 81 показано соотношение между давлением пара и температурой для пентана, гексана, воды и октана.

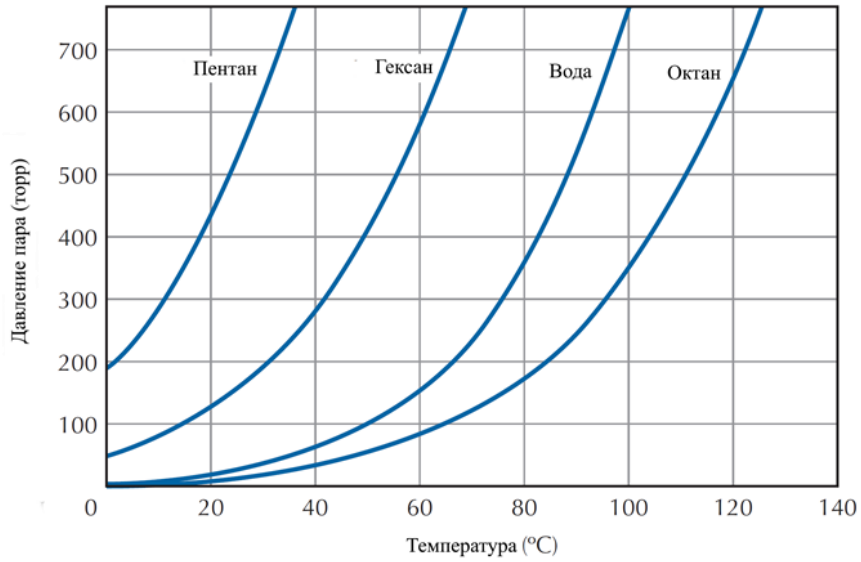


Рис. 81. Примеры зависимости давления пара от температуры

Температура кипения - температура, при которой давление паров жидкости равно внешнему давлению (в обычных условиях – атмосферному давлению).

При внешнем давлении 1.0 атм (760 торр) точка кипения достигается при давлении паров равном 760 торр. Однако при других давлениях температура кипения жидкости будет другой. При определении температуры кипения вещества необходимо регистрировать как атмосферное давление, так и экспериментальную температуру кипения. Каждое чистое и термически стабильное органическое соединение имеет характерную температуру кипения при атмосферном давлении. Температура кипения отражает его молекулярное строение, а именно типы слабых межмолекулярных взаимодействий, связывающих молекулы вместе в жидком состоянии, которые необходимо преодолеть, чтобы молекулы перешли в парообразное

состояние. Межмолекулярные водородные связи и диполь-дипольные взаимодействия всегда приводят к более высоким температурам кипения. Таким образом, полярные соединения имеют более высокие температуры кипения, чем неполярные соединения аналогичной молекулярной массы. Кроме того, повышенная молекулярная масса обычно приводит к большей площади молекулярной поверхности и большим ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, что также приводит к более высокой температуре кипения.

Определение температуры кипения

Определить температуру кипения жидкости можно используя пробирку и термометр (рис. 82). Необходимо поместить в пробирку 0.5-1 мл жидкости и «кипелку»[1]. Пробирку устанавливают над нагревательным источником и помещают внутрь пробирки термометр. Зажать термометр нужно так, чтобы он не касался стенок пробирки и основание шарика было на 0.5–1.0 см выше поверхности жидкости. Далее необходимо постепенно нагреть образец до кипения и продолжить медленно увеличивать скорость нагрева до тех пор, пока кольцо конденсата не окажется на 1–2 см выше верхней части шарика термометра. Когда температура достигает максимума и стабилизируется в течение не менее 1 мин, точка кипения жидкости достигнута.

Рис. 82. Установка для определения температуры кипения жидкости

[1] «Кипелки» - осколки фарфора или кусочки битой керамики (кусочки кирпича), гранулы цеолита или переломанные стеклянные капилляры. При нагревании жидкости они выделяют пузырьки воздуха, которые становятся центрами кипения и обеспечивают его равномерность и отсутствие толчков, т.е. спокойное кипение.

Существуют различные способы проведения перегонки, но на практике выбор метода зависит от свойств жидкости, которую вы пытаетесь очистить, и от свойств примесей, которые вы пытаетесь отделить. Например, разделить два вещества с разницей температур кипения более чем 100 ^{o}C можно *простой перегонкой*. Простую перегонку часто используют для концентрирования растворов при перекристаллизации. Если разница меньше, необходимо использовать *фракционную перегонку* (*ректификацию*) на более сложном приборе. Некоторые жидкости с высокими температурами кипения в процессе перегонки разлагаются, в этом случае прибегают к *вакуумной перегонке* или *перегонке с водяным паром*.

3.6.1. Простая перегонка при атмосферном давлении

При простой перегонке перегонная колба должна быть заполнена перегоняемой жидкостью не менее чем одну треть и не более чем на две трети. Если колба слишком полная, жидкость может легко попасть в холодильник. Если колба почти пуста, значительная часть вещества потребуется только для заполнения колбы и перегонной головки паром. Когда проводится разделение двух веществ с большой разницей в температурах кипения, перегонку следует прервать после того, как будет отогнан почти весь более легкокипящий компонент, а более высококипящие жидкости следует перелить в меньшую перегонную колбу перед продолжением перегонки.

На рис. 83 показана установка для простой перегонки. Сборка установки подробно объясняется в следующих шагах:

1. Выберите круглодонную колбу такого размера, чтобы она была на одну треть или наполовину заполнена перегоняемой жидкостью. Плотно поместите зажим на горлышко колбы (при этом колба должна достаточно свободно вращаться в лапке) и прикрепите зажим к штативу. С помощью конической воронки перелейте жидкость в колбу и добавьте «кипелки». Если перегонку необходимо прервать, то перед ее возобновлением добавляют свежие «кипелки». Нельзя добавлять «кипелки» в кипящую или перегретую жидкость – возможно резкое вскипание с выбросом паров и жидкости.

2. Присоедините колбу к холодильнику при помощи насадки Вюрца или используйте колбу Вюрца. Для дополнительной герметичности можно использовать смазку. Завершите сборку остальной части установки, прежде чем вставлять термометр. Перегонная колба и насадка Вюрца должны находиться в полностью вертикальном положении, а холодильник должен располагаться под наклоном вниз. Выбор типа холодильника в каждом конкретном случае определяется температурой кипения перегоняемой жидкости (см. раздел 2.2.1).

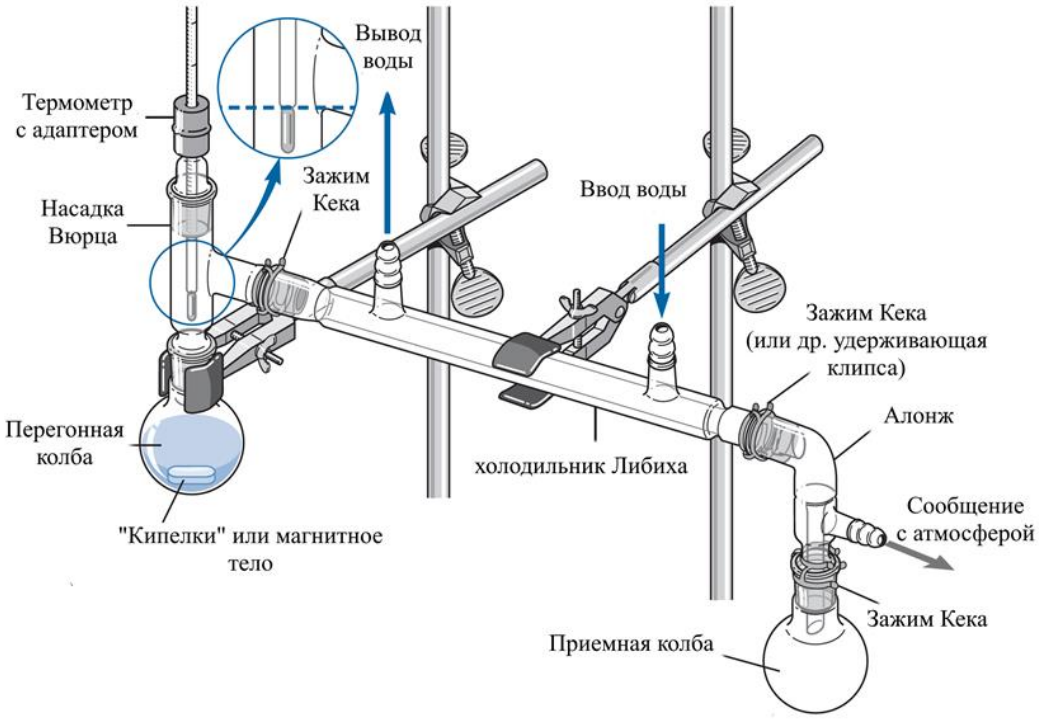


Рис. 83. Прибор для простой перегонки при атмосферном давлении

3. Закрепите холодильник на другом штативе. Если зажим, используемый для поддержки холодильника, имеет стационарную и подвижную губки, расположите его таким образом, чтобы неподвижная губка находилась под холодильником, а подвижная - вверху. Зажим, прикрепленный к холодильнику, должен иметь достаточную слабину или люфт, чтобы он не вызывал натяжения в соединении между холодильником и насадкой Вюрца, которое может привести к ослаблению соединения или поломке частей установки.

4. Подсоедините нижнюю часть холодильника к переходнику (алонжу), соединяющему холодильник с приемной колбой. Алонж должен сообщаться с атмосферой, иначе давление в системе может возрасти и разрушить прибор. Если используется алонж с керном и отводом (вакуумный алонж) присоедините к нему круглодонную колбу, которая будет служить приемным сосудом. Поверните соединение, чтобы добиться плотного прилегания, и сразу же прикрепите зажим Кека (можно воспользоваться резиновым кольцом или другой удерживающей клипсой). Хотя без зажима приемная колба может какое-то время оставаться прикрепленной к вакуумному адаптеру, сила тяжести вскоре возьмет верх, и колба упадет и, возможно, разобьется. Обычно необходимо иметь под рукой не менее двух приемных судов; первая емкость предназначена для сбора исходного дистиллята, состоящего из примесей с более низкой температурой кипения, до

достижения ожидаемой температуры кипения желаемой фракции. Если вы используете колбу Эрленмейера или градуированный цилиндр для сбора дистиллята, поместите выпускное отверстие алонжа немного внутрь горловины приемного сосуда. Стакан никогда не следует использовать в качестве приемного сосуда, потому что его широкое отверстие позволяет легко выходить парам.

5. Аккуратно вставьте термометр с коническим шлифом в насадку Вюрца. В качестве альтернативы можно использовать обычный термометр с резиновой втулкой или специальным адаптером. Для правильного измерения температуры шарик термометра должен быть полностью погружен в отгоняющиеся пары, для чего его необходимо расположить чуть ниже уровня бокового отвода.

6. Проверьте, все ли соединения герметичны, а отвод алонжа сообщается с атмосферой; проверьте, подключена ли вода к холодильнику. Поместите колбонагреватель или другой источник тепла под колбу для перегонки, используя железное кольцо или подъемный столик. Для нагревания перегонной колбы используют электрическую плитку или другую подходящую баню (см. раздел 2.6).

7. Убедившись, что все нормально, начинайте нагревать перегонную колбу. Интенсивность нагрева должна быть такой, чтобы жидкость перегонялась со скоростью не более одной капли в секунду. Интенсивность нагрева регулируют изменением расстояния между плиткой и перегонной колбой (но плитка не должна касаться колбы), с помощью асбестового полотенца или изменением температуры бани (она должна быть примерно на 20-30^{o}C выше температуры перегонки). Никогда не перегоняйте жидкость досуха, так как некоторые остатки иногда содержат взрывчатые пероксиды или легко разлагающиеся вещества. Если температура начинает падать, это означает, что пар больше не достигает колбы термометра и что перегонку следует прекратить. После окончания перегонки взвесьте каждую фракцию и запишите интервалы температур их кипения. Установку разбирают после того как перегонная колба остывает до комнатной температуры.

Перегонка микроколичеств

Когда перегоняется всего 4–6 мл жидкости, простой перегонный аппарат можно модифицировать для более короткого пути, уменьшив размер стеклянной посуды и укоротив холодильник, как показано на рис. 84а. Перегонка с коротким путем также предотвращает потерю дистиллята на стенках длинного конденсатора. Если жидкость кипит при температуре ниже 100°C, приемную колбу смесью льда и воды. Если жидкость закипит выше 100°C, водяная баня обеспечивает достаточное охлаждение. Для жидкостей, кипящих выше 150°C, достаточно воздушного охлаждения приемной колбы.

На рис. 84б показан еще более эффективный прибор для перегонки с более коротким путем, чем предыдущий. В этом аппарате перегонная головка, короткий холодильник и вакуумный переходник объединены в одну установку. Использование грушевидной перегонной колбы также приводит к меньшим потерям ценного продукта. Несмотря на наличие холодильника, для максимальной эффективности охлаждения вокруг приемной колбы обычно размещают ледяную/водяную баню. Если вы проводите простую перегонку микроколичеств, проводите перегонку со скоростью менее одной капли в секунду.

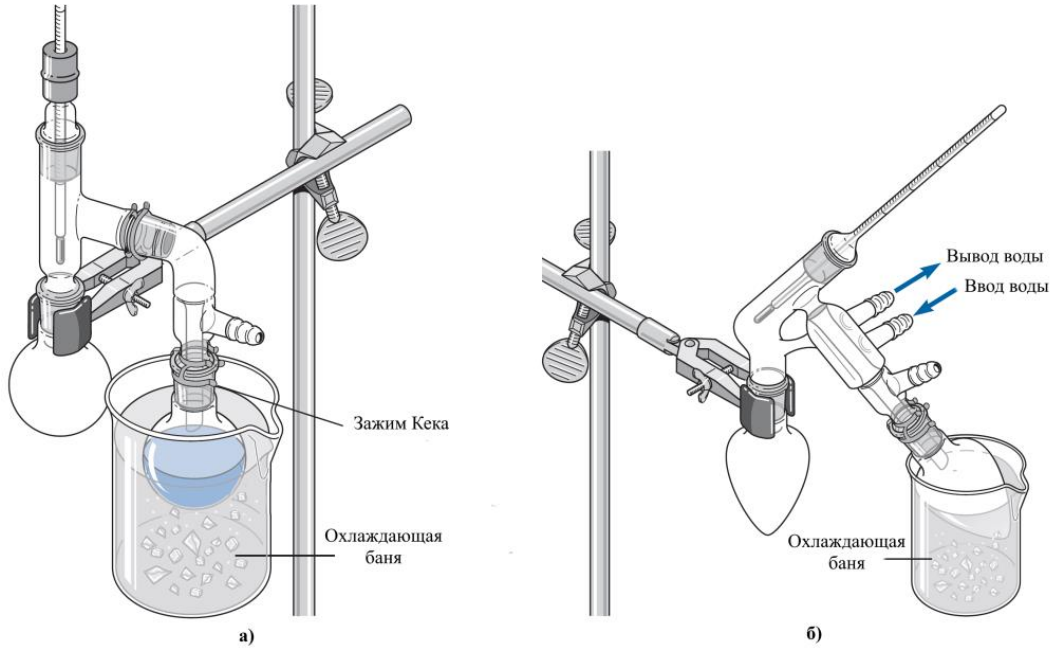


Рис. 84. Варианты установок для простой перегонки микроколичеств жидких веществ

3.6.2. Фракционная перегонка

Температура кипения жидкой смеси зависит от давления паров ее компонентов. Примеси могут как повышать, так и понижать наблюдаемую температуру кипения. Рассмотрим, например, характеристики кипения смеси пентана и гексана. Два соединения взаимно растворимы. Раствор, состоящий из пентана и гексана, кипит при температурах между их двумя точками кипения. Если бы присутствовал только пентан, давление пара над жидкостью было бы обусловлено только пентаном. Однако, когда пентан является лишь частью раствора, парциальное давление ($P_{пентан}$), оказываемое пентаном, равно лишь доле давления паров чистого пентана ($P^{o}_{пентан}$). Фракция определяется мольной долей пентана ($X_{пентан}$), которая представляет

собой отношение молей пентана к общему количеству молей пентана и гексана в растворе.

Мольная доля пентана: $$X_{\text{пентан}} = \frac{\nu_{\text{пентан}}}{\nu_{\text{пентан}} + \nu_{\text{гексан}}}$$

Парциальное давление пентана: $$P_{\text{пентан}} = P^0_{\text{пентан}} + X_{\text{пентан}}$$

Гексан, присутствующий в растворе, также оказывает собственное независимое парциальное давление.

Мольная доля гексана: $$X_{\text{гексан}} = \frac{\nu_{\text{гексан}}}{\nu_{\text{пентан}} + \nu_{\text{гексан}}}$$

Парциальное давление гексана: $$P_{\text{гексан}} = P^0_{\text{гексан}} + X_{\text{гексан}}$$

Соотношения давления пара и мольной доли, выраженные в уравнениях, справедливы только для идеальных жидкостей, точно так же, как закон идеального газа строго применим только к идеальным газам. Данные уравнения являются приложениями закона Рауля. Используя закон парциальных давлений Дальтона, теперь мы можем рассчитать общее давление паров раствора, которое представляет собой сумму парциальных давлений отдельных компонентов:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{пентан}} + P_{\text{гексан}}$$

На рис. 85 показаны кривые парциального давления пентана и гексана при 25°C с использованием закона Рауля и общего давления паров раствора с использованием закона Дальтона. Температура кипения смеси пентан/гексан – это температура, при которой отдельные давления паров пентана и гексана складываются с общим давлением, оказываемым на жидкость ее окружением. Возможность рассчитать общее давление пара над раствором может быть чрезвычайно полезной, но не менее важно знать состав пара над раствором. Качественно нетрудно увидеть, что пар выше молярного раствора пентан/гексан 1:1 будет богаче пентаном из-за большего давления пара. Количественно мы можем предсказать состав пара над раствором, для которого справедлив закон Рауля, просто зная давление паров его летучих компонентов и состав жидкого раствора.

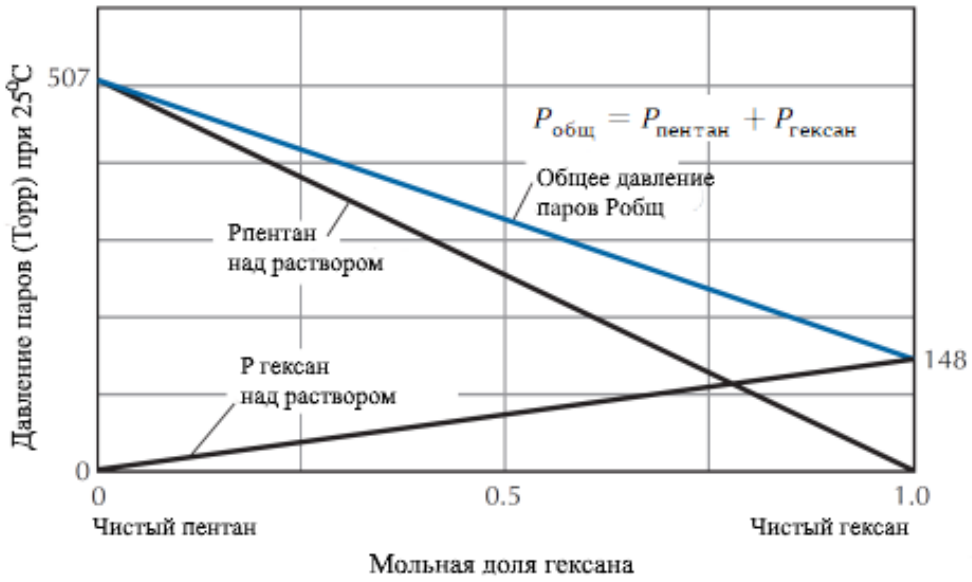


Рис. 85. Диаграмма зависимости давления паров от мольной доли пентана/гексана при 25°С

По мере удаления паров, обогащенных пентаном, оставшаяся жидкость содержит уменьшающуюся долю пентана. По мере увеличения мольной доли гексана в жидкости температура кипения жидкости также увеличивается, пока не будет достигнута температура кипения чистого гексана 69°С. Таким же образом можно собрать и чистый гексан. Процесс многократного испарения и конденсации, называемый *фракционной перегонкой*, позволяет разделить жидкие компоненты смеси, используя разницу давлений паров компонентов. Конденсированная жидкость называется *дистиллятом* или *конденсатом*.

Эффективность разделения можно существенно улучшить, если использовать для перегонки ректификационную колонку (*дефлегматор*). При фракционной перегонке перед сбором дистиллята происходит много испарений и конденсаций. Каждый цикл испарения и конденсации приводит к обогащению пара более летучим соединением. Если в дефлегматоре провести несколько циклов испарения/конденсации, компоненты смеси можно эффективно разделить на основе разности давлений паров. Дефлегматор вставляется между перегонной колбой и перегонной головкой (или насадкой Вюрца) перегонного аппарата и обеспечивает большую площадь поверхности, на которой может возникать ряд отдельных равновесий жидкость-пар. Когда пар движется вверх по колонне, он охлаждается, конденсируется в жидкость, затем снова испаряется после контакта с более горячим паром, поднимающимся снизу. Процесс можно повторять много раз. Если колонка эффективна, пар, который в конце концов

достигает дистилляционной головки в верхней части колонны, полностью состоит из компонента с более низкой температурой кипения.

На рис. 86 показаны дефлегматоры, которые можно использовать для разделения двух жидкостей, кипящих с разницей не менее 25 °С. Чем больше площадь поверхности колонки, на которой может возникать парожидкостное равновесие, тем эффективнее будет колонка. Колонки, показанные на рис. 86, имеют от шести до восьми теоретических тарелок. Колонка с восемью теоретическими тарелками может разделять жидкости, кипящие с разницей всего в 25°С. Более эффективную колонку можно сделать, наполнив простую ректификационную колонку проволочной спиралью, стеклянными спиралями, металлической губкой или тонкими металлическими полосками. Эти набивки обеспечивают дополнительную площадь поверхности, при которой может существовать парожидкостное равновесие. Однако при выборе насадочных материалов необходимо соблюдать осторожность, чтобы гарантировать, что насадка не вступит в химическую реакцию с горячими жидкостями в ректификационной колонне.

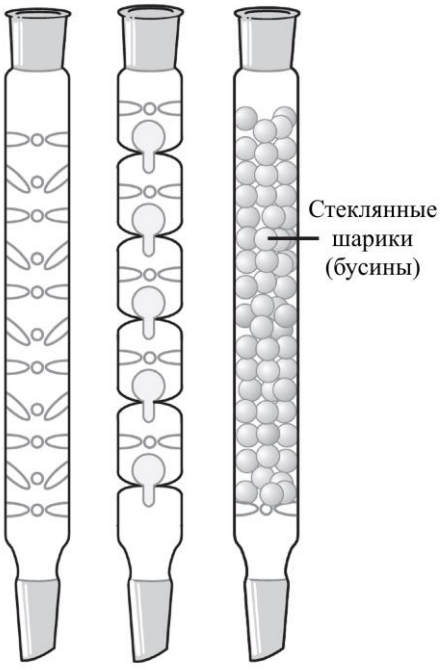


Рис. 86. Примеры дефлегматоров

Можно выделить три основных характеристики колонки:

- эффективность, измеряемую в теоретических тарелках (одна теоретическая тарелка – это эффективность на элементарной «ступени» перегонки);
- удерживающая способность – объем жидкости, необходимый для покрытия внутренней поверхности колонки и поверхности ее насадки;
- перепад давлений – разность давлений между низом и верхом колонки, так как поднимающиеся пары испытывают сопротивление со стороны насадки (перепад давлений минимален для елочных делегматоров).

Эффективность разделения определяется также *флегмовым числом* – отношением объема возвращаемой в колонку флегмы к объему отобранной в приемную колбу жидкости. Контроль эффективности работы колонки удобно осуществлять методом газо-жидкостной хроматографии.

Если в ректификационной колонне достаточно теоретических тарелок, чтобы полностью разделить, например, смесь пентана и гексана, начальный конденсат появится при температуре, очень близкой к 36 °С, температуре кипения пентана. Наблюдаемая точка кипения будет оставаться практически постоянной при 36 °С, в то время как весь пентан перегоняется в приемный сосуд. Затем температура кипения быстро повысится до 69 °С, температуры кипения гексана. На рис. 87 показаны кривые простой перегонки и фракционной перегонки смеси пентана и гексана. Резкое повышение температуры кипения примерно на 22–24 мл дистиллята свидетельствует об эффективной фракционной перегонке.

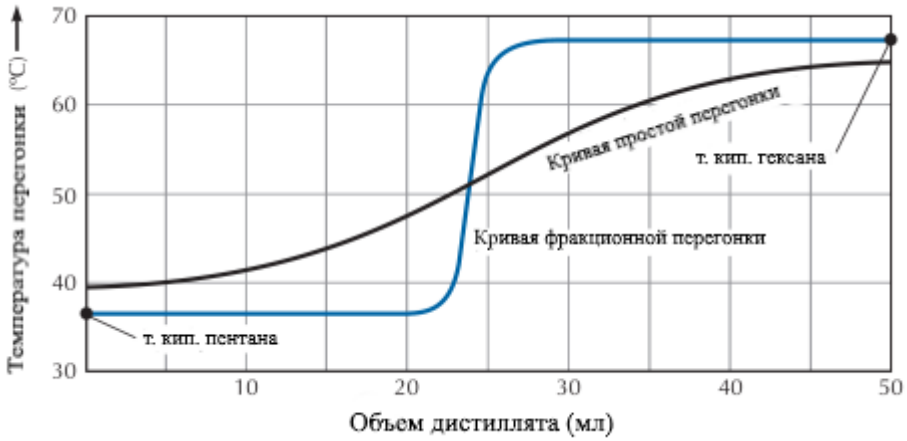


Рис. 87. Кривая простой и фракционной перегонки смеси пентана и гексана

На рис. 88 показана лабораторная установка для фракционной перегонки. Следуйте шагам, перечисленным выше, для сборки простого аппарата для перегонки, за исключением добавления дефлегматора между перегонной колбой и насадкой Вюрца.

Чрезвычайно важен контроль нагрева при фракционной перегонке; по ходу дистилляции необходимо постепенно увеличивать температуру. Применение слишком большого количества тепла приводит к тому, что перегонка происходит настолько быстро, что повторяющиеся равновесия жидкость-пар, необходимые для обеспечения максимального разделения, не могут возникнуть. С другой стороны, если применяется слишком мало тепла, колонна может терять тепло быстрее, чем она может быть нагрета паром, что препятствует достижению паром верхней части колонны. Таким образом, слишком мало тепла приводит к тому, что показания термометра падают ниже точки кипения жидкости просто потому, что пар больше не достигает термометра. Скорость перегонки всегда является компромиссом между временем перегонки и эффективностью фракционирования. Для легкого разделения можно собирать одну-две капли в секунду. Как правило, медленная, равномерная перегонка, при которой одна капля собирается

каждые 2–3 секунды, является лучшей скоростью. Сложные разделения (когда точки кипения перегонных соединений близки друг к другу) требуют более низкой скорости перегонки, а также более эффективной ректификационной колонки с большим количеством теоретических тарелок. Скорость перегонки можно увеличить при сборе последней фракции, когда уже отогнаны все низкокипящие соединения. Вам понадобится маркированные приемники (круглодонная колба, флакон или колба Эрленмейера) для каждой фракции, которую вы планируете собирать. Точками отсечки фракций являются температуры кипения (при атмосферном давлении) разделяемых веществ. Например, при фракционной перегонке раствора пентана (т. кип. 36 °C) и гексана (т. кип. 69 °C) первая фракция будет собираться при достижении температуры на перегонной головке 34-36 °C. Температура будет оставаться на уровне 36 °C в течение времени, пока пентан перегоняется. В конце-концов температура либо повышается, либо падает на несколько градусов; падение указывает на то, что паров пентана больше не хватает для поддержания температуры на колбе термометра. В этот момент увеличьте подачу тепла и перейдите на вторую приемную колбу. Затем жидкость снова начинает перегоняться. Оставьте второй приемник на месте до тех пор, пока температура не достигнет 67–69 °C, что близко к температуре кипения гексана; затем перейти на третью приемную колбу. Второй приемник должен содержать только небольшое количество дистиллята. Продолжайте собирать фракцию 3 (гексан) до тех пор, пока в перегонной колбе не останется только 1 мл жидкости.

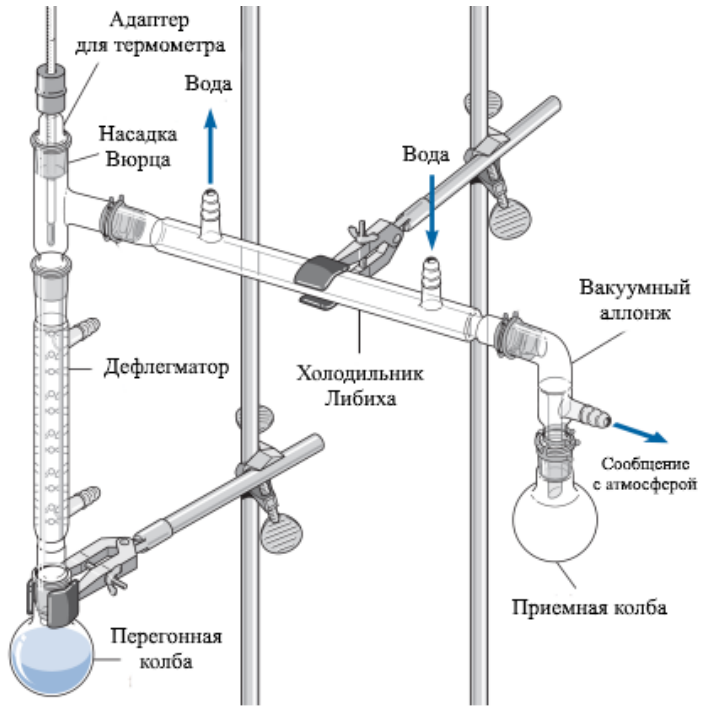


Рис. 88. Установка для фракционной перегонки

3.6.3. Азеотропная перегонка

До сих пор разделяемые смеси представляли собой растворы, соединения которых слабо взаимодействовали друг с другом и, таким образом, приближались к поведению идеальных растворов. Однако большинство жидких растворов отклоняются от идеальности из-за межмолекулярных взаимодействий в жидком состоянии — например, водородных связей. При перегонке некоторых растворов образуются смеси, кипящие при постоянной температуре. Такие смеси с постоянным кипением, называемые *азеотропами* или *азеотропными смесями*, не могут быть дополнительно очищены перегонкой.

Одной из самых известных бинарных смесей, образующих азеотроп при перегонке, является система этанол/вода. Азеотроп кипит при 78.2°C и состоит из 95.6% этанола и 4.4% воды по массе. Жидкость, имеющая этот азеотропный состав, испарится в газ точно такого же состава, потому что кривые жидкости и пара пересекаются в этой точке. Независимо от того, сколько еще равновесий жидкость-пар имеет место, когда пар движется вверх по колонне, дальнейшего разделения не произойдет. Непрерывная перегонка никогда не дает жидкости, содержащей более 95.6% этанола. Чистый этанол необходимо получать другими способами. В таблице 9 перечислены некоторые азеотропные смеси, образованные обычными растворителями.

Добавление к двойной неидеальной системе третьего компонента может как уменьшить, так и увеличить ее неидеальность. Поэтому в тройной системе может не быть тройного азеотропа и при наличии азеотропной смеси в двойной системе, составляющей данную тройную. И наоборот, тройной азеотроп может появиться при отсутствии в двойных системах азеотропной смеси, причем вероятность появления тройного азеотропа больше для бинарных азеотропных смесей. Например, бензол образует тройной азеотроп с водой и этанолом, кипящий при 69.7^{o}C и содержащий по весу 64% бензола, 31% этанола и 5% воды. Также CCl_4 образует тройной азеотроп с водой (4.3%) и этанолом (9.7%), кипящий при 61.8^{o}C. Существуют и азеотропные смеси состоящие из четырех компонентов, например, смесь бензола (20.4%), воды (6.1%), циклогексана (54.3%) и этанола (19.2%) кипит при 62.1^{o}C.

Азеотропная перегонка является полезным способом удаления продукта, такого как вода, из реакционной смеси путем совместной перегонки с несмешивающейся органической жидкостью. Удаление воды смещает равновесие реакции в сторону продукта. Если бы реакцию проводили в толуоле, который имеет меньшую плотность, чем вода, то пары в обратном холодильнике содержали бы азеотропную смесь толуола и воды. Когда эта смесь конденсируется, она попадает в ловушку Дина-Старка, показанную на рис. 89, и разделяется на слой жидкого толуола поверх

нижнего слоя воды. Когда уровень жидкости в ловушке Дина-Старка достигает уровня бокового отвода, толуол стекает обратно в реакционную колбу. Воду можно удалить через запорный кран на дне ловушки Дина-Старка.

Таблица 9

Азеотропы, образованные основными используемыми растворителями

Компонент 1 (т. кип., °C)	% по массе	Компонент 2 (т. кип., °C)	% по массе	Т. кип. Азеотропной смеси, °C
Вода (100)	13.5	Толуол (110.7)	86.5	84.1
Вода (100)	5.6	Гексан (69)	94.4	61.6
Вода (100)	1.5	Дихлорметан (39.6)	98.5	38.1
Вода (100)	23.6	Нитрометан (100)	76.4	83.6
Вода (100)	8.1	Этилацетат (77.1)	91.9	70.5
Вода (100)	16.3	Ацетонитрил (82)	83.7	76.5
Вода (100)	42.6	Бутанол-1 (117.7)	57.4	92.7
Метанол (64.7)	12.1	Ацетон (56)	87.9	55.5
Метанол (64.7)	72.5	Толуол (110.7)	27.5	63.5
Метанол (64.7)	87.8	Нитрометан (100)	12.2	64.3
Этанол (78.3)	68	Толуол (110.7)	32	76.7
CCl_4 (76.7)	11.5	Ацетон (56)	88.5	56.1
CCl_4 (76.7)	79.4	Метанол (64.7)	20.6	55.7
Ацетон (56)	67.6	Циклогексан (81)	32.4	53
Изопропанол (82.5)	68.9	Толуол (110.7)	31.1	80.6
Изопропанол (82.5)	32	Циклогексан (81)	68	69.4
Этилацетат (77.1)	39.9	Гексан (69)	60.1	65.2
трет-Бутанол (82)	36.6	Бензол (80.1)	63.4	74
Этиленгликоль (197)	2.3	Толуол (110.7)	97.7	110.1
Уксусная к-та (118)	77.1	1,4-Диоксан (101)	22.9	119.5
Уксусная к-та (118)	2	Бензол (80.1)	98	80.1

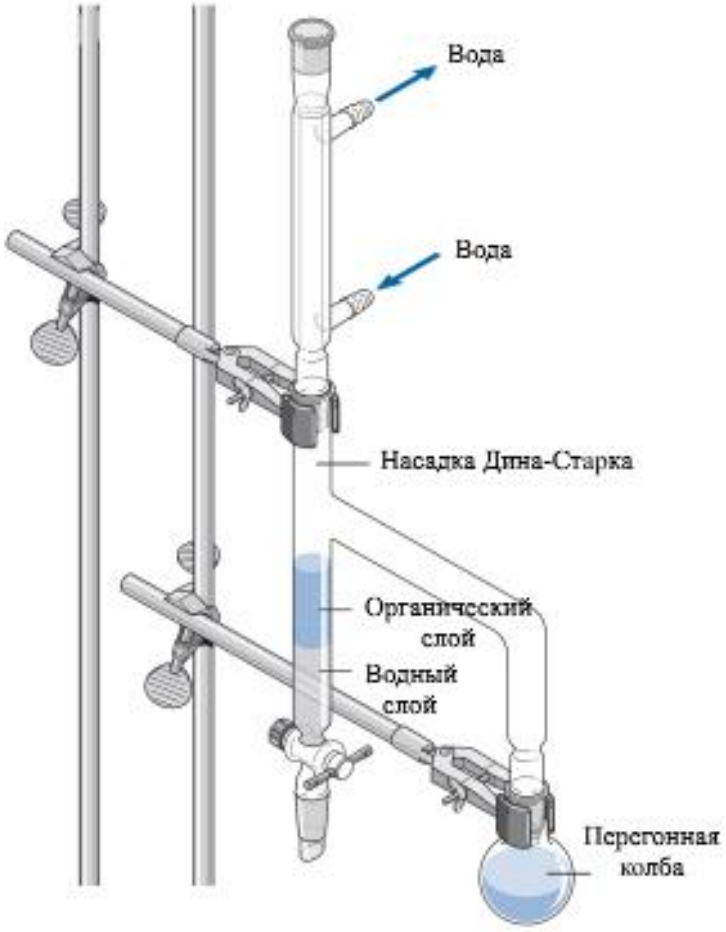


Рис. 89. Установка для азеотропной перегонки

3.6.4. Перегонка с водяным паром

Содистилляция с водой, называемая перегонкой с водяным паром, позволяет перегонять относительно нелетучие органические соединения без использования вакуумных систем. Перегонку с паром можно рассматривать как особый вид азеотропной перегонки; он особенно полезен для отделения летучих органических соединений от нелетучих неорганических солей или от листьев и семян растений. Действительно, процесс нашел широкое применение в производстве ароматизаторов и выделении эссенций или ароматических масел из растительного сырья. Например, лимонен (апельсиновое масло) можно выделить из измельченных апельсиновых корок путем перегонки с водяным паром. Паровая дистилляция зависит от нерастворимости многих органических соединений в воде. В таких двухфазных системах при любой заданной температуре каждый из двух компонентов проявляет собственное полное давление паров. Согласно закону

Дальтона, общее давление насыщенного пара над двухфазной смесью равно сумме парциальных давлений паров чистых компонентов независимо от их относительных количеств. Соответственно, общее давление насыщенного пара над двухфазной смесью воды и органического вещества, будет определяться суммой их парциальных давлений.

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{вода}} + P_{\text{орг.в-ва}}$$

Перегонка с водяным паром наиболее летучих органических соединений, нерастворимых в воде, происходит при температуре от 80°C до 100°C. Например, при 1.0 атм октан (точка кипения 126°C) перегоняется с паром при 90°C, а 1-октанол (точка кипения 195°C) перегоняется с паром при 99°C. Дополнительным преимуществом более низкой температуры перегонки является предотвращение разложения органических соединений во время перегонки.

Классическая установка для перегонки с водяным паром показан на рис. 90. В качестве перегонной колбы можно использовать колбу Вюрца, а также круглодонную колбу с насадкой Вюрца или круглодонную двухгорлую колбу. Данная установка в основном используется для перегонки больших количеств веществ, а также для длительной перегонки. Процесс представляет собой совместную перегонку с водой и заключается в пропускании струи водяного пара через горячую смесь перегоняемого вещества и воды.

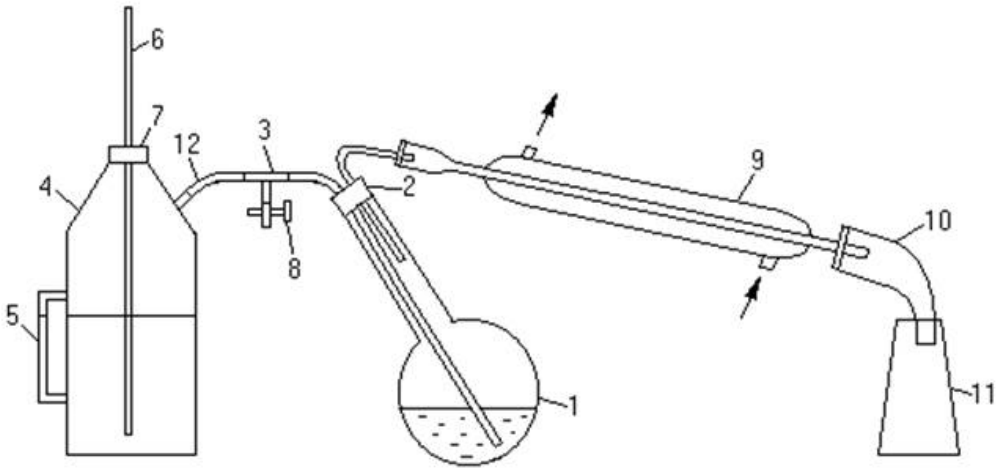


Рис. 90. Установка для перегонки с водяным паром:
1-круглодонная длинногорлая колба; 2-пробка; 3-тройник; 4-парообразователь; 5-водомерное стекло; 6-предохранительная трубка; 7-пробка; 8-зажим; 9-водяной холодильник; 10-алонж; 11-приемник; 12-соединительные трубки

Также можно модифицировать установку для простой перегонки, добавив насадку Кляйзена или переходник между перегонной колбой и

насадкой Вюрца. Этот переходник обеспечивает второе отверстие в системе для добавления дополнительной воды без остановки дистилляции (рис. 91). Используйте больше воды, чем количество перегоняемой органической смеси, и выберите колбу для перегонки, которая будет заполнена смесью органическая/вода не более чем наполовину. Добавьте в колбу «кипелки». Нагревать смесь необходимо до тех пор, пока весь органический слой не перегонится в приемную колбу. Скорость дистилляции может быть любой, если холодильник эффективно охлаждает дистиллят. Окончание перегонки определяют по прозрачным каплям воды (без органических включений) стекающим по алонжу. Иногда стоит набрать немного воды после того, как в алонже больше не будет видно органических веществ. Далее отделяют органическую фазу дистиллята от водной фазы в делительной воронке и в случае необходимости проводят экстракцию (см. раздел 3.2).

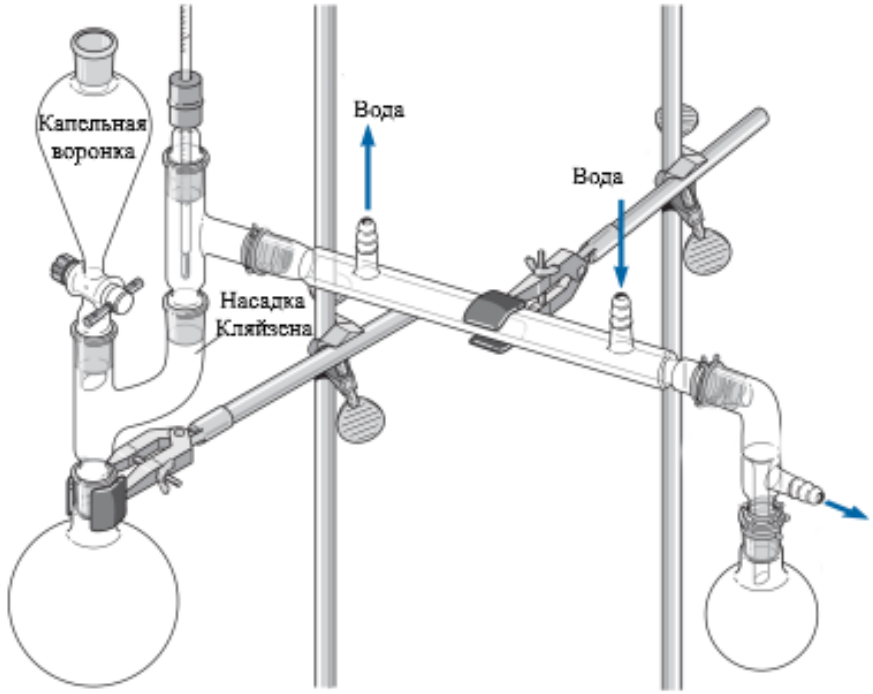


Рис. 91. Установка для непрерывной перегонки с водяным паром

3.6.5. Вакуумная перегонка (перегонка при пониженном давлении)

Многие органические соединения разлагаются при температурах ниже их температуры кипения при атмосферном давлении. Однако эти соединения можно перегонять при температурах ниже их температуры кипения при атмосферном давлении, если в перегонном аппарате применяется частичный вакуум. Перегонка при пониженном давлении, называемая *вакуумной*

перегонкой, использует тот факт, что точка кипения жидкости зависит от давления, под которым жидкость находится. Хотя вакуумная перегонка по своей природе менее эффективна для разделения жидкостей, чем фракционная перегонка при атмосферном давлении, зачастую это единственный возможный способ перегонки соединений с температурой кипения выше 200°C. Частичный вакуум можно получить в лаборатории с помощью вакуумного насоса или водоструйного насоса. Вакуумные насосы могут легко создавать давление менее 0.5 торр. Давление, получаемое с помощью водоструйного насоса, может быть не ниже давления паров воды, которое составляет примерно 13 торр при 15°C. На практике эффективный водоструйный насос создает частичный вакуум 15–25 торр. Точку кипения соединения при любом заданном давлении, отличном от 760 торр, трудно точно рассчитать. По грубой оценке, падение давления на 50% снижает температуру кипения органической жидкости на 15–20°C. Ниже 25 торр снижение давления наполовину снижает температуру кипения примерно на 10°C.

Таблица 10

Температура кипения при пониженном давлении

Давление, Торр	Вода	Бензальдегид	Дифениловый эфир
760	100	179	258
100	51	112	179
40	34	90	150
20	22	75	131

Давление можно постоянно контролировать с помощью ртутного, аналогового (стрелочного) или цифрового манометра. Если в качестве источника вакуума используется водоструйный насос, необходимо использовать сифон или колбу, чтобы предотвратить попадание обратного потока воды в дистилляционный аппарат. Когда в качестве источника вакуума используется масляный вакуумный насос, между системой дистилляции и насосом должна быть помещена охлаждаемая ловушка, выдерживаемая при температуре изопропилового спирта/сухого льда (-77°C) или жидкого азота (-196°C). Ловушка собирает любые летучие вещества, которые в противном случае могли бы попасть в масло насоса и вызвать повышение давления паров масла, что снизило бы эффективность насоса и, возможно, привело бы к его повреждению. Клапан сброса давления служит для закрытия системы от атмосферы и для сброса вакуума после того, как система остынет после дистилляции.

Типичная установка для вакуумной перегонки приведена на рис. 30 подходит для большинства вакуумных перегонок, хотя для удовлетворительного разделения некоторых смесей может потребоваться дефлегматор (который может быть добавлен в установку). Она имеет несколько важных отличий от установки для перегонки при атмосферном давлении. Для вакуумной перегонки используются те же круглодонные перегонные колбы, но снабженные двугорлой насадкой Кляйзена (или используют колбу Кляйзена или Арбузова). Одно горло насадки предназначено для термометра, а другое – для капилляра. Капилляр не доходит до дна колбы на 1-2-мм, и когда система находится под вакуумом, через капилляр пропускают воздух (или азот). Образующийся при этом поток очень мелких пузырьков газа способствует спокойному кипению («кипелки» под вакуумом не работают). Шлифы при вакуумной перегонке смазывают; при сборе прибора на каучуковых пробках также используют смазку.

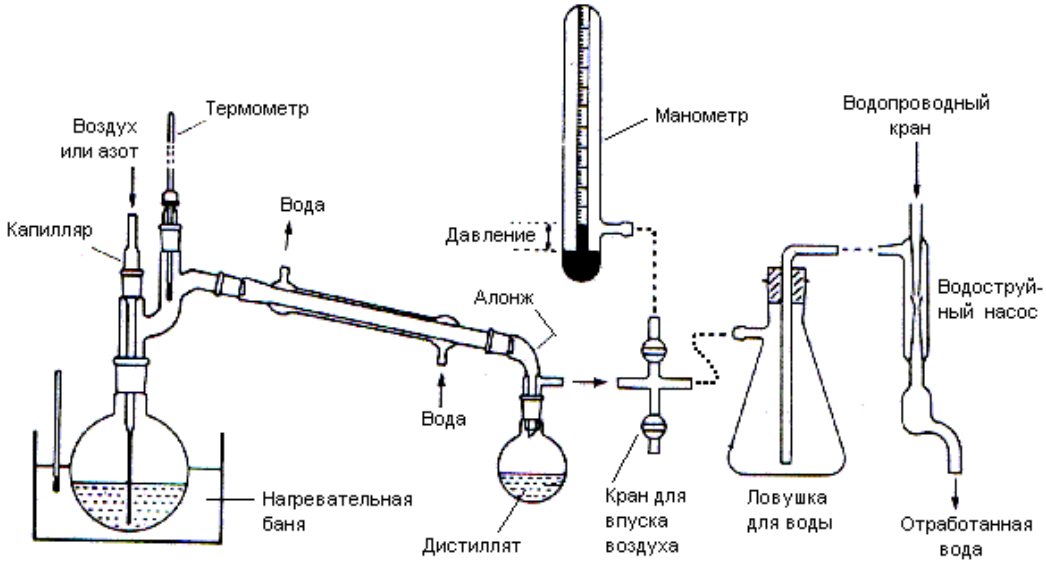


Рис. 92. Установка для перегонки при пониженном давлении

Как и при атмосферной перегонке, в перегонную колбу заливают перегоняемую жидкость не более 2/3 от объема колбы. После проверки прибора и вакуумной системы подсоединяют последнюю к прибору с помощью вакуумного шланга и, осторожно закрывая кран впуска воздуха, начинают откачивать воздух. После достижения требуемого давления начинают нагревать масляную баню. При сборке дистиллята записывают давление и температурный интервал для каждой фракции. После завершения перегонки убирают нагрев и дают прибору остыть, перед тем как впустить в систему воздух.

Более упрощенная установка для вакуумной перегонки, показанная на рис. 93, может применяться для перегонки небольших количеств, а

равномерность кипения может быть достигнута за счет перемешивания смеси на магнитной мешалке с нагревом. При этом допустимо использовать колбу (или насадку) Вюрца, но поскольку жидкости часто бурно кипят при пониженном давлении, лучше использовать насадку Кляйзена, чтобы уменьшить вероятность попадания жидкости в холодильник. Если неперегнанный материал просочится через переходник Кляйзена в холодильник и приемник, необходимо начать перегонку заново. Неконтролируемые толчки во время вакуумной перегонки также можно уменьшить, используя большую колбу для перегонки или добавляя небольшие кусочки деревянных щепок вместо «кипелок».

Если необходимо поддерживать удовлетворительный вакуум, каждую соединительную поверхность необходимо смазать высоковакуумной силиконовой смазкой, а резиновый шланг к водоструйному или масляному насосу должен быть толстостенным, чтобы он не разрушался и не сплющился под действием вакуума. Чтобы предотвратить утечку воздуха, поверните одну часть шлифованного соединения относительно другой, чтобы убедиться, что соединение равномерно смазано высоковакуумной смазкой. Обязательно используйте тонкий слой смазки, нанесенный только на верхнюю половину внутреннего шарнира. Если частичный вакуум не такой низкий, как ожидалось, тщательно проверьте все соединения на предмет возможных утечек.

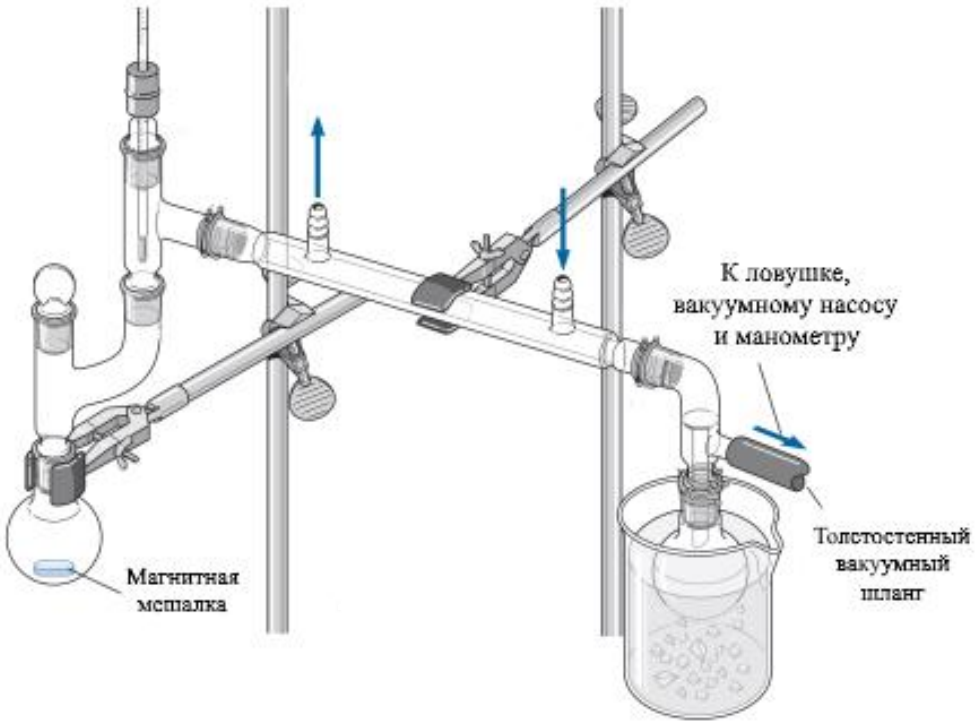


Рис. 93. Установка для перегонки в вакууме небольших количеств

Чтобы заменить приемную колбу в установке, показанной на рис. 93, необходимо напустить воздух в перегонный узел, чтобы привести его к атмосферному давлению. Это часто требует некоторого охлаждения перегонной колбы перед тем, как снова впустить воздух. На рис. 94 показан алонж (паук), который позволяет собирать четыре фракции, не нарушая вакуума. Этот аппарат представляет собой эффективную установку для вакуумной перегонки, поскольку приемник можно просто повернуть, чтобы заменить приемник, когда начинается сбор новой дистилляционной фракции.

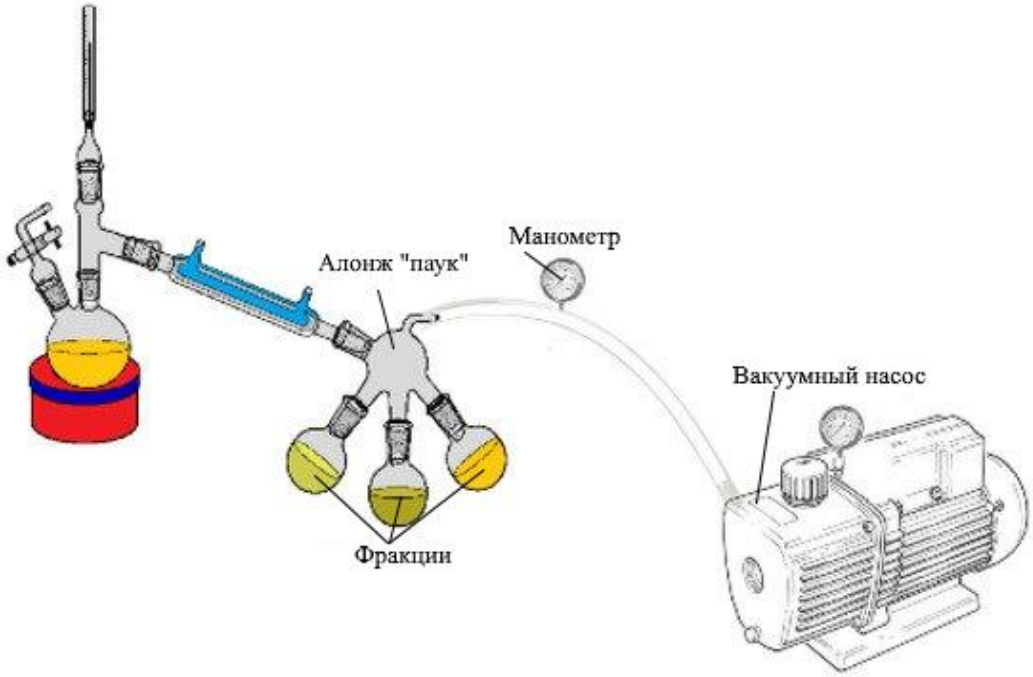


Рис. 94. Установка для перегонки в вакууме небольших количеств

3.7. Хроматография (хроматографические методы)

В 1903 г. Михаил Семёнович Цвет (русский ботаник-физиолог и биохимик растений) опубликовал материал, в котором было описано явление разделения веществ в заполненной колонке карбонатом кальция. В 1906 г. он впервые сообщил о разделении окрашенных соединений экстрактов листьев растений (рис. 95). Использовалась стеклянная колонка, заполненная оксидом алюминия, карбонатом кальция и сахарозой.

I – бесцветный слой
II– ксантофилл *b* (желтый)
III – хлорофиллин *b* (желто-зеленый)
IV – хлорофиллин (зелено-синий)
V – ксантофилл (желтый)
VI – ксантофилл *a′* (желтый)
VII – ксантофилл *a* (желтый)
VIII – хлорофиллин (серо-стальной)

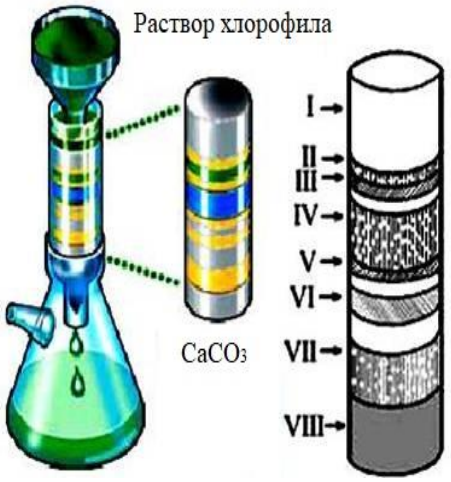


Рис. 95. Хроматографическое разделение хлорофилла

Английские химики А. Дж. П. Мартин и Р. Л. М. Синдж были удостоены Нобелевской премии по химии в 1952 г. за изобретение распределительной хроматографии, которая произвела революцию в химии и биохимии. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) определяет хроматографию как физический метод разделения, при котором разделяемые компоненты распределяются между двумя фазами: неподвижной стационарной фазой и подвижной фазой. Подвижная фаза движется в определенном направлении и проходит через стационарную фазу. Разделяемые вещества взаимодействуют с неподвижной фазой благодаря межмолекулярным силам. Чем сильнее это взаимодействие, тем медленнее разделяемые вещества подвергаются элюированию подвижной фазой, т.е. дольше задерживаются в толще стационарной фазы. Разделение происходит из-за разных скоростей миграций веществ из стационарной фазы в подвижную и наоборот. Процесс адсорбции-десорбции разделяемого вещества с неподвижной фазой происходит много раз по мере движения молекулы через хроматографическую колонку или по пластине. В основе хроматографического метода лежит явление сорбции.

Сорбция – процесс поглощения газов, паров и растворенного вещества твердыми или жидкими сорбентами.

Виды сорбции (рис. 96):

Адсорбция – концентрирование вещества на поверхности раздела фаз.

Абсорбция – распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами (растворитель и жидкая фаза на твердом носителе).

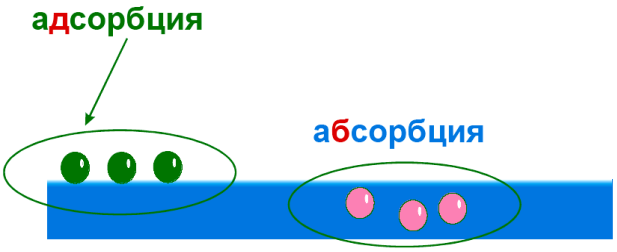


Рис. 96. Различие процессов адсорбции и абсорбции

Неподвижная фаза – обычно твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество.

Подвижная фаза – представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Сорбент – неподвижная фаза (твердый сорбент или жидкость нанесенная на поверхность твердого носителя), которая удерживает разделяемые вещества.

Сорбат – поглощаемые неподвижной фазой вещества.

Элюент – подвижная фаза (жидкость или газ).

Элюат – поток жидкости или газа, прошедшего слой неподвижной фазы.

Элюирование [лат. eluo (*elutum*)– вымывать, удалять] – это процесс извлечения вещества из слоя сорбента вымыванием его подходящим растворителем. Различают изократическое и градиентное элюирование: в первом случае используют элюент постоянного состава в течение всего процесса, во втором осуществляют увеличение по определенному закону элюирующей силы элюента в ходе одного процесса.

3.7.1. Принципы хроматографического разделения, разновидности хроматографических методов

Хроматография основана на взаимодействии разделяемых компонентов с подвижной и неподвижной фазами. Пробу растворяют в подвижной фазе, которая представляет собой жидкость, газ или сверхкритический флюид, и пропускают ее через неподвижную фазу, находящуюся в колонке либо на твердой поверхности. Благодаря разным силам взаимодействия веществ с неподвижной фазой, происходит заметное их разделение. В таблицах 11 и 12 представлены классификации методов хроматографии по разным признакам.

Таблица 11

Классификация методов хроматографии

По агрегатному состоянию фаз	По механизму взаимодействия сорбент-сорбат	По способу перемещения фаз	По цели применения
Газовая хроматография	Адсорбционная хроматография	Элюентная хроматография	Аналитическая хроматография (качественный и количественный анализ)
	Распределительная хроматография		
	Осадочная хроматография	Фронтальная хроматография	
Жидкостная хроматография	Ионообменная хроматография		Препаративная хроматография
	Эксклюзионная хроматография		Промышленная хроматография
	Аффинная хроматография	Вытеснительная хроматография	

Таблица 12

Классификация методов колоночной хроматографии по природе подвижной и неподвижной фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза		
	Газ	Флюид	Жидкость
Твердая	ГТХ (газо-твердофазная хроматография)	СФХ (сверхкритическая флюидная хроматография)	ЖТХ (жидко-твердофазная хроматография)
Жидкая	ГЖХ (газо-жидкостная хроматография)		ЖЖХ (жидко-жидкостная хроматография)

1. Классификация хроматографических методов по механизму взаимодействия сорбент-сорбат.

Хроматографические процессы можно классифицировать по типам устанавливающихся равновесий, которые зависят от природы неподвижной фазы. Основные виды равновесий – это адсорбция, распределение, ионный обмен и проникновение во внутренние поры сорбента. Из данных видов выделяют два основных механизма хроматографического разделения веществ – это распределение (ГЖХ, ЖЖХ) и адсорбция (ГТХ, ЖТХ).

Адсорбционная хроматография

Неподвижная фаза – это твердое вещество, на котором адсорбируются компоненты пробы. Подвижная фаза может быть жидкостью (ЖТХ) или газом (ГТХ). Компоненты распределяются между двумя фазами в результате протекания процессов сорбция/десорбция. Тонкослойная хроматография (ТСХ) и колоночная хроматография – отдельный вид адсорбционной жидко-

твердофазной хроматографии. ТСХ в органической химии применяется в аналитических целях, а колоночная хроматография – в препаративном разделении веществ.

Наиболее эффективное разделение веществ происходит в распределительной хроматографии, поэтому данный метод получил широкое применение, особенно, в синтетической органической химии.

Распределительная хроматография

Неподвижная фаза – это жидкость, которую механически наносят на твердое инертное вещество либо жидкая фаза, химически связанная с поверхностью неподвижного носителя. Подвижная фаза – жидкость (ЖЖХ), либо газ (ГЖХ). В распределительной ЖЖХ используют полярную неподвижную фазу и неполярную подвижную фазу. В результате полярные соединения лучше удерживаются сорбентом, а неполярные лучше подвергаются элюированию. Это нормально-фазовая хроматография. В распределительной ЖЖХ чаще всего применяют неполярную неподвижную фазу и полярную подвижную фазу. В такой системе лучше удерживаются неполярные вещества. Полярные вещества легко подвергаются элюированию. Это обращенно-фазовая хроматография.

Ионообменная и эксклюзионная хроматография

В ионообменной хроматографии в качестве неподвижной фазы используют ионообменную смолу. Механизм разделения основан на ионообменных равновесиях. В эксклюзионной хроматографии разделение веществ происходит по размерам и способности молекул проникать через ситообразную структуру неподвижной фазы.

2. По технике выполнения хроматографии.

Колоночная хроматография

Разделение веществ исследуемой пробы проводится в специальных колонках (насадочные и капиллярные). Насадочную колонку заполняют сорбентом, а у капиллярной колонки внутреннюю стенку покрывают пленкой жидкости или твердыми частицами.

Плоскостная хроматография

Разделение веществ проводится на специальной бумаге (бумажная хроматография) или на тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография).

3. По способу проведения хроматографического анализа

Фронтальный метод

Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ, у которых времена удерживания увеличиваются в ряду **A** < **B** < **C**. Соответственно этому порядку компоненты располагаются в колонке. Однако происходит неполное разделение веществ. В чистом виде можно выделить лишь часть сорбирующегося компонента **A**; он движется первым вдоль слоя сорбента. За зоной компонента **A** следует в непосредственном контакте зона, содержащая смесь компонентов **A** и **B**. Третья зона содержит смесь **A**, **B** и **C** компонентов (рис. 97).

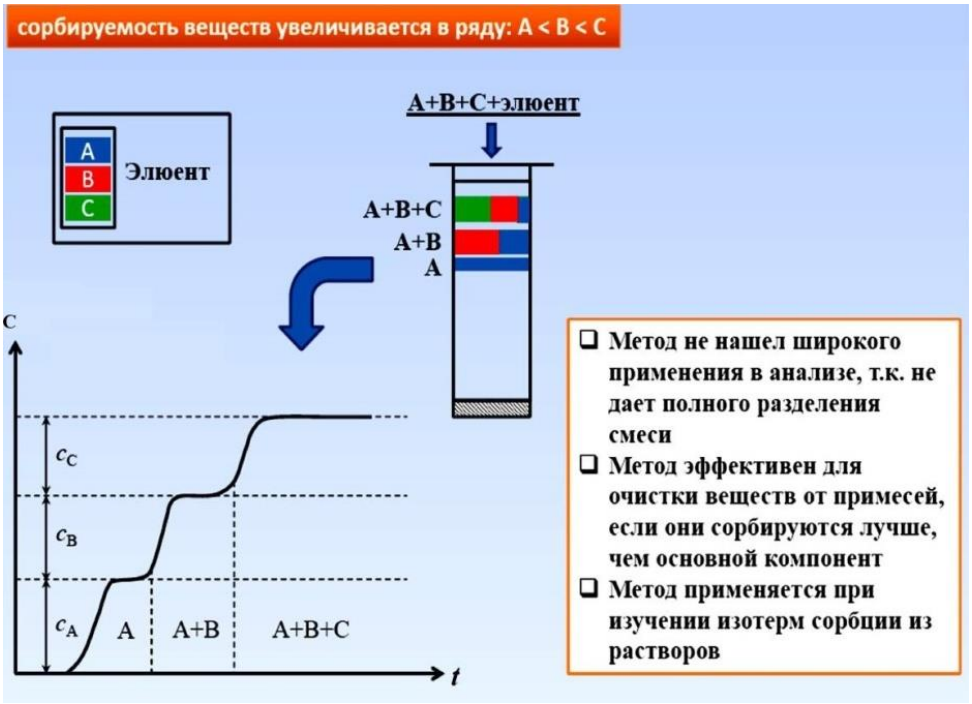


Рис. 97. Фронтальная хроматография

Вытеснительный метод

После ввода пробы хроматографическую колонку начинают промывать подвижной фазой, к которой добавлено вещество-вытеснитель **D**. Он обладает большей сорбируемостью, чем любое вещество из смеси: **A** < **B** < **C** < **D**. По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество **C**, которое в свою очередь вытесняет вещество **B** и т.д. Разделяемые вещества располагаются последовательно друг за другом. Каждый из компонентов пробы выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента (рис. 98).

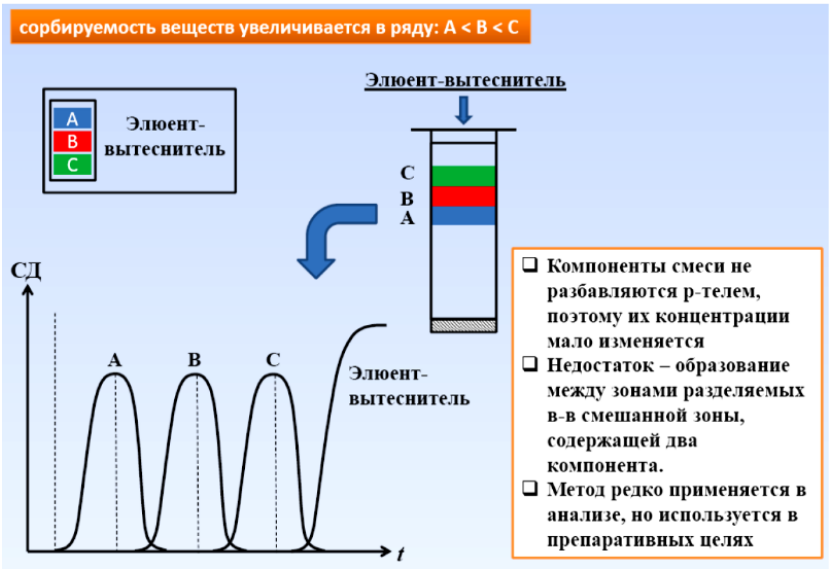


Рис. 98. Вытеснительная хроматография

Элюентный (проявительный) метод

Наиболее эффективный способ проведения колоночной хроматографии – элюентная хроматография.

Хроматографическую колонку промывают растворителем или газом-носителем (элюентом) **E**, обладающим меньшей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ: **E** < **A** < **B** < **C**. Затем в колонку вводят исследуемую смесь в виде порции раствора или газа и продолжают пропускать элюент. Разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью (рис. 99).

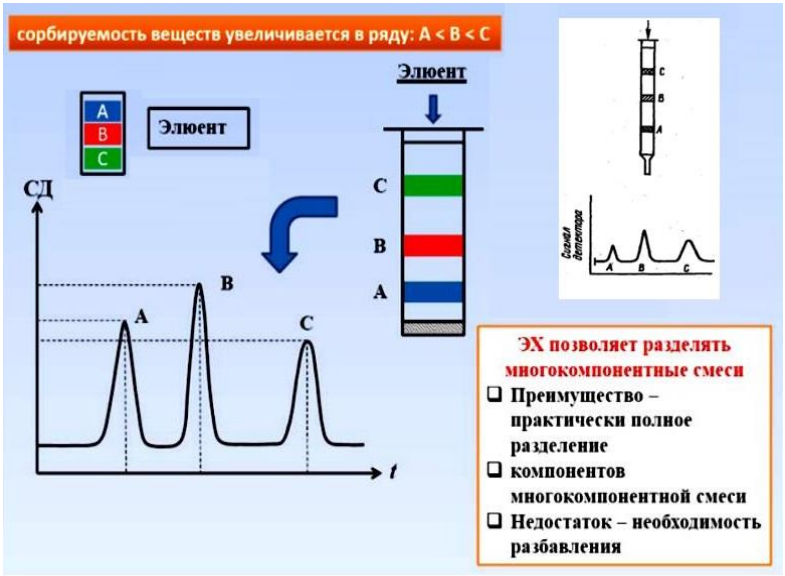


Рис. 99. Элюентная (проявительная) хроматография

Принципы хроматографического разделения

Основные виды хроматографии (тонкослойная хроматография, колоночная хроматография и газовая хроматография) следуют общим принципам с точки зрения того, как происходит разделение веществ смеси. В процессе хроматографического разделения химическое соединение взаимодействует с поверхностью адсорбента за счет образования различных межмолекулярных сил. После адсорбции/распределения вещество подвергается воздействию жидкости или газа, движущегося в одном направлении. В данных условиях он может преодолевать свои межмолекулярные взаимодействия с неподвижной фазой и распределяться в подвижной фазе. Затем снова адсорбируется/распределяется на стационарной фазе. Таким образом, разделяемые соединения находятся в постоянном равновесии между двумя фазами (рис. 100).

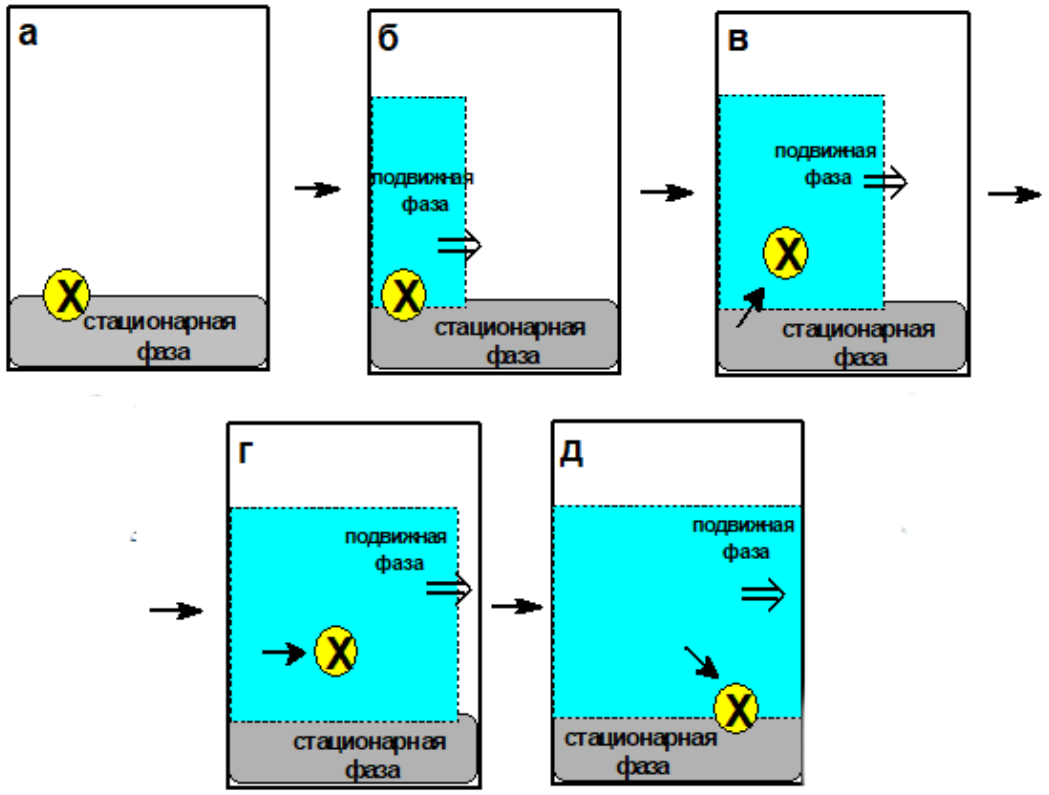


Рис. 100. Основные процессы хроматографического разделения вещества **X**:
а) адсорбция; б) воздействие подвижной фазы; в) разрыв связи молекулы X с неподвижной фазой; г) движение молекулы X с подвижной фазой (элюирование); д) повторное взаимодействие X с неподвижной фазой

Процессы **а-д** являются равновесными и постоянно повторяются. Нахождение веществ между подвижной (M - mobile) и неподвижной (S - stationary) фазами определяется коэффициентом распределения *K*. Значение

данной константы равновесия можно получить с использованием концентраций вещества **X** в неподвижной фазе (C_S) и в подвижной фазе (C_M) (1):

$$X_{(\text{стационарная фаза})} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} X_{(\text{подвижная фаза})}$$

Где: $$K = \frac{[X\ (\text{стационарная фаза})]}{[X(\text{подвижная фаза})]} = \frac{C_S}{C_M} \qquad (1)$$

K − коэффициент распределения

Хроматографическое разделение веществ заключается в том, что компоненты смеси взаимодействуют с неподвижной и подвижной фазами разное количество времени. Соединение, которое проводит много времени в подвижной фазе, отделяется от соединения, которое проводит большее количество времени в неподвижной фазе. Основной причиной, влияющей на время удерживания соединений, являются межмолекулярные силы, возникающие в каждой фазе. Если соединение имеет сильные межмолекулярные взаимодействия с неподвижной фазой, то в результате оно остается адсорбированным в течение более длительного периода времени, чем соединение с более слабыми межмолекулярными силами. Это заставляет соединения с разной силой межмолекулярных взаимодействий двигаться с разной скоростью.

3.7.2. Тонкослойная хроматография

Общая теория ТСХ

Во всех видах хроматографии (см. раздел 3.7.1) вещество находится в равновесии между неподвижной и подвижной фазами. В большинстве случаев в тонкослойной хроматографии неподвижной фазой является силикагель или оксид алюминия, а подвижной фазой является органический растворитель или смесь растворителей («элюент»), которая поднимается вверх по пластине за счет капиллярных сил (рис. 101).

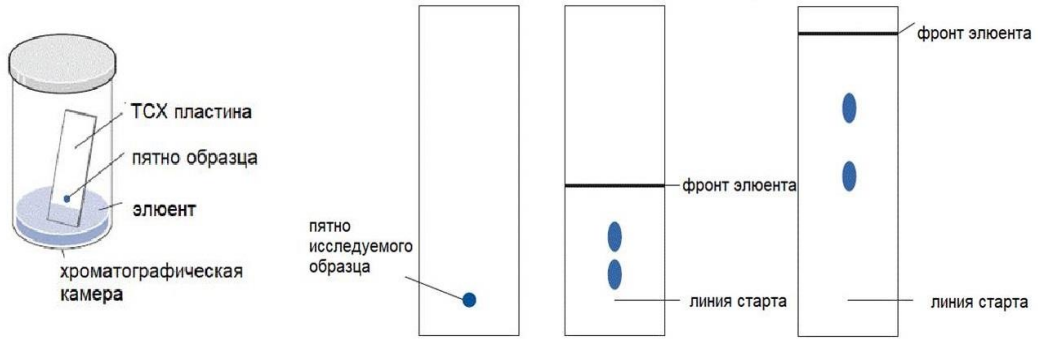


Рис. 101. Наблюдаемое разделение веществ в процессе тонкослойной хроматографии (ТСХ)

Структура силикагеля имеет в составе связи Si-O и O-H. На поверхности силикагеля адсорбирован слой молекул воды ($SiO_2 \cdot xH_2O$). Формы межмолекулярных взаимодействий веществ с силикагелем аналогичны взаимодействиям с оксидом алюминия ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) (рис. 102). ТСХ является нормально-фазовой в случае использования полярной неподвижной фазы, которая вступает в контакт с неполярной подвижной фазой. Это наиболее распространенная форма тонкослойной хроматографии, которая используется в аналитических целях. Реже используется обращенно-фазовая ТСХ с неполярной фазой и полярной подвижной фазой. На рис. 102 показано, как *орто*-нитроанилин взаимодействует с поверхностью силикагеля за счет образования межмолекулярных связей. В этом случае *орто*-нитроанилин взаимодействует с поверхностью силикагеля за счет образования водородных связей (рис. 102а). Когда элюент проходит через слой нанесенного вещества, устанавливается равновесие между веществом, адсорбированным на неподвижной фазе, и растворенным в подвижной фазе (рис. 102б). Находясь в подвижной фазе, соединение перемещается вверх по пластине вместе с потоком жидкости (рис. 102в), где затем снова адсорбируется на неподвижной фазе по мере передвижения элюента по поверхности пластины.

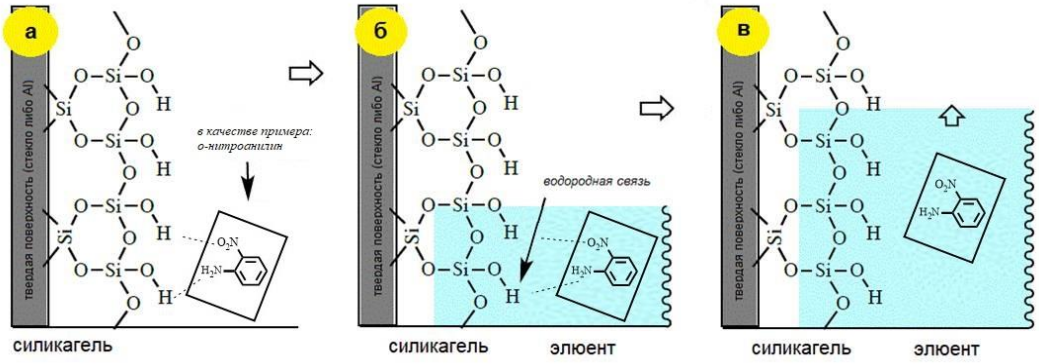


Рис. 102. а) *орто*-нитроанилин на стартовой линии пластины ТСХ; б) движение элюента по пластине ТСХ; в) нахождение *орто*-нитроанилина в подвижной фазе после разрыва межмолекулярных связей с поверхностью силикагеля.

Для качественной оценки того с какой силой происходит удерживание вещества на поверхности сорбента пластины ТСХ в определенных условиях, используют показатель R_f (коэффициент подвижности). Коэффициент подвижности R_f соединения зависит от проведенного количества времени в неподвижной и подвижной фазах. Анализ тонкослойной хроматограммы заключается в определении отношения расстояния, пройденного каждым соединением на пластине, к расстоянию, пройденному растворителем. Измерение расстояний производится от центра нанесенного пятна исследуемого вещества. Наилучшие результаты получаются на

хроматограммах, на которых пятна имеют диаметр менее 3 мм. Если после проявления пластины следом за пятном образца тянется «хвост», измерение нужно проводить от самой широкой части пятна. Показатель R_f рассчитывается по формуле (2):

$$Rf = \frac{L_X}{L_M} \quad \text{, где } L_X - \text{пройденное расстояние вещества X} \qquad (2)$$
$$L_M - \text{пройденное расстояние подвижной фазы}$$

Пример определения значений R_f для двух веществ, показано на рис. 103.

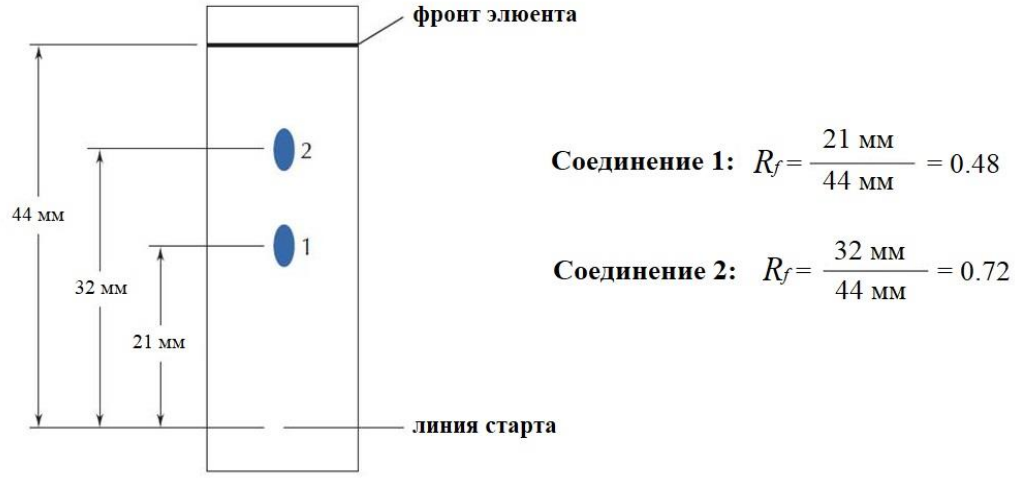


Рис. 103. Расчет коэффициента подвижности R_f

Если два образца имеют одинаковые значения R_f, вы не должны делать вывод, что это одно и то же соединение, без проведения дополнительного анализа. При соблюдении конкретных экспериментальных условий вещество всегда перемещается на фиксированное расстояние относительно пути, проходимого фронтом элюента (рис. 103). Значение R_f соединения зависит от его структуры, а также от используемого адсорбента и подвижной фазы. Это физическая характеристика соединения, как, например, являются физическими характеристиками его температура кипения или плавления.

Всякий раз, когда получают хроматограмму, значение R_f должно быть рассчитано для каждого вещества. Важные данные, которые необходимо указать при получении хроматограммы:

- Марка, тип подложки и адсорбент на пластине ТСХ
- Подвижная фаза
- Метод проявления хроматограммы
- Значение R_f для каждого вещества

Равновесное распределение вещества между двумя фазами зависит от нескольких факторов:

1. Сила межмолекулярных взаимодействий между образцом и неподвижной фазой. Соединение, которое образует сильные

межмолекулярные связи с силикагелем или оксидом алюминия, будет проводить большую часть времени элюирования на слое сорбента. Это означает, что он будет проводить меньше времени в подвижной фазе, в результате чего он окажется в нижней части пластины ТСХ и будет иметь низкое значение R_f. Соединения, содержащие сильные электроотрицательные элементы, такие как кислород или азот, способны образовывать крепкие водородные связи с полярной неподвижной фазой. Такие соединения будут иметь более низкие значения R_f, чем соединения аналогичного строения без данных атомов, которые могут взаимодействовать только через лондоновские дисперсионные силы.

2. Сила взаимодействия вещества с подвижной фазой. Подвижная фаза всегда менее полярная, чем неподвижная фаза в нормально-фазовой ТСХ, где полярные соединения имеют тенденцию меньшего сродства к подвижной фазе, чем неполярные соединения (на основе принципа «подобное растворяется в подобном»). Таким образом, полярные соединения, как правило, проводят меньше времени элюирования в подвижном состоянии, чем неполярные соединения, поэтому они перемещаются вверх по пластине «медленнее» и имеют более низкий R_f. Степень взаимодействия соединения с неподвижной и подвижной фазами приводит к одному и тому же выводу:

• Чем сильнее межмолекулярные взаимодействия неподвижной фазы с веществом (чем больше полярных функциональных групп в соединении), тем больше времени соединение будет оставаться неподвижным – низкое R_f

• Чем больше полярных функциональных групп присутствует в соединении, тем меньше оно склонно притягиваться к менее полярному элюенту и тем меньше времени соединение будет оставаться подвижным − низкое R_f

Таким образом, соединение с более низким R_f, как правило, имеет больше полярных функциональных групп, чем соединение с более высоким R_f (рис. 104).

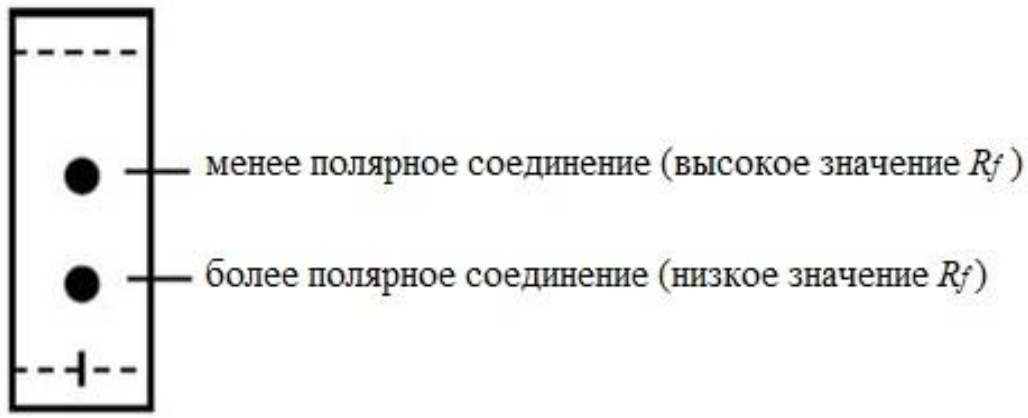


Рис. 104. Зависимость R_f веществ от их полярности

В качестве примера показана элюированная пластина ТСХ с азобензолом, *орто*-нитроанилином и *пара*-нитроанилином, чтобы продемонстрировать влияние структурных особенностей веществ на R_f (рис. 105). Относительный порядок R_f отражает тенденцию изменения полярностей веществ в ряду.

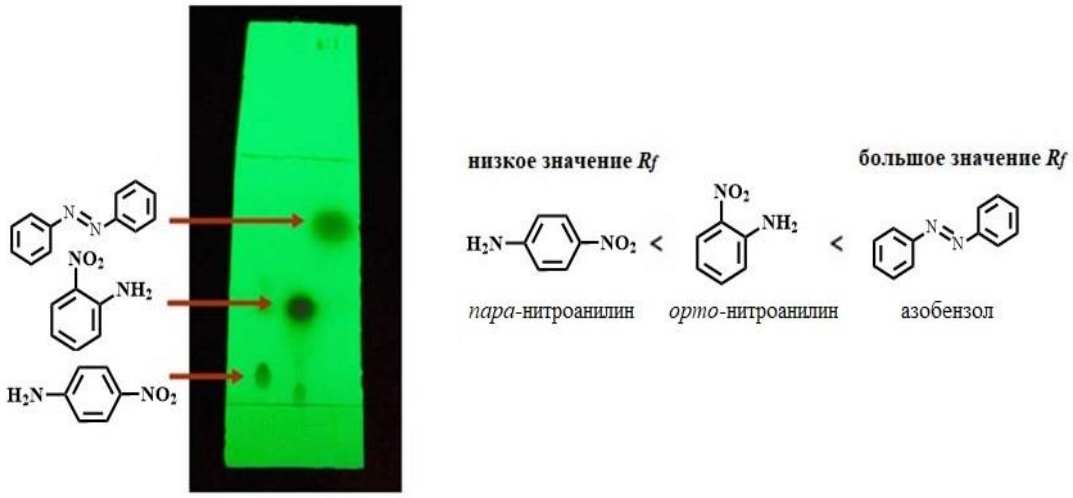


Рис. 105. ТСХ *пара*-нитроанилина (дорожка 1), *орто*-нитроанилина (дорожка 2) и азобензола (дорожка 3): элюент: четыреххлористый углерод:ацетон 5:1; проявление веществ в УФ-свете.

Пара-нитроанилин и *орто*-нитроанилин имеют полярные функциональные группы NH_2 и NO_2, поэтому имеют более низкие значения R_f, чем азобензол, в структуре которого менее полярная -N=N- связь. Все три соединения способны образовывать водородные связи с полярной неподвижной фазой, но с разной энергией. В случае *пара*- и *орто*-нитроанилина энергии водородных связей с неподвижной фазой выше с *пара*-нитроанилином, так как отсутствуют внутримолекулярные водородные связи в отличие от *орто*-нитроанилина (рис. 106а и 106б). Азобензол взаимодействует с неподвижной фазой через слабые водородные и лондоновские дисперсионные силы (рис. 106в). Будучи наименее «полярным» из этого ряда, азобензол лучше всего растворяется в слабополярном элюенте. По этим причинам азобензол находится наименьшее время в неподвижной фазе и большую часть времени в подвижной фазе. Из-за этого азобензол перемещается дальше всех по пластине и имеет самый высокое R_f значение.

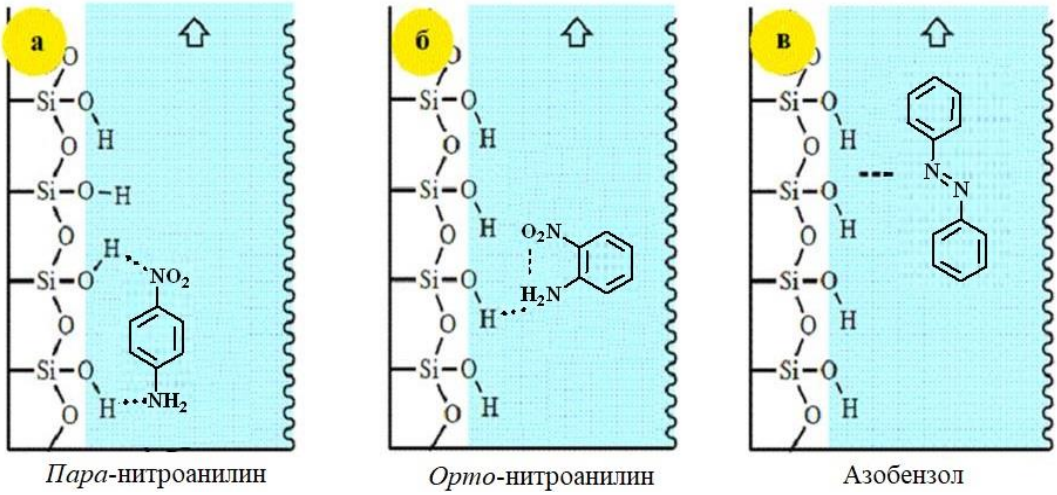


Рис. 106. Схематическое изображение влияния межмолекулярных сил на удерживание веществ полярной неподвижной фазой

Состав неподвижной фазы

Адсорбенты нормально-фазовой хроматографии.

Силикагель и оксид алюминия готовят в виде активированных мелкоизмельченных порошков. Активация происходит при нагревании сорбента до 150-200°C с удалением адсорбированной воды. Силикагель проявляет кислотные свойства, и обычно он эффективно разделяет кислые и нейтральные соединения средней полярности. Оксид алюминия доступен в кислых, основных и нейтральных составах для разделения относительно неполярных соединений. Пластины для ТСХ так же следует активировать перед использованием, чтобы удалить адсорбированную воду. Активация осуществляется нагреванием листов в муфеле в течение 15-30 минут при температуре рекомендованной производителем.

Целлюлоза менее полярная, чем силикагель и оксид алюминия, и используется для распределительной хроматографии водорастворимых и достаточно полярных органических соединений, таких как сахара, аминокислоты и производные нуклеиновых кислот. Целлюлоза может адсорбировать до 20% своей массы. Бумажная хроматография является примером использования целлюлозы в качестве неподвижной фазы.

Адсорбенты обращенно-фазовой хроматографии.

Адсорбенты, используемые для обращенно-фазовой хроматографии, основаны на модифицированном силикагеле путем замены гидроксильных групп на алкоксигруппы с длинноцепочечными алкильными группами, такие как $(CH_2)_{17}CH_3$. Алкильные группы образуют неполярную жидкую стационарную фазу. В обращенно-фазовой хроматографии используют полярные органические растворители, такие как метанол или ацетонитрил,

которые хорошо смешиваются с водой. В обращенно-фазовой ТСХ порядок движения веществ вверх по пластине обратный нормально-фазовой ТСХ. Более полярные соединения перемещаются вверх по пластине ТСХ быстрее, чем менее полярные соединения, которые более прочно связываются с поверхностью неполярного адсорбента.

Техника выполнения тонкослойной хроматографии

Образец должен быть растворен в летучем органическом растворителе. При нанесении разбавленного 1-2% раствора пробы не происходит перенасыщения сорбента, что приводит к лучшему разделению веществ. Поскольку атмосфера в проявочной камере должна быть насыщена парами растворителя, то поэтому растворитель должен обладать высокой летучестью при комнатной температуре. При анализе твердых и нелетучих соединений растворяют 10-20 мг вещества в 1 мл растворителя. Затем осторожно наносят капилляром пятна разбавленного раствора образца диаметром 1-2 мм на один конец поверхности пластины. Размер пятен должен быть небольшим для эффективного разделения компонентов образца. Важно не перегружать пластину слишком большим количеством нанесенного образца, так как это приводит к образованию больших пятен и, следовательно, к плохому разделению компонентов.

Какое количество проб можно расположить на поверхности пластины ТСХ? Если используется 2.0 х 6.7 см пластина ТСХ, то на нее можно наносить два образца (рис. 107); пятно на каждой дорожке должно быть на расстоянии 0.3-0.4 см от края пластины. Пятна увеличиваются в размерах за счет диффузии во время элюирования. Если они расположены слишком близко друг к другу или к краю пластины, то полученная хроматограмма станет трудной для интерпретации. Важно очень легко наносить пятна исследуемого образца стеклянным капилляром, чтобы не происходило нарушение слоя адсорбента, и быстро, чтобы на адсорбенте формировалась маленькая капля образца (рис. 107).

Процесс элюирования пластины ТСХ осуществляется в закрытой камере, содержащей соответствующий для хроматографии элюент. Чтобы обеспечить хорошее хроматографическое разделение веществ, камера должна быть насыщена парами растворителя, чтобы предотвратить испарение растворителя с пластины ТСХ по мере того, как растворитель поднимается вверх по пластине. Вставка фильтровальной бумаги на три четверти внутри проявочной камеры помогает насытить ее атмосферу парами растворителя за счет впитывания растворителя в бумагу (рис. 108). Бумажный фильтр должен быть немного короче пластины ТСХ, чтобы пластина не касалась бумаги. После добавления нужного количества растворителя слегка встряхивают закрытую камеру для ТСХ, чтобы бумажный фильтр пропитался

растворителем. Слой элюента на дне камеры должен быть неглубоким (3-4 мм). Если уровень растворителя в камере слишком высокий, то пятна на пластине могут оказаться ниже уровня растворителя. В этих условиях пятна вымываются растворителем, что приведет к получению неразрешенной хроматограммы.

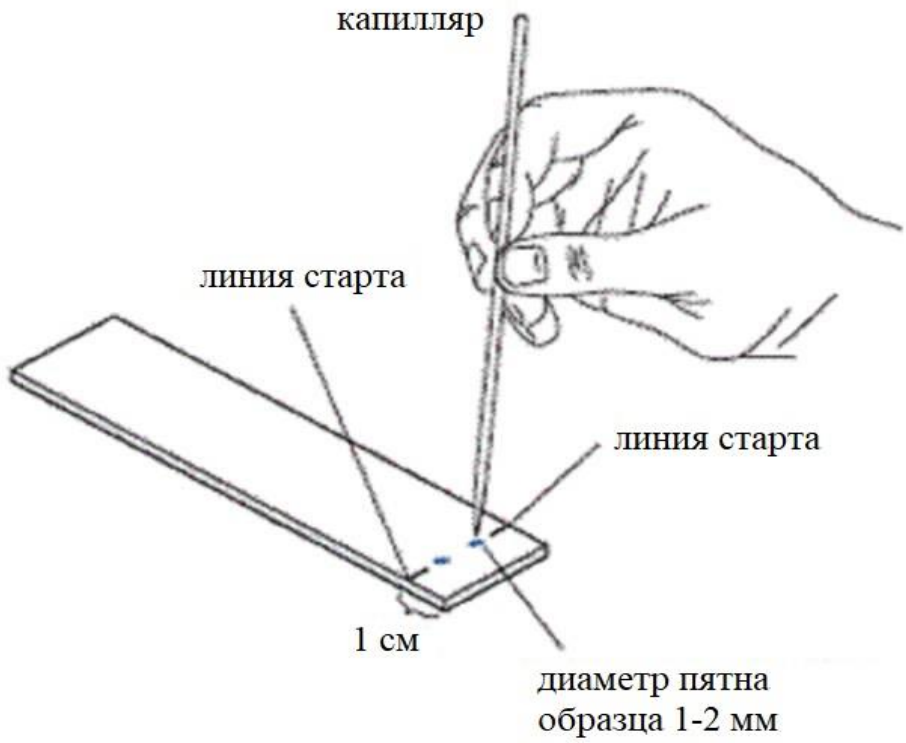


Рис. 107. Нанесение исследуемых образцов на поверхность пластины ТСХ

ТСХ пластину осторожно помещают в камеру с помощью пинцета, следя за тем, чтобы она была ровной и не касалась бумажного фильтра. Затем нужно закрыть камеру. Постепенно адсорбент становится влажным и становится заметным граница фронта элюента. Проявление хроматограммы обычно занимает 5-10 мин, если камера насыщена парами растворителя. Конечное положение фронта растворителя должно быть зафиксировано до того, как произойдет какое-либо испарение. Анализ хроматограммы требует точного знания расстояний, пройденных соединениями вверх по пластине ТСХ, относительно расстояния, пройденного элюентом. Прежде чем визуализировать хроматограмму, позвольте проявляющему растворителю испариться с пластины.

Увеличение полярности элюента в нормально-фазовой ТСХ приводит к увеличению значения R_f соединения по двум причинам:

1. При уравновешивании между полярной неподвижной фазой и неполярным элюентом полярное соединение имеет тенденцию больше

удерживаться полярной неподвижной фазой и тем самым иметь низкий R_f. Если элюент сделать умеренно полярным, полярные соединения больше притягиваются к подвижной фазе, вызванным изменением равновесия, так что соединение проводит больше времени в подвижной фазе. Это приводит к более высокому R_f.

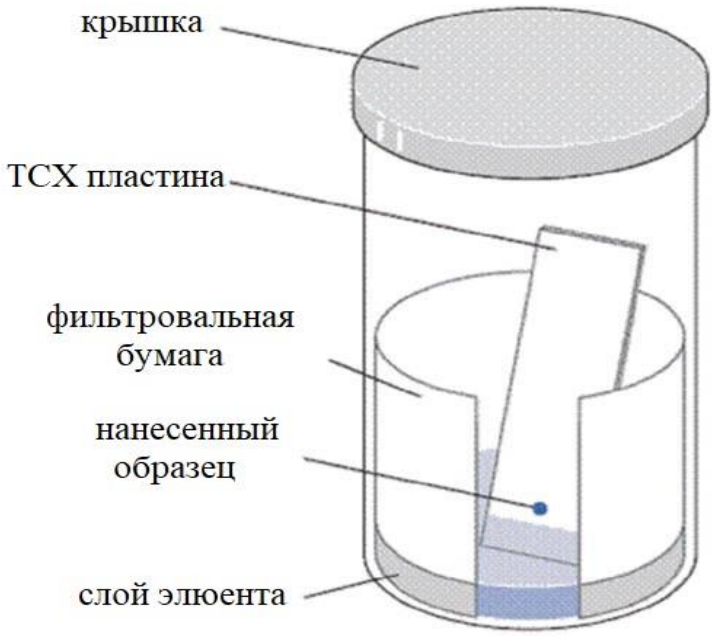


Рис. 108. Камера для ТСХ

2. Полярный растворитель может занимать участки связывания на поверхности силикагеля или оксида алюминия, так что он вытесняет образец из неподвижной фазы. Если полярный растворитель способен образовывать водородные связи и, следовательно, прочно связываться с неподвижной фазой, он может связывать сайты связывания и заставлять менее полярные соединения проводить больше времени в подвижной фазе. Результатом является увеличение R_f как для полярных, так и для неполярных соединений.

Наблюдаемые дефекты при выполнении ТСХ и способы их избежать. Иногда фронт растворителя может проходить неравномерно по пластине ТСХ. Это происходит, если пластина была помещена в камеру под небольшим наклоном, в результате чего элюент попадает на неё во время помещения в камеру. Нередко растворитель быстро поднимается вверх по краям пластины, так как капиллярные силы, возникающие на краях, несколько сильнее, чем в центре. Это может привести к тому, что образцы, расположенные слишком близко к краю, будут перемещаться быстрее. По этой причине образцы не должны располагаться ближе 3-4 мм от краев пластины, иначе пятна могут перемещаться неравномерно (рис. 109).

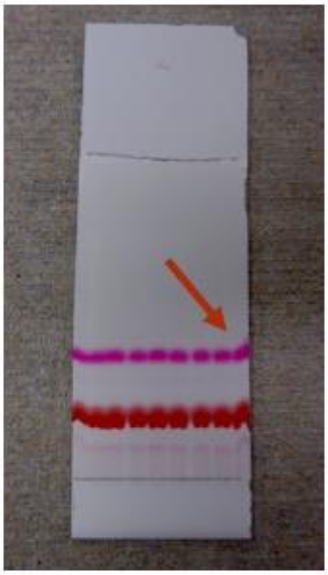


Рис. *109.* Неравномерное движение веществ по пластине ТСХ

Если на одной пластине требуется расположить более двух образцов, не стоит экономить на размерах используемой пластины ТСХ. Образцы могут казаться достаточно рассредоточенными при нанесении на стартовую линию, но после элюирования они могут перекрываться, поскольку в процессе пятна увеличиваются (рис. 110а). Пятно соединения всегда больше после элюирования по сравнению с его первоначальным размером (рис. 110б и 110с), потому что диффузия происходит во всех направлениях (при контакте с жидкостью вещество диффундирует как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении).

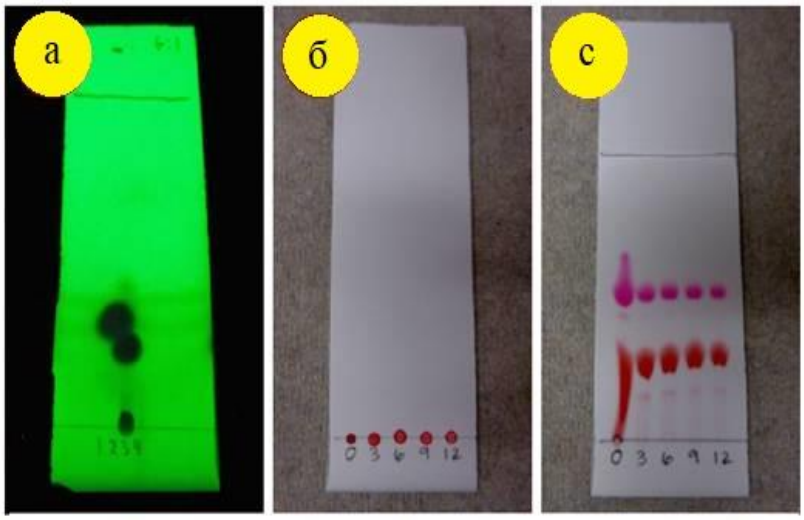


Рис. 110. Изменение размеров пятен веществ во время элюирования

Выбор подвижной фазы

В нормально-фазовой ТСХ используют неполярную подвижную фазу для разделения неполярных соединений и полярную подвижную фазу для полярных соединений. Однако выбор подходящего элюента часто является методом проб и ошибок, особенно если для хорошего разделения веществ требуется определенная смесь растворителей. Растворитель, под действием которого не происходит перемещение соединений из линии старта, недостаточно полярен, в то время как растворитель, вызывающий перемещение всех соединений в виде одного пятна на уровне фронта элюента, слишком полярен (рис. 111а и 111б). На рис. 111с показано использование наиболее подходящего элюента, приводящего к наилучшему разделению веществ. Высокополярные растворители в больших концентрациях редко используются в нормально-фазовой ТСХ, за исключением случаев обращенно-фазовой.

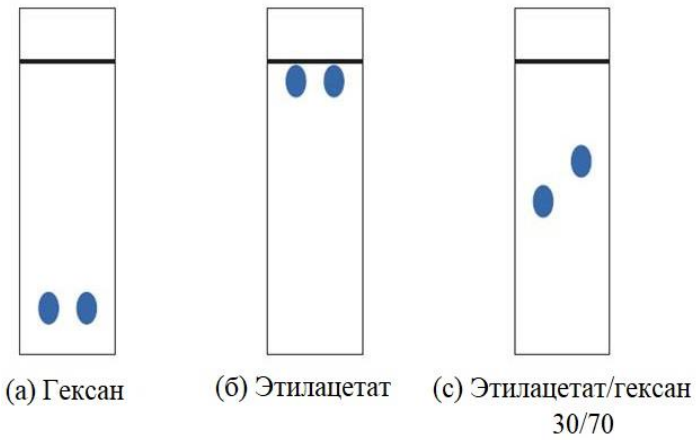


Рис. 111. Влияние полярного растворителя подвижной фазы на R_f соединений

Если вы знаете структуры соединений, входящих в состав анализируемого образца, можно применить знания относительной полярности растворителей подвижной фазы (рис. 112). На рис. 112 показана относительная полярность используемых растворителей в ТСХ и основных классов органических соединений. Если состав анализируемой смеси неизвестен, лучше использовать неполярную подвижную фазу, в виде таких растворителей как *н*-гексан, петролейный эфир, четыреххлористый углерод. Затем можно увеличивать полярность подвижной фазы полярным растворителей, который обязательно должен хорошо смешиваться с основным компонентом в любых соотношениях (таблица 13).

Рис. 112. Относительная полярность растворителей и органических соединений

В тонкослойной хроматографии в качестве подвижной фазы часто используют смесь растворителей *н*-гексан и этилацетат. Для начала можно использовать смесь растворителей в соотношении 50:50, чтобы увидеть, насколько эффективно происходит разделение и как далеко перемещаются соединения по пластине. Если соединения имеют значения $R_f > 0.5$, нужно сделать смесь растворителей с более высоким процентным содержанием *н*-гексана; и наоборот, если соединения имеют $R_f = 0.1 \div 0.2$, нужно сделать смесь растворителей с более высоким процентным содержанием этилацетата.

Таблица 13

Подвижные фазы, часто применяемые в хроматографии

н-Гексан/диэтиловый эфир	стандартное разделение неполярных соединений
н-гексан/этилацетат	стандартное разделение полярных соединений
н-гексан/ТГФ	стандартное разделение более полярных соединений
н-гексан/ацетон	
хлористый метилен/метанол	разделение очень полярных соединений
Хлороформ/метанол/1% р-р $NH_{3(водн.)}$	разделение аминов

Универсальных серий растворителей не существует. Элюирующая способность растворителей зависит не только от типа адсорбента, но и часто от природы разделяемых соединений. Нет единой зависимости между свойствами растворителя (дипольный момент, диэлектрическая проницаемость и т.д.) и его элюирующей способностью. Также нет зависимости между растворимостью соединения и его способностью адсорбироваться. Приведенные на рис. 113 серии растворителей, которые

были получены экспериментально, могут быть использованы в большинстве случаев хроматографического разделения (растворители расположены слева направо в порядке возрастания элюирующей способности).

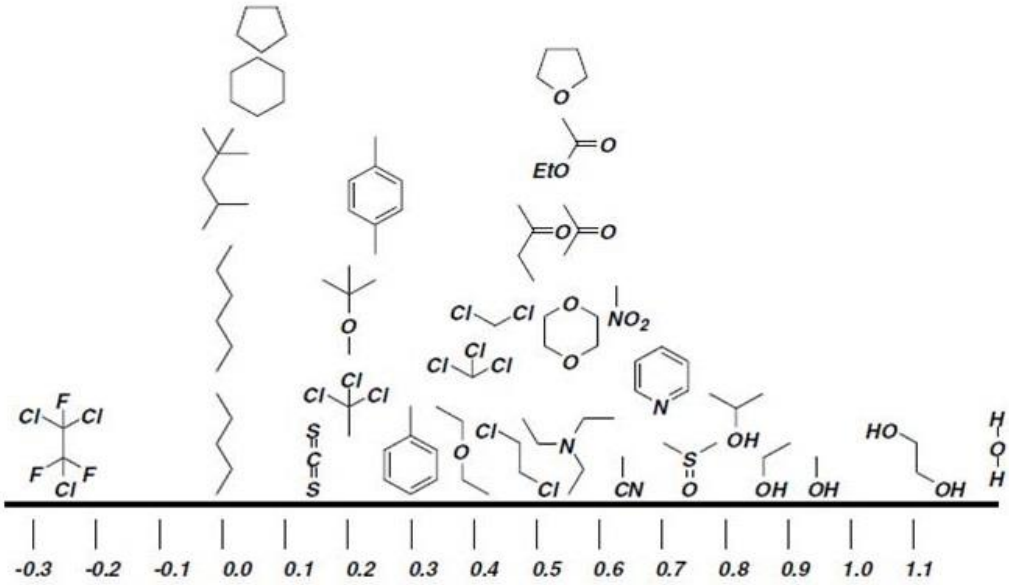


Рис. 113. Графическое представление элюотропного ряда в нормально-фазовой хроматографии на Al_2O_3 (на логарифмической шкале параметр адсорбционной силы растворителей ε^0)

Методы проявления пятен на пластинах для ТСХ

Хроматографическое разделение окрашенных соединений обычно можно увидеть непосредственно на пластине ТСХ, но бесцветные соединения требуют дополнительных методов визуализации. Самый простой метод визуализации предполагает использование адсорбентов, содержащих флуоресцентный индикатор (рис. 114).

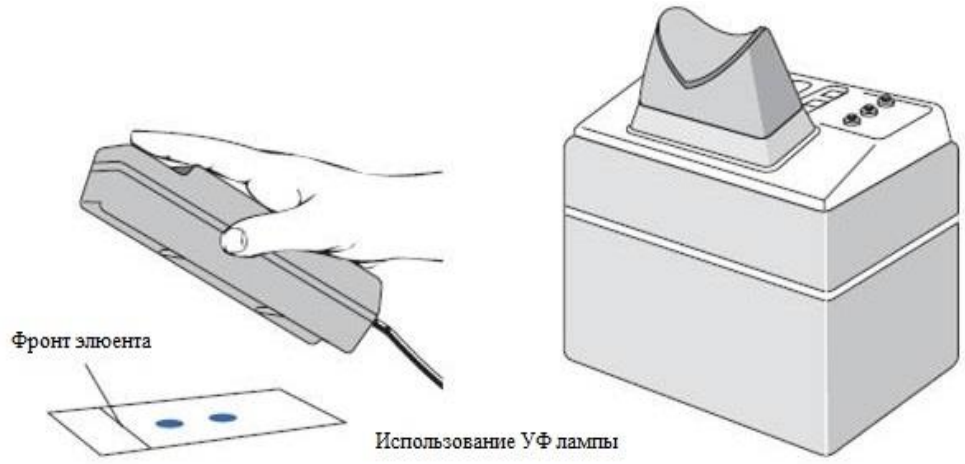


Рис. 114. Применение УФ света для визуализации пятен на хроматограммах

Нерастворимое неорганическое флуоресцентное соединение редко влияет на результаты хроматографии и упрощает визуализацию. Большинство коммерчески приобретаемых пластин для ТСХ содержат флуоресцентный материал (например, сульфид цинка) в силикагеле или в оксиде алюминия, поэтому фон пластины будет выглядеть зеленым при просмотре в коротковолновом УФ-свете (254 нм). Разделенные соединения на пластине ТСХ проявляются в виде темных пятен на флуоресцентном поле, поскольку вещества, образующие пятна, обычно подавляют флуоресценцию адсорбента, как показано на рис. 115.

Рис. 115. (а) Применение УФ лампы, (б) ящик с УФ лампой для защиты глаз от интенсивного излучения, (в) проявление пятен под УФ светом

Наиболее наглядная визуализация наблюдается в случае ароматических соединений и сильно сопряженных систем, так как они сильно поглощают УФ свет. Большинство соединений с другими функциональными группами не поглощают УФ-свет при определенных длинах волн и их пятна не выглядят темными под УФ-лампой. Поскольку соединения остаются неизменными после просмотра в УФ-свете, впоследствии на той же пластине можно использовать другие методы визуализации, которые рассмотрим ниже.

Реагенты для проявления пятен на хроматограммах при ТСХ.

Существует много методов химического воздействия на вещества, которые могут превратить бесцветные соединения на пластине ТСХ в цветные пятна. Пластину либо распыляют, либо погружают в реагент, который вступает в химическую реакцию с соединением на пластине ТСХ, превращая его в окрашенное соединение, что позволяет увидеть пятно невооруженным глазом. Поскольку в данном процессе происходит химическая реакция, принято осторожно нагревать пластину после воздействия реагента, чтобы ускорить реакцию. Не каждое соединение может взаимодействовать с конкретным реагентом. Конкретный реагент-краситель следует выбирать на основе предполагаемой структуры соединения, которое вы хотите визуализировать.

Бесцветные органические соединения различных типов можно проявлять парами йода (I_2). Метод является универсальным и обладает высокой чувствительностью. Пятна на пластине проявляются в течение 30-60

секунд. Пятна желто-коричневого цвета образуются в результате реакции веществ с парами йода. Цветные пятна исчезают за короткий промежуток времени из-за обратимости реакции, поэтому их необходимо фиксировать сразу же после появления. Пятна веществ появляются снова, если пластину обработать парами йода (рис. 116).

Окрашивание происходит из-за того, что йод образует окрашенные комплексы со многими органическими соединениями (этот реагент-краситель будет работать примерно с половиной соединений, с которыми вы можете столкнуться). Этот метод считается «полуразрушающим», поскольку комплексообразование обратимо. Йод в конечном итоге испаряется с пластины ТСХ, оставляя исходное соединение. Когда окраска исчезнет, можно использовать другой метод визуализации пятен на пластине ТСХ

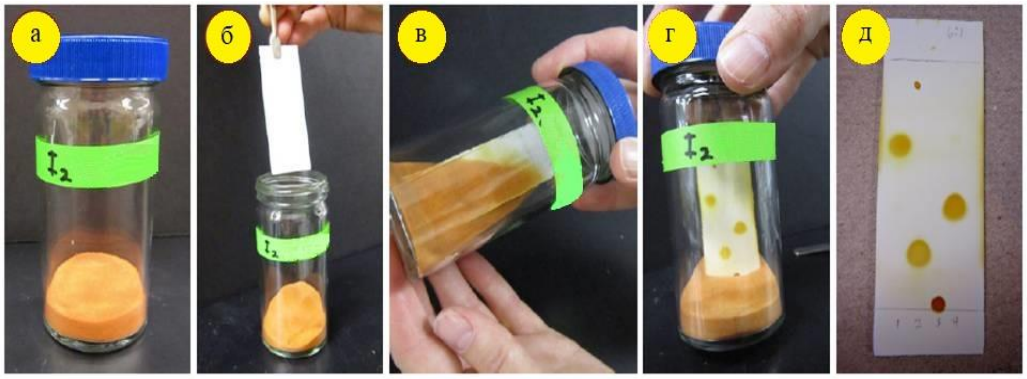


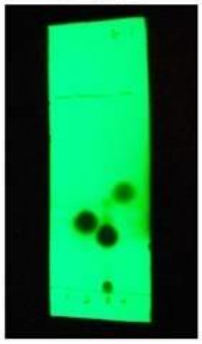
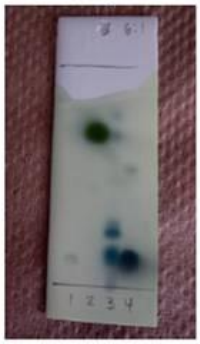
Рис. 116. Проявление йодом пятен веществ на хроматограмме при ТСХ

Также универсальным методом визуализации веществ на пластине ТСХ является метод окисления и обугливания веществ. Пластину ТСХ с веществами обрабатывают 50-98% раствором H_2SO_4 и нагревают несколько минут при 100-150 °С, в результате чего соединения проявляются в виде черных пятен. Аналогичный результат возникает при обработке пластины ТСХ хромовой смесью или 5-10% раствором бихромата калия или натрия в 40-50%-ной H_2SO_4. Можно использовать 5-10%-ный раствор HNO_3 в концентрированной H_2SO_4.

Существуют другие методы визуализации веществ при ТСХ, которые являются более узконаправленными. Применение реагентов-красителей данных методов визуализации распространяется на конкретные классы органических соединений. Например, такими реагентами являются: анисовый альдегид, ванилин, перманганат калия, фосфорномолибденовая кислота, хлорид железа(III) и бромкрезоловый зеленый (таблица 14). *Подробная информация про данные методы визуализации и способы приготовления растворов реагентов см. в приложении 5.*

Таблица 14

Способы проявления пятен на хроматограммах, полученных методом ТСХ

способы визуализации веществ на хроматограммах	УФ-свет 	Йод	Анисовый альдегид	Ванилин
Органические соединения	Ароматические и сопряженные соединения	Сильно проявляет ароматические соединения	альдегиды, кетоны и спирты	альдегиды, кетоны и спирты
способы визуализации веществ на хроматограммах	Перманганат калия	Фосфорномолибденовая кислота 	Хлорид железа(III)	Бромкрезоловый зеленый
Органические соединения	Алкены, алкины, альдегиды, спирты	Спирты, фенолы, алкены и многие карбонильные соединения	Фенолы	Карбоновые кислоты

Применение ТСХ

1. Оценка чистоты вещества.

Одним из предназначений ТСХ в органической химии является оценка чистоты вещества. На рис. 117 представлены хроматограммы ТСХ ацетофенона и коричного альдегида, визуализированые в УФ-свете. Образец ацетофенона был проявлен в виде одного пятна на пластине ТСХ, что указывает на то, что реагент, вероятно, чистый. Напротив, коричный альдегид, представлен в виде смеси, поскольку в его хроматограмме содержится два больших пятна, а также несколько более тусклых пятен. Альдегиды склонны к окислению до карбоновых кислот кислородом воздуха.

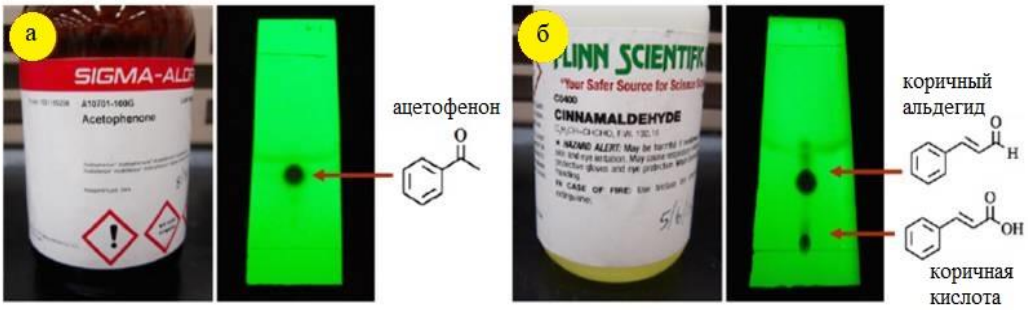
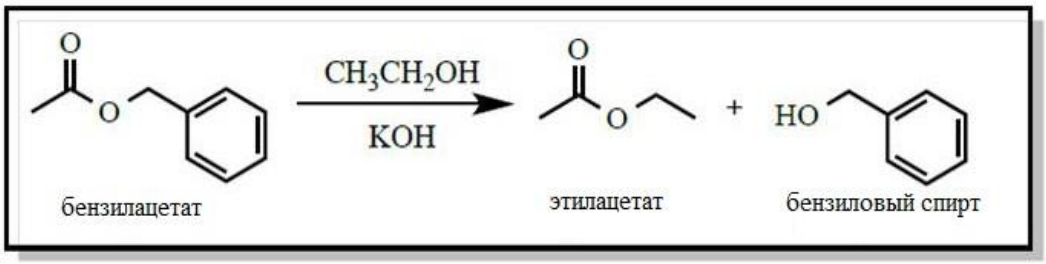


Рис. *117*. ТСХ (а) ацетофенона и (б) коричного альдегида

2. Контроль протекания химической реакции.

Контроль протекания реакции с помощью ТСХ заключается в том, чтобы отметить исчезновение исходных реагентов на дорожке реакционной смеси и появление пятна продукта реакции. Когда исходные реагенты полностью исчезнут, можно сделать вывод, что реакция завершена и можно выделять соответствующий продукт реакции.

Чтобы продемонстрировать контроль реакции с помощью ТСХ, рассмотрим реакцию переэтерификации бензилацетата с этанолом, которую изучали в течение времени (рис. 118).



На первую дорожку каждой пластины ТСХ (обозначенную «БА») наносили разбавленный раствор бензилацетата. На третью дорожку каждой пластины в разное время наносили реакционную смесь (обозначенную «РС»). На центральной дорожке (обозначенной «Mix») нанесена смесь бензилацетата и реакционной смеси.

Из данных ТСХ видно, что реакция полностью проходит в течение 20 минут и продукт можно выделять.

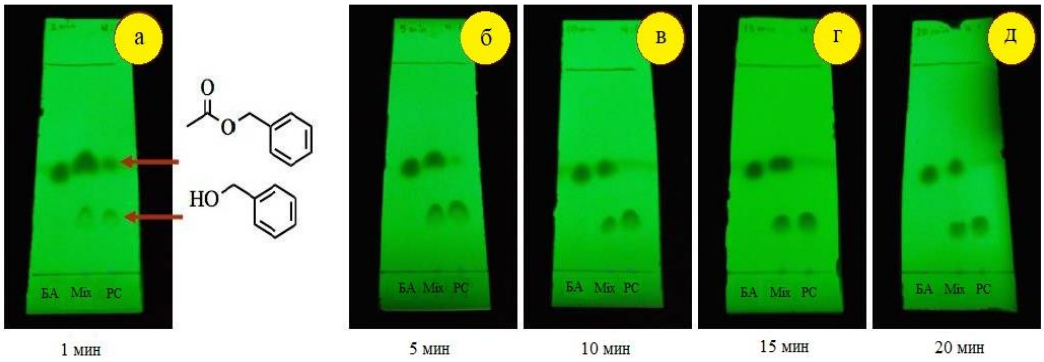


Рис. 118. Контроль реакции переэтерификации с помощью ТСХ:
элюент *н*-гексан : этилацетат 4 : 1. Визуализация пятен под действием УФ-света: (а) после 1 мин, (б) после 10 мин, (в) после 15 мин, (г) после 20 мин

3.7.3. Жидкостная хроматография

В отличие от тонкослойной хроматографии, жидкостную хроматографию можно проводить с широким диапазоном количества смеси веществ, от нескольких миллиграмм для ВЭЖХ до 10 грамм и более для колоночной и флэш-хроматографии. Жидкостную хроматографию применяют как для аналитических целей, так и для препаративного разделения органических веществ.

Неподвижная фаза

Адсорбенты для нормально-фазовой хроматографии. В настоящее время в большинстве осуществляемых хроматографических разделений органических соединений используется силикагель ($SiO_2 \cdot xH_2O$), поскольку он позволяет разделять соединения с широким диапазоном полярности. Оксид алюминия ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) так же используется для разделения веществ низкой и средней полярности и особенно чувствительных к кислой среде. Преимущество силикагеля в том, что он с меньшей вероятностью, чем оксид алюминия, вызывает химическую реакцию с разделяемыми веществами. Оба адсорбента образуют полярную неподвижную фазу (оксид алюминия более полярен, чем силикагель). Активированный оксид алюминия изготавливают для хроматографии в виде тонкоизмельченного порошка нейтрального (pH = 7), щелочного (pH > 10) и кислого (pH < 4) типа. Различные марки адсорбента сильно различаются по адсорбционным свойствам, в основном из-за количества воды, адсорбированной на поверхности. Адсорбционные свойства силикагеля могут так же различаться от одного производителя к другому или даже в пределах разных партий одного и того же производителя. Следовательно, подвижная фаза, ранее подобранная для конкретного анализа, может не подойти для разделения той же самой смеси образцов.

В нормально-фазовой хроматографии в качестве подвижной фазы применяют неполярную либо умеренно полярную подвижную фазу. Пропускание подвижной фазы через колонку с неподвижной фазой может осуществляться при атмосферном либо при высоком давлении, где последний вариант получил название флэш-хроматография. При проведении колоночной хроматографии при атмосферном давлении обычно наблюдается умеренное разрешение веществ. С помощью флэш-хроматографии можно достигнуть высокого разрешения веществ. В колоночной хроматографии используются относительно большие по размеру− более 37 мкм− частицы адсорбента, которые обеспечивают достаточно быстрый поток подвижной фазы в условиях низкого давления. В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) используются более мелкие частицы адсорбента, что требует высокого давления для пропускания подвижной фазы через колонку. Для простой колоночной хроматографии обычно используется силикагель с размером частиц 63-210 мкм (70-230 меш). Как и ранее было сказано, силикагель содержит 10-20% адсорбированной воды от своей массы и служит твердым носителем для этой воды в условиях распределительной хроматографии. Соединения разделяются путем распределения между подвижной фазой и водой, которая сильно адсорбируется на поверхности силикагеля. Основной принцип разделения веществ данным методом более подробно рассмотрено в разделе 3.7.2.

Адсорбенты для обращенно-фазовой хроматографии. Обращенная неподвижная фаза чаще всего используется в ВЭЖХ. Жидкая неподвижная фаза менее полярная, чем подвижная фаза. В условиях обращено-фазовой хроматографии сначала происходит элюирование более полярных соединений, а менее полярные соединения более прочно удерживаются на неподвижной фазе. Для обращенно-фазовой хроматографии используют модифицированный сорбент, состоящий из частиц диоксида кремния с привитыми длинноцепочечными алкильными группами (C_{12}-C_{18}).

Подвижная фаза

В нормально-фазовой колоночной хроматографии неполярные соединения менее прочно удерживаются полярным адсорбентом, чем полярные соединения и легко подвергаются элюированию неполярной подвижной фазой. Следовательно, неполярные соединения в исходном образце выходят из колонки первыми. Более полярные соединения необходимо элюировать из колонки более полярной подвижной фазой.

Разделение смеси веществ на пластине ТСХ с силикагелем с подобранной подвижной фазой отражает процесс разделения, которое будет происходить на колонке с силикагелем, если использовать ту же подвижную фазу. Для эффективного разделения нужно подобрать такой состав

подвижной фазы, где основное вещество имеет R_f = 0.2. Правильный выбор растворителей для элюирования и используемых количеств является процессом проб и ошибок. В разделе 3.7.2 содержится информация для правильного выбора состава подвижной фазы (таблица 13, рис. 112 и 113)

Колоночная хроматография

Колоночная хроматография применяется для разделения веществ с большой загрузкой и имеет те же самые принципы, что и тонкослойная хроматография. Вместо того, чтобы наносить образец на тонкий слой силикагеля или оксида алюминия, образец наносится на адсорбент, который содержится в стеклянной колонке (рис. 119).

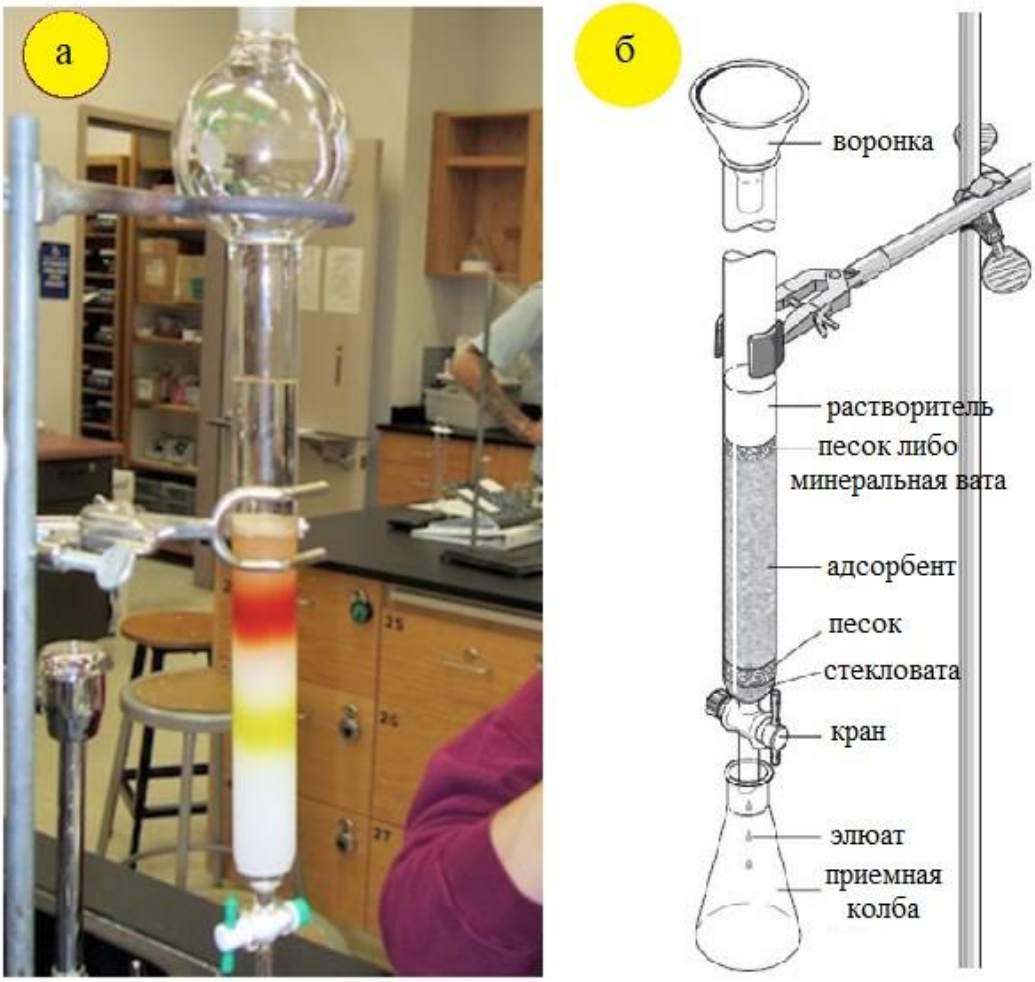


Рис. 119. Колоночная хроматография

Подвижная фаза (смесь растворителей) непрерывно подается под давлением либо под тяжестью собственной массы до тех пор, пока компоненты образца полностью не выйдут из колонки. В данном случае

вещества можно не только отделить друг от друга (как в ТСХ), но и собирать в разные емкости, что позволяет получать индивидуальные соединения (рис. 120).

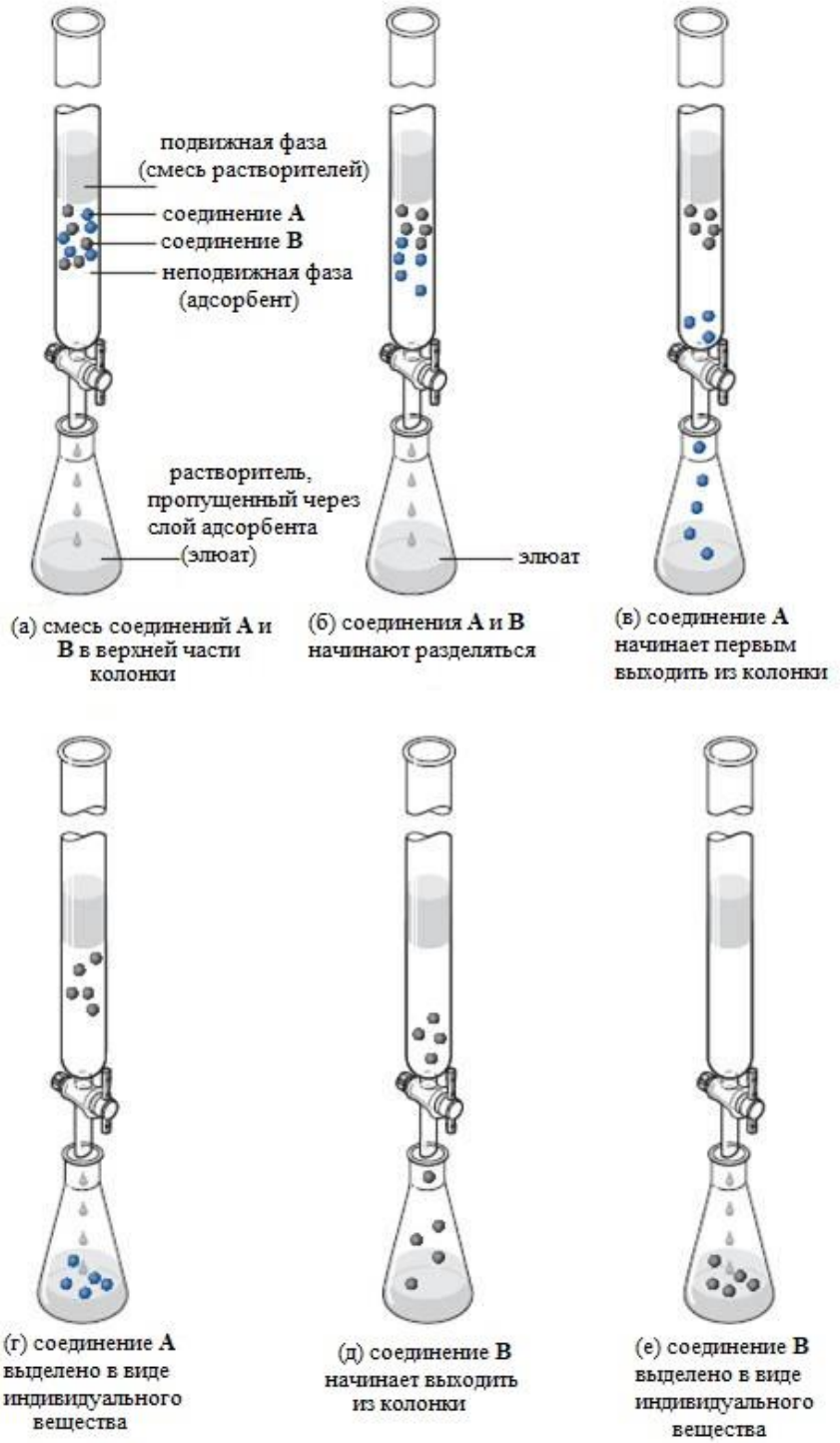


Рис. 120. Процесс препаративного разделения веществ **A** и **B** с помощью колоночной хроматографии

Выбор правильного размера хроматографической колонки

Размер колонки, используемой для колоночной хроматографии, зависит от того, сколько вещества вы хотите разделить. После того, как вы решили, какой адсорбент использовать для разделения смеси веществ, нужно решить, какое количество адсорбента использовать. Для умеренно сложного разделения вы должны использовать примерно в 10-20 раз больше силикагеля или оксида алюминия, чем количество смеси, которую собираетесь делить. При сложном разделении следует использовать больше адсорбента, при легком – меньше. Если использовать слишком мало адсорбента, колонка будет перегружена и разделение будет неэффективным. Если использовать слишком много адсорбента, хроматография займет больше времени, потребует больше элюирующего растворителя и будут наблюдаться значительные потери вещества.

Столб силикагеля высотой 10-20 см является наиболее оптимальным, где нормальным соотношением высоты адсорбента к внутреннему диаметру колонки является 8:1 либо 10:1. Так, для колоночной хроматографии на силикагеле обычно используют колонку диаметром 1.5-2.5 см. Более короткая с большим диаметром колонка часто приводит к худшему разделению веществ. Более высокая и более тонкая колонка может так же привести к неэффективному разделению веществ за счет размазывания фронтов отдельных компонентов пробы.

Расчет диаметра колонки. Если вы проводите хроматографическое разделение пробы весом 1.0 г, то подойдет 15-30 г силикагеля. Силикагель имеет среднюю насыпную плотность около 0.3 г/см^3, таким образом 15 г силикагеля занимает объем 45-50 см^3 (45-50 мл); эта величина называется объемом колонки. Стремясь к высоте колонки 15 см, мы можем рассчитать внутренний диаметр необходимой хроматографической колонки. Колонка с силикагелем представляет собой цилиндр объемом $V = \pi r^2 h$. Если $h = 15$ см и $V = 50$ см^3, то $r = 1.0$ см. Таким образом, подойдет хроматографическая колонка с внутренним диаметром 1-2 см.

Высота хроматографической колонки. Обычно для пропускания жидкости через колонку с силикагелем используют объем подвижной фазы в объеме от одной до двух высот сорбента. Для хроматографического разделения 1.0 г смеси веществ на силикагеле потребуется стеклянная колонка диаметром 2 см и длиной 40 см. Также для разделения смеси массой 1.0 г подойдет либо коммерческая хроматографическая колонка диаметром 2.5 см и длиной 30 см, либо колонка диаметром 1.9 см и длиной 40 см.

ТСХ всегда проводится перед колоночной хроматографией, чтобы оценить ситуацию и определить не только правильное соотношение растворителей подвижной фазы, но и для расчета количества силикагеля, что непосредственно сказывается на выборе хроматографической колонки с

определенными размерами. Есть несколько переменных, которые не применимы к ТСХ, но влияют на разделение компонентов в колоночной хроматографии. К ним относятся диаметр колонки, количество используемого адсорбента и скорость потока растворителя. В таблице 15 приведены размеры колонок с рекомендациями, основанными на степени разделения между компонентами.

Таблица 15

Размеры хроматографических колонок с рекомендациями по разделению веществ

Диаметр (мм)	Объем элюента	Количество навески (мг), если ΔR_f > 0.2	Количество навески (мг), если ΔR_f > 0.1	Объем отбираемой фракции (мл)
10	100	100	40	5
20	200	400	160	10
30	400	900	360	20
40	600	1600	600	30

Процедура осуществления колоночной хроматографии

1. Проведите ТСХ вещества, подлежащего очистке (рис. 121), чтобы подобрать подходящий состав подвижной фазы для хроматографии. Для эффективного разделения смеси желательно, чтобы основное вещество имело R_f около 0.25 и расходилось от других веществ не менее чем на 0.1 единицы R_f. Значение R_f около 0.25 является наиболее оптимальным, поскольку достаточно по времени удерживается вещество в колонке, чтобы могло произойти уравновешивание стационарной и подвижной фазы, и достаточно быстрое, чтобы свести к минимуму расширение слоев веществ из-за диффузии.

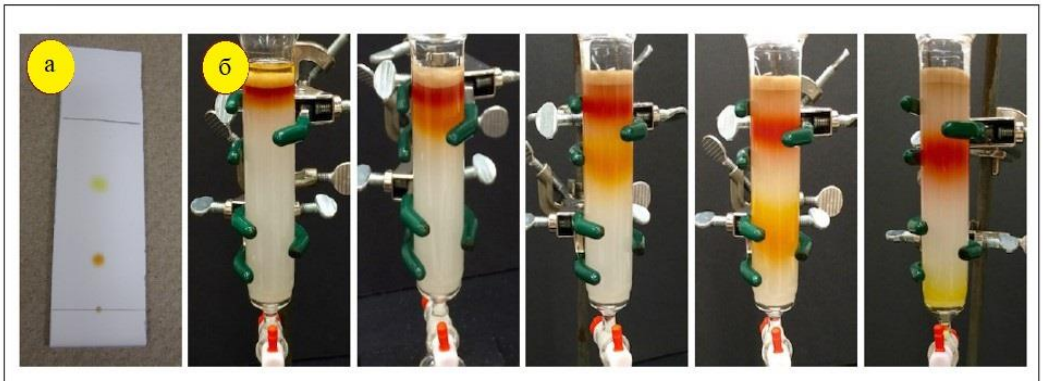


Рис. 121. Сопоставление ТСХ и колоночной хроматографии смеси ферроцен/ацетилферроцен

2. Подготовьте выбранную подвижную фазу. Подготовленное количество растворителя зависит от количества вещества, размера колонки и от того, планируется ли изменение состава подвижной фазы во время хроматографирования.

3. Заполните хроматографическую колонку адсорбентом. Выберете соответствующую колонку (см. таблицу 15) и убедитесь, что рядом с запорным краном есть фильтр (рис. 122а). Если специального фильтра в хроматографической колонке нет, то нужно поставить небольшой комок ваты или стекловаты на дно колонки с помощью длинного стеклянного стержня (рис. 122б и 122в).

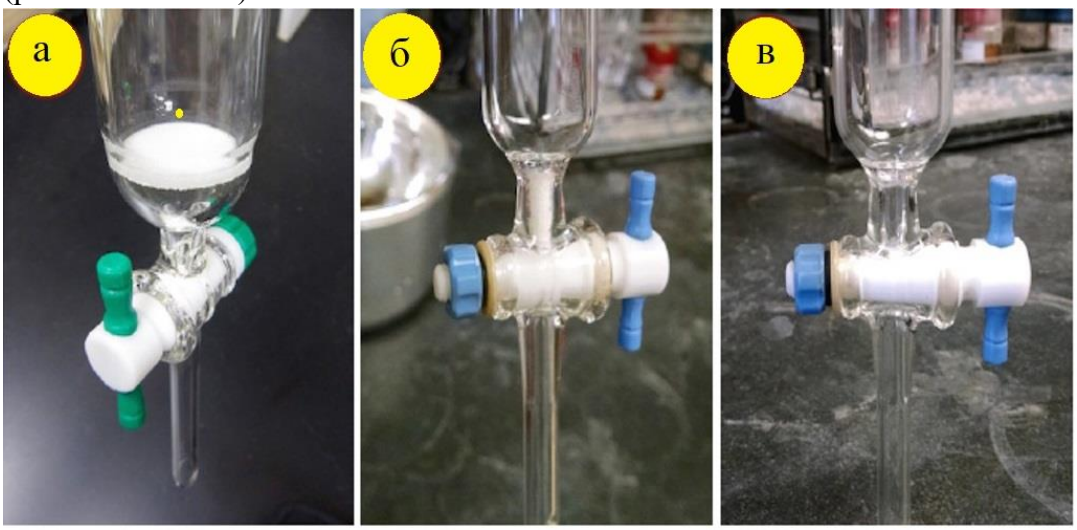


Рис. 122. Проверка хроматографической колонки на наличие фильтра

Существует несколько вариантов того, как заполнять колонку сорбентом. Различие в методах заключается в том, как заполняется слой адсорбента.

В методе «сухой набивки» сухой силикагель или оксид алюминия добавляют непосредственно в колонку (рис. 123а), где соответствующий элюент пропускают порциями под давлением.

В «суспензионном» методе подвижную фазу смешивают с силикагелем или оксидом алюминия в химическом стакане или в колбе до суспензии (рис. 123б-г), которую заливают в колонку, пропуская затем большое количество растворителя для уплотнения слоя адсорбента.

Рис. 123. Подготовка неподвижной фазы для колоночной хроматографии

При выборе метода необходимо учитывать то, что при добавлении растворителя к адсорбенту выделяется тепло (у них экзотермическая теплота сольватации). Основная причина, по которой «суспензионный» метод наиболее распространен, заключается в том, что он позволяет проводить эту экзотермическую стадию смешивания в химическом стакане, а не в колонке. Если во время заполнения колонки выделяется большое количество тепла, это может привести к образованию пузырей из-за близкой точки кипения растворителей подвижной фазы. Эти пузыри приводят к неоднородности слоя адсорбента, что негативно скажется на эффективности хроматографического разделения веществ.

4. Необходимо зафиксировать хроматографическую колонку. Закрепите колонку строго вертикально на кольцевой стойке, зажав ее трехпальцевыми зажимами в двух местах. В вытяжном шкафу залейте в колонку приготовленную суспензию силикагеля или оксида алюминия (рис. 124в). *Примечание по технике безопасности*: силикагель и оксид алюминия раздражают легкие, поэтому с ними следует обращаться осторожно в вытяжном шкафу. Рассыпанную мелкую пыль адсорбентов следует удалить влажной бумажной салфеткой.

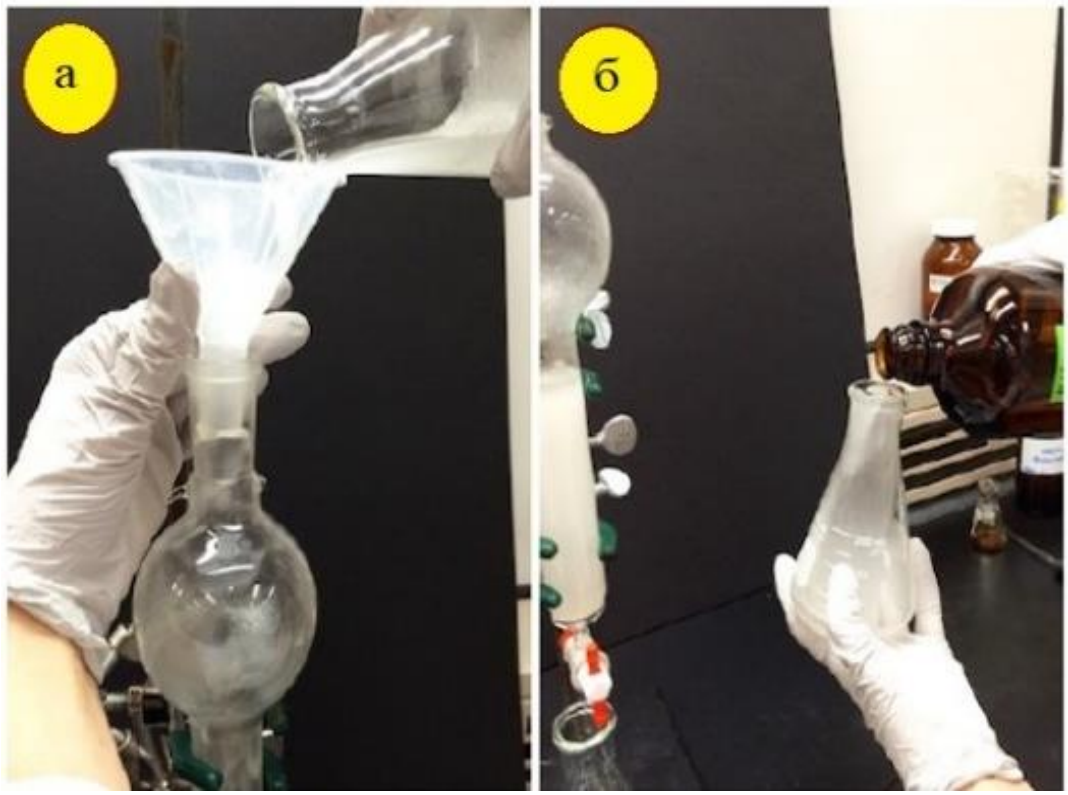


Рис. 124. Заполнение хроматографической колонки адсорбентом

5. Поместите приемную колбу под зажатую колонку и откройте запорный кран. Одним быстрым движением взболтайте и залейте суспензию силикагеля или оксида алюминия в колонку, используя воронку с большим горлышком (рис. 124а). Немедленно используйте дополнительное количество элюента, чтобы смыть оставшуюся суспензию из колбы (рис. 124б) и залейте в колонку (рис. 124г).

6. Добавьте тонкий слой песка либо стекловаты высотой примерно 0.5 см на поверхность адсорбента, что в дальнейшем не позволит размыть слой сорбента при добавлении растворителя. Промойте стенки колонки элюентом вращательными движениями, чтобы удалить песок со стенок. Откройте запорный кран и дайте жидкости стечь, пока она не окажется чуть выше слоя песка. Можно дополнительно применить компрессор для надавливания подвижной фазы воздухом, что увеличит скорость потока.

I. Нанесение смеси веществ, которую нужно разделить.

После того, как смесь веществ нанесена на поверхность адсорбента в колонке, начинается гонка со временем, так как диффузия приводит к размытию веществ, что негативно сказывается на эффективности хроматографического разделения. Разделяемую смесь не следует наносить до тех пор, пока вы не будете готовы нанести ее полностью. Этот процесс может

длиться от 15 до 90 минут, в зависимости от количества разделяемой смеси (рис. 125)!

7. Если сырой образец представляет собой жидкость, используйте ее напрямую (перейдите к шагу 9).

8. Если неочищенный образец представляет собой твердое вещество, выполните одно из следующих действий:

а. Растворите твердое вещество в минимальном количестве элюента (рис. 125а).

б. Если твердое вещество плохо растворяется в данном элюенте, растворите его в минимальном количестве неполярного растворителя (например, дихлорметан или четыреххлористый углерод (не более нескольких мл, рис. 125а).

в. Если твердое вещество нерастворимо в элюенте, возможна альтернативная процедура. Растворяют твердое вещество в круглодонной колбе, используя несколько мл низкокипящего растворителя (например, дихлорметан). Затем добавляют в колбу примерно 1 г силикагеля или оксида алюминия, после удаляют растворитель на роторном испарителе, чтобы оставить твердое вещество, содержащее образец, осевшее на адсорбенте. Образец, адсорбированный на силикагеле, перемещают в колонку.

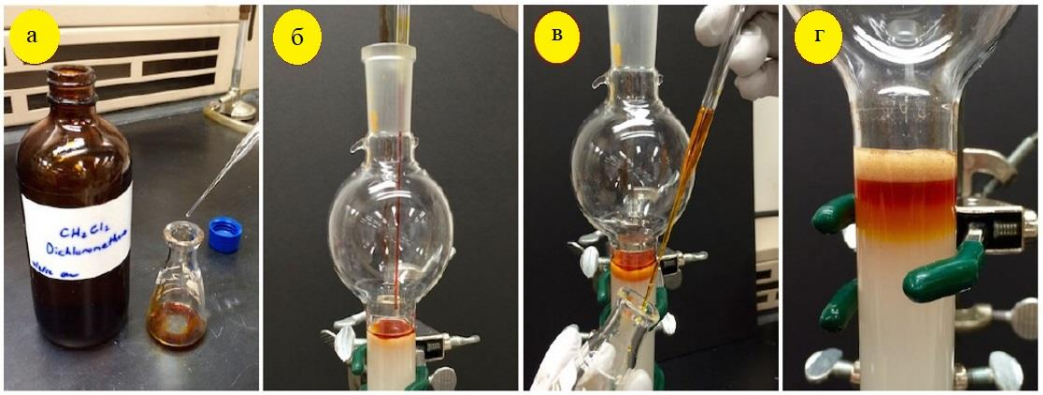


Рис. 125. Нанесение смеси веществ на поверхность адсорбента

9. Аккуратно добавьте образец в колонку с помощью пипетки, спуская жидкость прямо на центр песка кончиком пипетки как можно ближе (рис. 125б). Следите за тем, чтобы жидкость не впрыскивалась принудительно, так как это может привести к образованию вмятин в столбце песка или адсорбента, а также к неоднородности нанесенной пробы.

10. Промойте колбу с образцом небольшим количеством соответствующего растворителя и добавьте в колонку с помощью той же пипетки.

11. Откройте запорный кран и дайте жидкости стечь до тех пор, пока образец не пройдет слой песка (рис. 125г) и не попадет непосредственно в область сорбента.

12. Повторяйте этап промывки до тех пор, пока не убедитесь, что весь образец осажден на адсорбенте (рис. 126). Если часть пробы все еще находится в слое песка или стекловаты, она может раствориться в элюенте при добавлении большего количества растворителя, что приведет к снижению выхода.

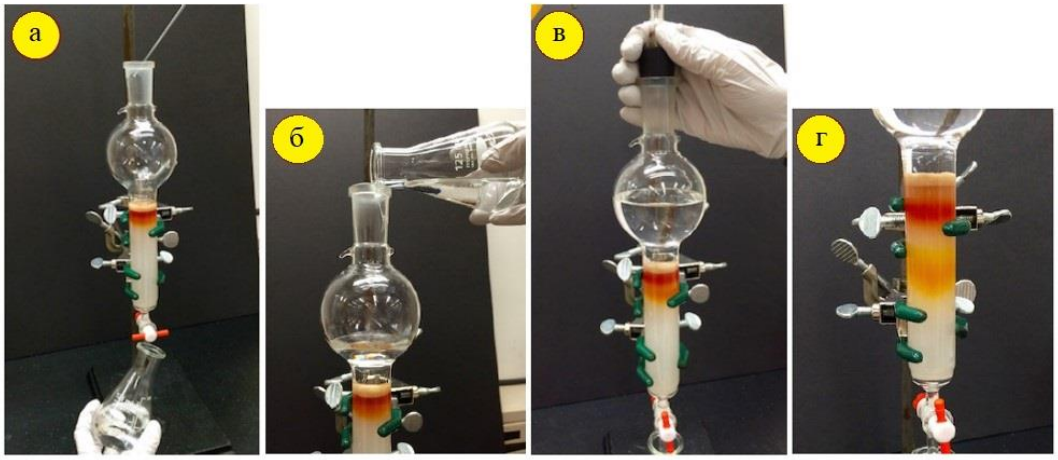


Рис. 126. Промывание слоя песка до полного осаждения вещества в адсорбенте

II. Элюирование.

13. Чистый элюент, собранный при заполнении колонки, можно использовать повторно.

14. Используйте давление воздуха, чтобы аккуратно и равномерно элюировать образец через колонку (рис. 126в). Лучше всего, если давление будет мягким и постоянным на протяжении всего времени. Оптимальная скорость потока подвижной фазы во время элюирования зависит от размера колонки. Идеальный поток подвижной фазы – это когда растворитель в цилиндрической части колонки проходит через слой адсорбента со скоростью 5 см/мин. Скорость капель элюата должна быть такой, чтобы отдельные капли были едва различимы.

III. Отбор фракций.

15. Немедленно начните собирать элюирующую жидкость в приемные колбы (рис. 127). Рекомендации по объему сбора элюата в каждую приемную колбу см. таблицу 15.

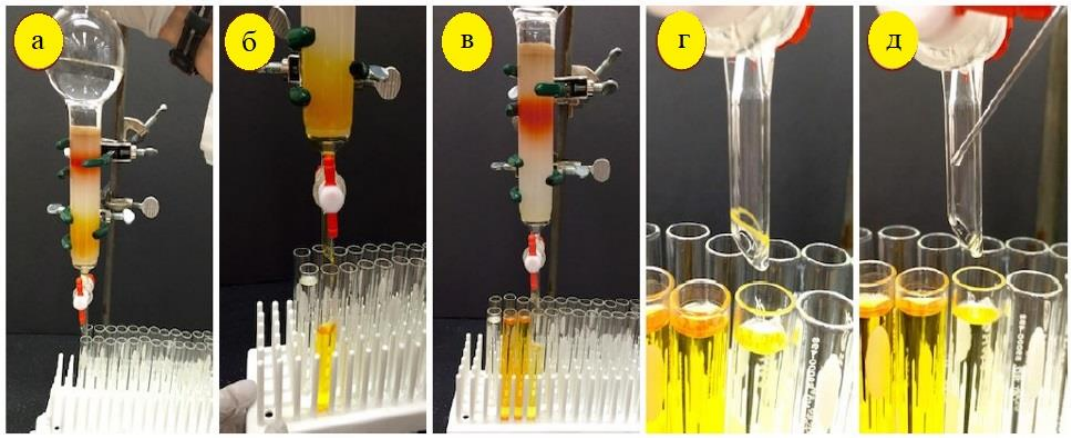


Рис. 127. Элюирование веществ из хроматографической колонки

16. Сбор достаточно маленьких объемов элюата способствует сбору максимально чистых фракций. Если компоненты имеют небольшую разницу ΔR_f, то лучше отбирать небольшие по объему фракции.

IV. Увеличение полярности подвижной фазы.

17. Во всем процессе хроматографирования можно использовать постоянный состав подвижной фазы, особенно если разделяемые компоненты имеют близкие значения R_f. Однако, если компоненты имеют очень разные значения R_f, полярность подвижной фазы может быть увеличена после элюирования первого вещества из колонки. Увеличение полярности подвижной фазы улучшит элюирование и уменьшит время удерживания оставшихся веществ. Есть несколько причин, по которым желательно более быстрое элюирование:

- Во-первых, если один компонент уже вышел из колонки, значит, колонка уже выполнила свою работу по разделению, поэтому ускорение процесса не повлияет на чистоту собираемых фракций.

- Во-вторых, чем дольше работает колонка, тем шире будут полосы компонентов (из-за диффузии), а при сборе широкой полосы материала будет использовано много растворителя.

V. Объединение чистых фракций.

18. Проведите ТСХ всех фракций, содержащих выделенные вещества. Для этой цели можно использовать и более широкие пластины ТСХ, если такие имеются в наличии.

19. Идентифицируйте соединения с желаемыми значениями R_f путем сравнения с исходной неочищенной смесью. Выберите и объединяйте те фракции, которые содержат желаемое соединение в чистом виде (рис. 128б и 128в), о чем свидетельствует полученная хроматограмма ТСХ (рис. 128а).

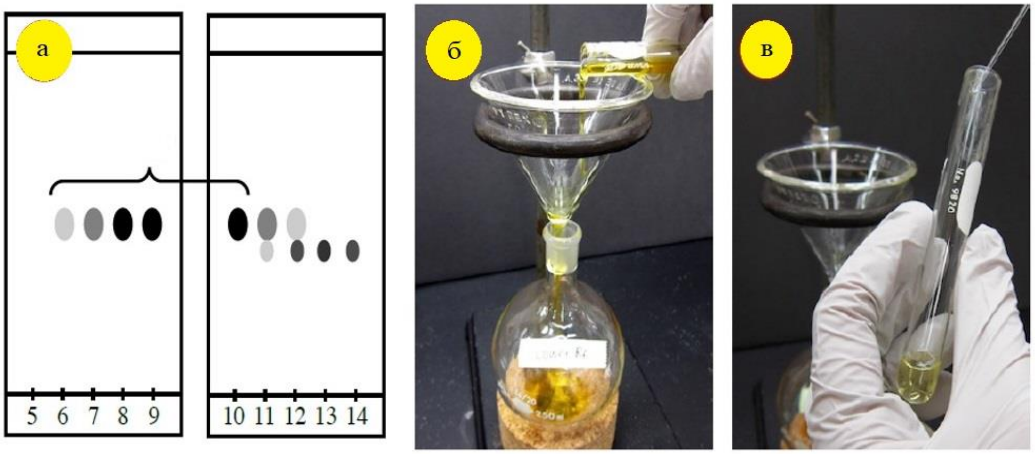


Рис. 128. Анализ полученных фракций и объединение

VI. Очистка колонки.

20. Чтобы высушить колонку, нужно слить оставшийся элюент из колонки и пропустить через слой адсорбента поток воздуха. Высушить колонку можно одним из следующих способов:

а. Оставьте подключенный компрессор со слабой подачей потока воздуха, проходящего через колонку (рис. 129а). Затем пересыпьте использованный адсорбент в тару для отходов (рис. 129б).

б. Закрепите колонку вверх дном над большим стаканом для отходов в вытяжном шкафу так, чтобы адсорбент падал после высыхания (рис. 129в).

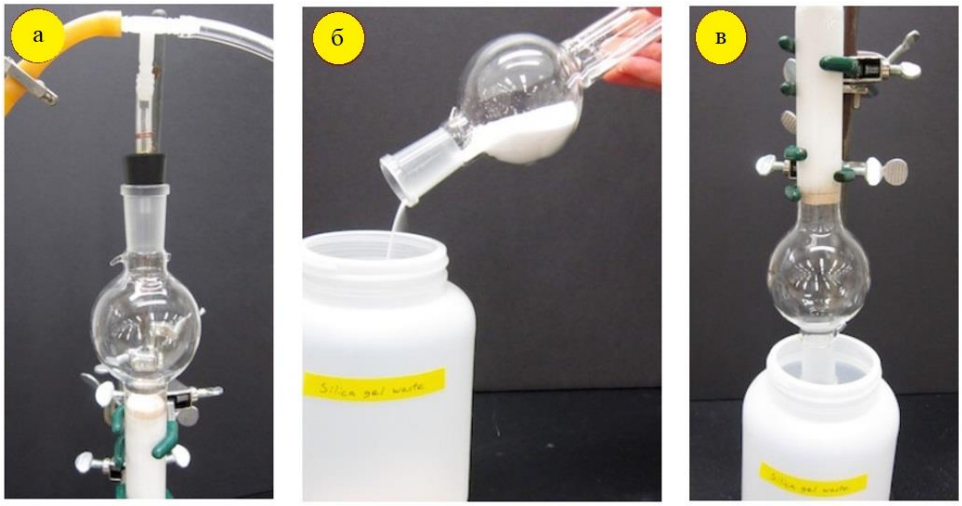


Рис. 129. Извлечение использованного адсорбента из колонки

Наблюдаемые дефекты в процессе колоночной хроматографии

1. Скошенные фронты в процессе элюирования.

Если вещества смеси окрашены, это может быть заметно, когда полосы элюируются криво. Скорее всего, это связано с тем, что колонка расположена

не строго вертикально. Если хроматографическая колонка зажата под наклоном, вещества так же будут перемещаться под наклоном (рис. 130). Это может вызвать проблемы с разделением, если компоненты имеют близкие значения R_f. В будущем обязательно проверяйте, чтобы колонка была расположена строго вертикально.

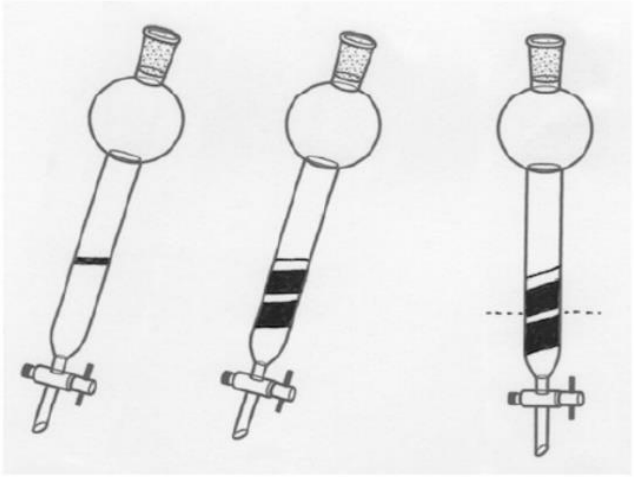


Рис. 130. Влияние на эффективность разделения веществ расположения хроматографической колонки

2. Образование пузырей воздуха в слое сорбента.

Если в колонке содержатся пузыри воздуха, а образец еще не нанесен на слой адсорбента, хорошенько потрясите колонку во время набивки, чтобы удалить все пузыри воздуха. Если образец уже был нанесен, лучше оставить колонку как есть. Возможно, что пузыри воздуха не повлияют на эффективность разделения (рис. 131).

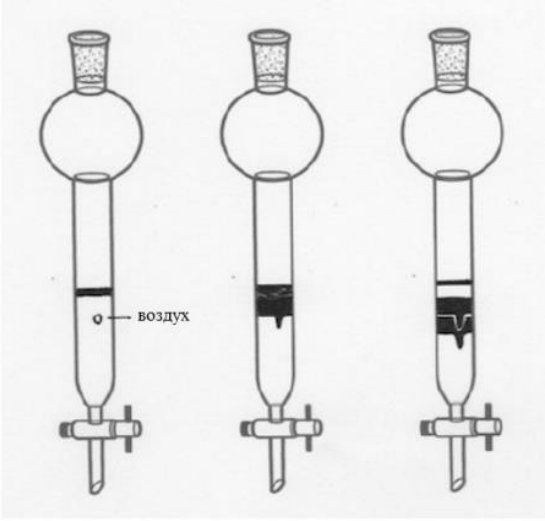


Рис. 131. Влияние на эффективность разделения веществ пузырей воздуха в слое сорбента

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

Улучшение жидкостной хроматографии, за счет подачи подвижной фазы под высоким давлении через стационарную фазу, в конечном итоге привело к используемой сегодня системе, известной как высокоэффективная жидкостная хроматография высокого давления. Данный метод хроматографии используется для количественного анализа сложных смесей органических веществ.

Оборудование ВЭЖХ

Несмотря на различия в конструкциях, основная схема системы ВЭЖХ каждого производителя одинаковая: насос высокого давления для подачи подвижной фазы, порт ввода анализируемого образца, хроматографическая колонка и детектор для фиксации разделенных веществ. На рис. 132 показаны основные элементы системы ВЭЖХ и то, как они связаны друг с другом.

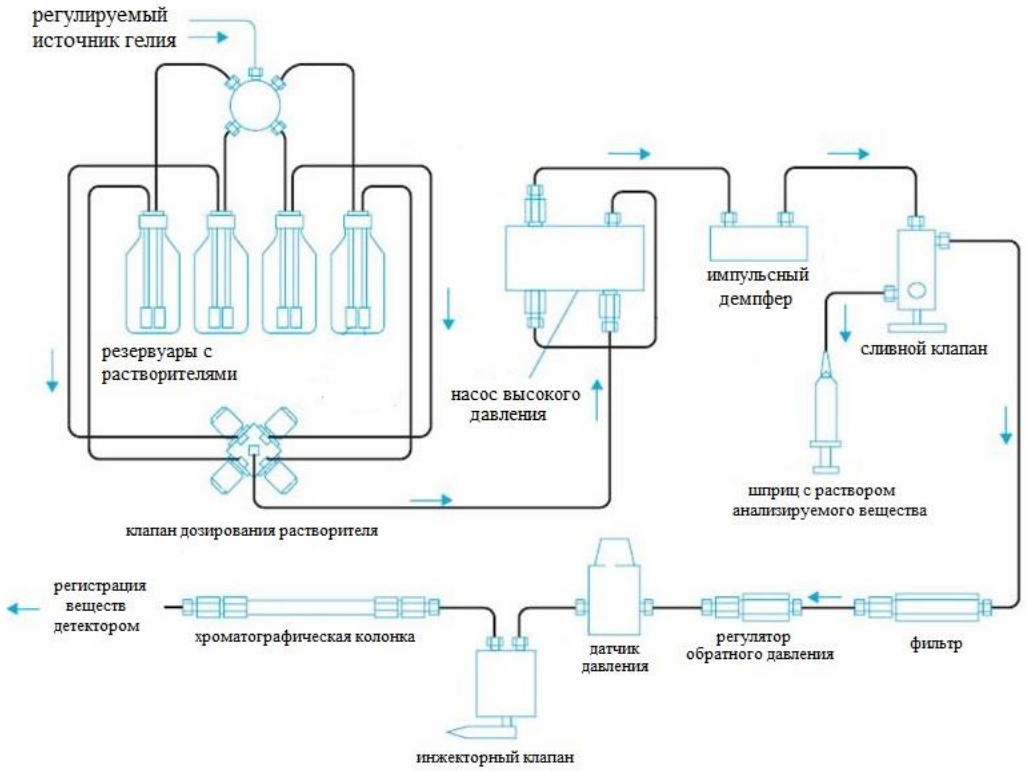


Рис. 132. Схема системы ВЭЖХ

Если при анализе используется подвижная фаза постоянного состава, то режим ВЭЖХ называется «изократическим». Если, с другой стороны, состав подвижной фазы меняется со временем, то режим ВЭЖХ называется «градиентным».

Система ВЭЖХ состоит из трех основных компонентов: (а) насос для прокачки подвижной фазы через систему, (б) набор детекторов для

регистрации разделенных веществ и (в) коллектор для сбора фракций веществ после разделения на хроматографической колонке (рис. 133).

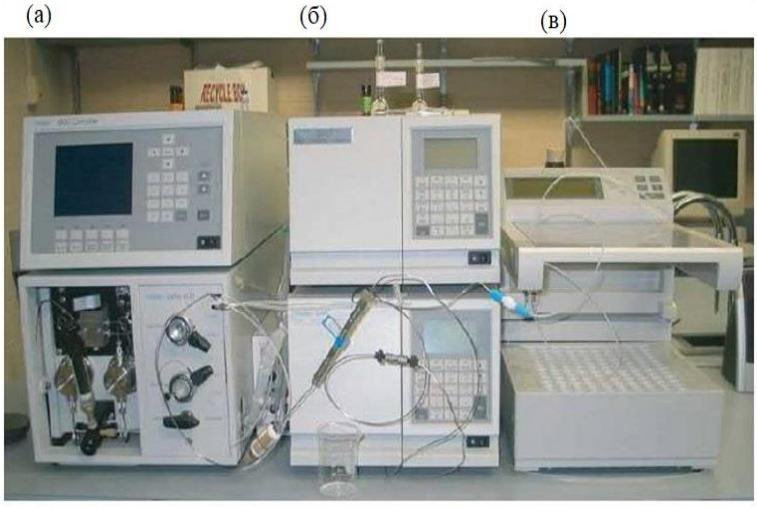


Рис. 133. Оборудование ОФ ВЭЖХ, используемое в лаборатории

3.7.4. Газовая хроматография

Газовая хроматография (ГХ) − широко используемый вид хроматографии, впервые примененный более 60 лет назад. С тех пор данный метод разделения веществ был очень усовершенствован. Газовая хроматография обладает высокой чувствительностью, универсальностью. Разделение смесей веществ происходит на специальных колонках, где подача анализируемого образца происходит в газообразном состоянии. Поэтому твердые и жидкие образцы необходимо сначала испарить. Высокая чувствительность метода позволяет обнаружить соединения с количествами порядка пикограмм для некоторых соединений.

Оборудование газовой хроматографии

Газовый хроматограф состоит из нескольких элементов (рис. 134 и рис. 135). Эти элементы оборудования включают в себя инжектор, колонку и детектор, связанные с термостатируемой печью, которая позволяет колонке достигать высоких температур. Подвижная фаза, которая переносит анализируемые вещества через колонку, представляет собой газ, называемый газом-носителем. Точно контролируемый поток газа-носителя обеспечивает воспроизводимость времени удерживания. Анализ начинается, когда небольшое количество образца в виде жидкости или газа вводится в инжектор, который имеет двойную функцию испарения образца и смешивания его с газовым потоком в начале колонки. Колонка обычно представляет собой капиллярную трубку с узким каналом, которая закручена вокруг себя и имеет очень большую длину. Длина колонки может

варьироваться от 1 до более 100 м, в зависимости от типа и содержания неподвижной фазы. Колонка, рассчитанная на тысячи последовательных анализов, помещена в термостатируемую печь. В конце колонки подвижная фаза (газ-носитель) проходит через детектор, прежде чем выйти в атмосферу.

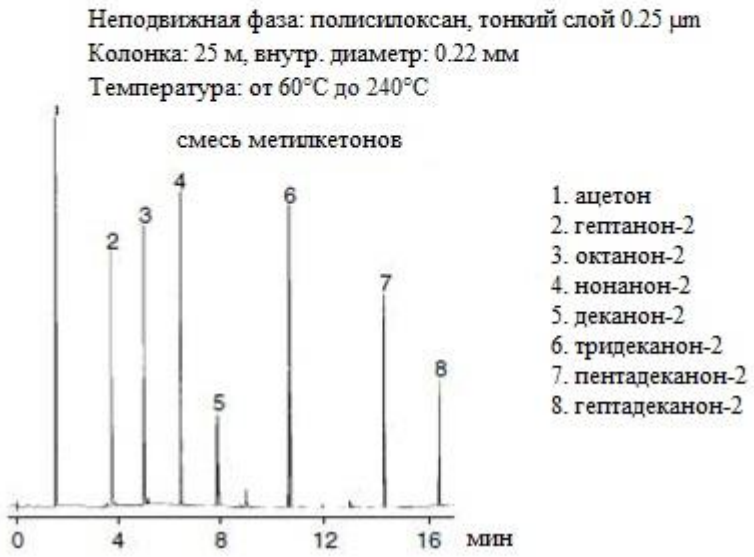


Рис. 134. Газовый хроматограф и пример разделения метилкетонов

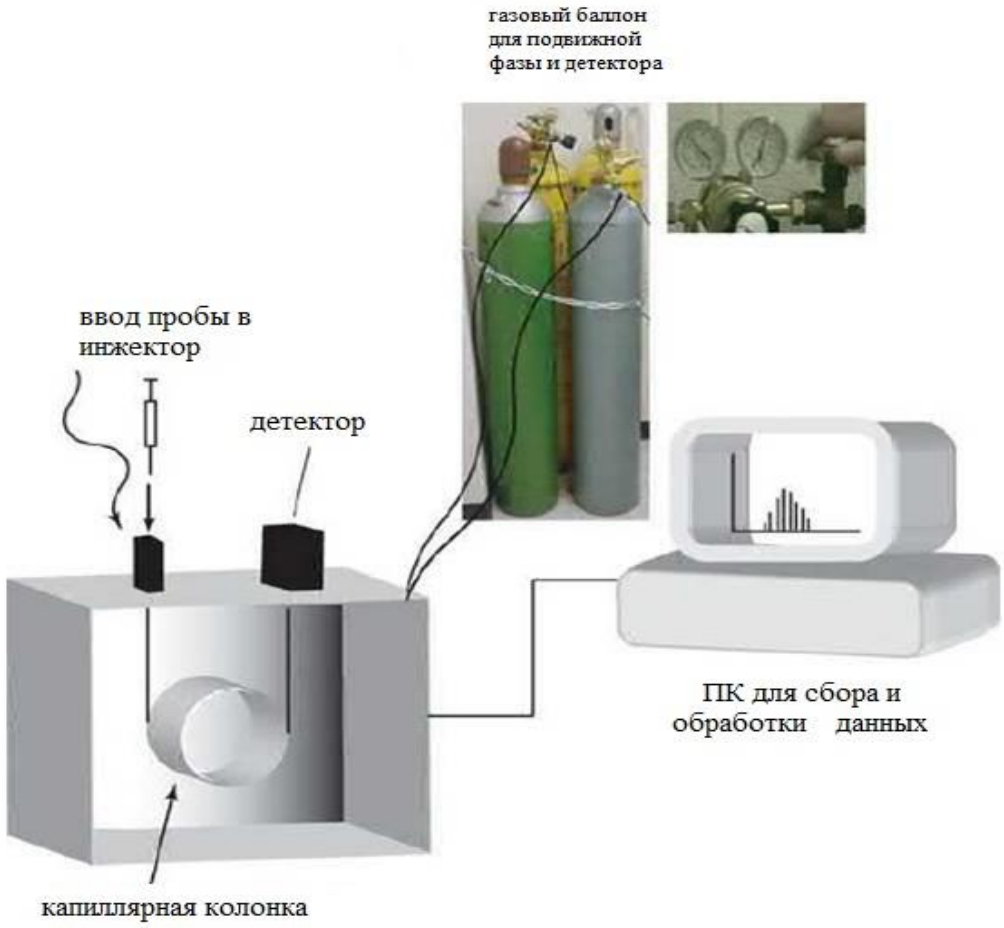


Рис. 135. Схема оборудования газового хроматографа

Колонки

Существует два типа колонок, различающихся по своим характеристикам: насадочные колонки и капиллярные колонки (рис. 136). Для насадочных колонок неподвижная фаза осаждается или связывается с помощью химической реакции на пористую подложку. Для капиллярных колонок тонкий слой неподвижной фазы наносится на внутреннюю поверхность колонки или связывается с ней.

Насадочные колонки.

Эти колонки используются реже. Они имеют диаметр 3.18 и 6.35 мм и длину от 1 до 3 м (рис. 136 и 137). Изготовленная из стали или стекла, внутренняя стенка трубки обработана во избежание каталитического воздействия на образец. Они выдерживают скорость потока газа-носителя в диапазоне 10-40 мл/мин. Они содержат инертную и стабильную пористую подложку, на которой может быть пропитана или закреплена стационарная фаза (от 3 до 20%). Этот твердый носитель с удельной поверхностью 2-8 $м^2/г$ состоит из сферических частиц диаметром около 0.2 мм, полученных из

диатомитов, силикатных ископаемых (кизельгур, трепел), скелет которых по химическому составу сравним со скелетом аморфного кремнезема. Линкер обеспечивает сцепление зерен. Все эти подложки имеют химическую активность, сравнимую с силикагелем. Хотя производительность насадочных колонок ниже, чем у капиллярных колонок, они по-прежнему обычно используются для многих рутинных анализов.

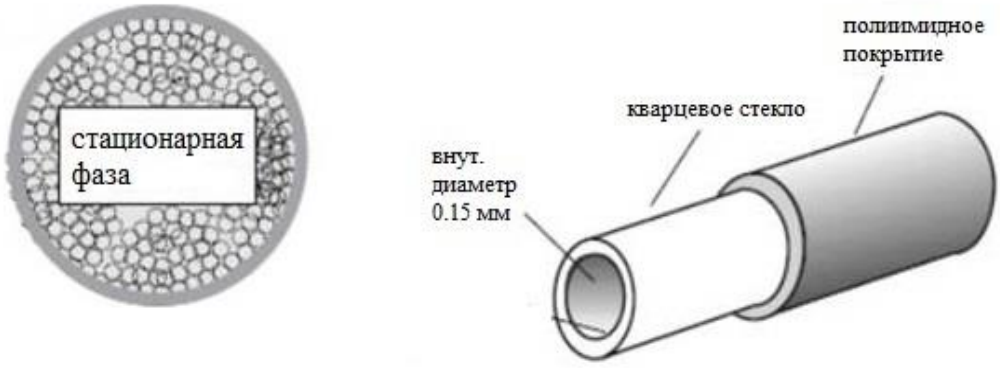


Рис. 136. Структура насадочной колонки

Капиллярные колонки.

Их обычно изготавливают из кварцевого стекла высокой чистоты. Этим колоннам придают гибкость за счет нанесения полиимидного внешнего покрытия, термостойкого полимера T_{max} = 370°C. Они обладают высокой физической прочностью. Некоторые производители предлагают колонки из металлического капилляра (алюминий, никель или сталь), выдерживающего высокие рабочие температуры порядка 450°C при условии, что неподвижная фаза достаточно стабильная (рис. 137).

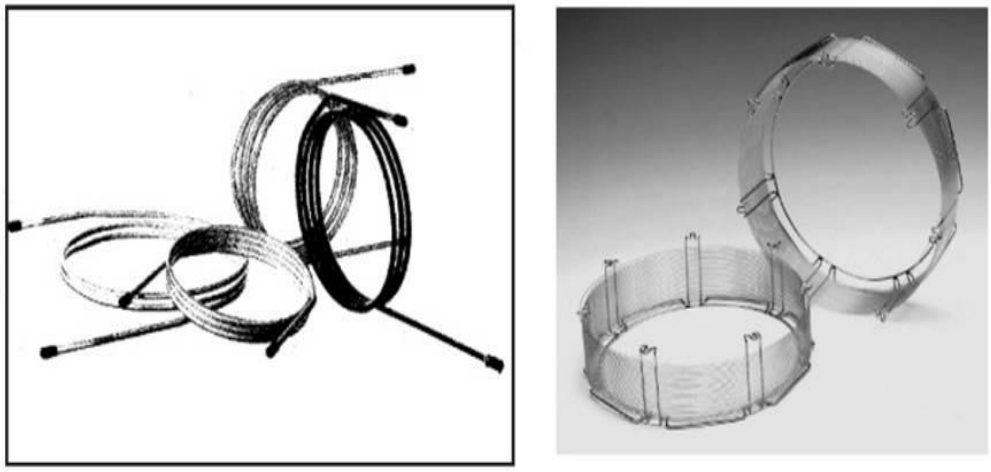


Рис. 137. Насадочные и капиллярные колонки для ГХ

Неподвижные фазы

Для насадочных колонок в литературе предложено более 100 стационарных фаз различных типов. С другой стороны, для капиллярных колонок со связанной фазой выбор стационарной фазы ограничен, поскольку для образования пленки на поверхности колонки требуется другой принцип, чем для пропитки. Используемые стационарные фазы соответствуют двум классам: полисилоксаны и полиэтиленгликоли.

Полисилоксаны.

Полисилоксаны− синтетические полимеры, в молекулах которых содержатся атомы кремния и углерода (рис. 138). Существует около 20 различных композиций алкильных или арильных цепей (метильных или фенильных), в которые могут быть включены дополнительные функциональные группы (например, цианопропил, трифторпропил и др.). Мономеры, объединенные в различных соотношениях, также влияют на изменения свойств стационарных фаз (полярность, термическая стабильность). Благодаря широкому диапазону температур эти фазы получили наибольшее распространение.

Полиэтиленгликоли (ПЭГ).

Полиэтиленгликоли − высокомолекулярные полимеры с молекулярной массой M_r = от 1500 до 20000, представляющие собой продукты полимеризации окиси этилена с низшими гликолями (рис. 138).

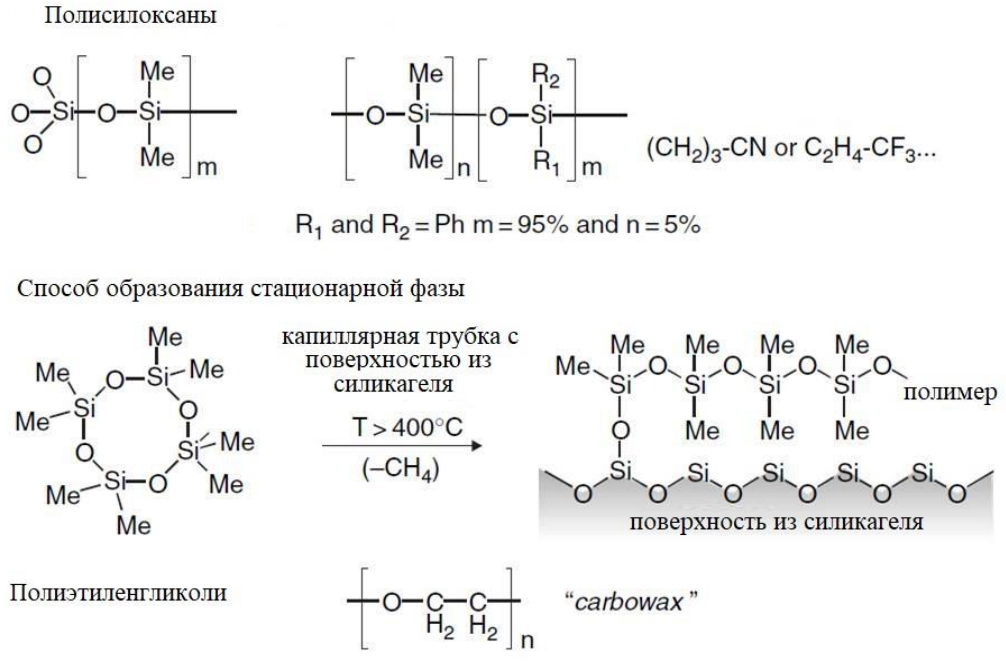


Рис. 138. Неподвижные фазы в колонках для ГХ

Детекторы

Одним из наиболее распространенных детекторов является катарометр. Принцип его работы основан на измерении сопротивления нагретой вольфрамовой нити, которое зависит от теплопроводности пропущенного газа. Количество теплоты, отводимое от нагретой нити при постоянных условиях, зависит от состава газа. Чем больше теплопроводность газа-носителя, тем большей чувствительностью будет обладать катарометр. Наиболее подходящим газом-носителем с этой точки зрения является водород, теплопроводность которого значительно превышает соответствующую характеристику большинства других газов. Однако в целях техники безопасности чаще применяется гелий, теплопроводность которого также достаточно велика. Достоинствами катарометра являются простота, достаточная точность и надежность в работе. Однако из-за невысокой чувствительности он не применяется для определения микропримесей.

Наибольшей чувствительностью обладают ионизационные детекторы, например, пламенно-ионизационный, позволяющий обнаруживать до 10^{-12} г (таблица 16). В этих детекторах измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки. При появлении в пламени водорода примесей органических соединений происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, что легко может быть измерено. Недостатком данного детектора является то, что он применим только для анализа органических веществ, а к неорганическим, таким как аммиак, сероводород, кислород, азот, оксид серы, оксид углерода и т.д., чувствительность детектора резко падает.

Известны другие типы детекторов: термохимические, пламенно-фотометрические, микрокулонометрические, ультразвуковые и т.д.

Таблица 16

Сравнительные характеристики хроматографических детекторов

Детектор	Предел обнаружения	Диапазон линейности детектора
Катарометр	10^{-12} г/мл	10^5
Пламенно-ионизационный	10^{-12} г/с	10^7
Электронного захвата	10^{-14} г/мл	10^4
Термоионный	10^{-15} г/с	10^3
ИК-спектрометр	>1 мкг	10^3
Масс-спектрометр	$10^{-14} – 10^{-12}$ г	10^4

4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

4.1. Температура плавления

Измерение температуры плавления твердого соединения является стандартной практикой в химической лаборатории. **Температура плавления** ($T_{пл}$) – это температура, при которой происходит фазовый переход твердого тела в жидкое состояние. В некоторых справочниках она указана как единственное значение (например, точка плавления 98^{o}C), но в химических каталогах она чаще указывается в виде диапазона значений (например, 96–98^{o}C). Таким образом, «точка плавления» представляет собой скорее «диапазон плавления» и частично отражает то, как точки плавления определяются экспериментально.

Есть несколько причин для определения точки плавления соединения: она полезна для подтверждения идентификации соединения, а также служит приблизительным показателем относительной чистоты образца. Все чистые химические соединения имеют узкий температурный интервал перехода из твердого состояния в жидкое. Этот температурный интервал для чистых веществ составляет максимум 1–2^{o}C. Использование температуры плавления в качестве меры чистоты вещества основывается на том, что присутствие примесей *понижает температуру плавления* и *расширяет температурный интервал* плавления. Например, чистый образец бензойной кислоты плавится в интервале 120–122^{o}C, а слегка загрязненный – при 114-119^{o}C.

Использование температуры плавления для идентификации отличается, очевидно, большой неопределенностью, так как существует несколько миллионов органических соединений, и неизбежно температуры плавления многих из них совпадают. Поэтому следует проявлять осторожность при идентификации соединения, основываясь исключительно на соответствии температуры плавления, указанной в литературе. Однако, во-первых, $T_{пл}$ полученного в синтезе вещества почти всегда отличается от $T_{пл}$ исходных соединений. Во-вторых, можно использовать методику «определения температуры плавления смешанной пробы»: если $T_{пл}$ смеси равных количеств исследуемого вещества и известного образца не отличается от $T_{пл}$ последнего, то оба образца представляют собой одно и то же вещество.

Существует множество методов измерения температуры плавления образца, новейшим из которых является использование электрические зонды. В традиционных методах используется электрический прибор для определения точки плавления и трубка Тиле. Оба метода используют капиллярные образцы, приготовленные одинаковым образом.

Методика определения температуры плавления. Первым шагом в определении температуры плавления является перенос твердого образца в

специальную капиллярную трубку. Для этого тщательно в ступке растирают исследуемое вещество в мелкий порошок и переносят небольшое количество вещества на чистое часовое стекло. Заполняют веществом капилляр (на 3–5 мм по высоте; капилляр должен быть тонкостенным, запаянным с одной стороны, с внутренним диаметром 0.8–1 мм и высотой 3–4 см). Для этого осторожно вдавливают капилляр открытым концом в порошок вещества и периодически ударяют его запаянным концом о поверхность стола 5–10 раз. Эту операцию не следует выполнять на фильтровальной бумаге, поскольку волокна бумаги могут попасть в капилляр вместе с веществом. Для полного смещения порошка к запаянному концу капилляра его бросают в вертикальную стеклянную трубку (длиной 30–40 см и диаметром 0.5–1 см) на твердую поверхность.

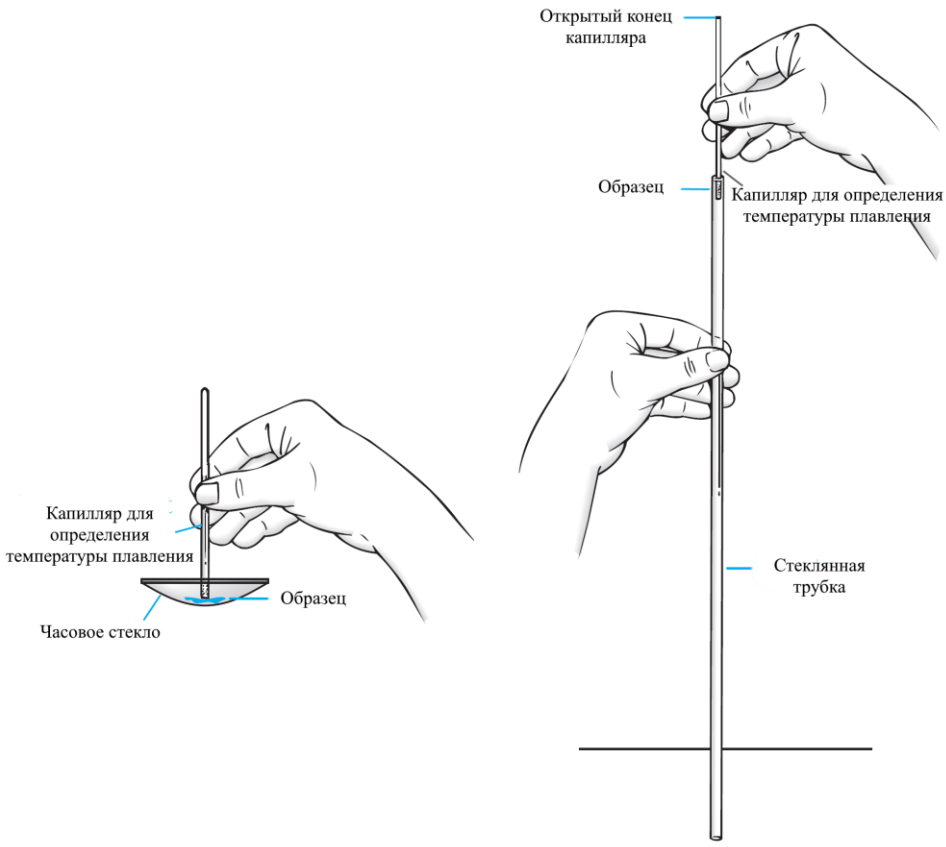


Рис. 139. Заполнение и упаковка образца на дне капилляра для определения температуры плавления

Далее температура плавления кристаллического вещества определяется путем нагревания набитой капиллярной трубки до тех пор, пока твердое вещество не расплавится. Некоторые репрезентативные устройства для измерения температуры плавления представлены на рис. 140, 141. Наиболее

воспроизводимые и точные результаты получаются при нагревании образца со скоростью 1–2 °С/мин, чтобы тепло гарантировано передавалось образцу с той же скоростью. Ртуть в термометре и образец в капиллярной трубке должны находится в тепловом равновесии.

Многие органические соединения претерпевают изменение кристаллической структуры непосредственно перед плавлением, возможно, вследствие выделения растворителя кристаллизации. Твердое вещество приобретает более мягкий, «влажный» вид, что также может сопровождаться усадкой образца в капилляре. Эти изменения в образце не следует интерпретировать как начало процесса плавления. Подождите, пока появится первая крошечная капля жидкости. Плавление обычно происходит в диапазоне одного градуса, возможно, чуть больше. *За температуру плавления принимают интервал, в котором более низкая температура соответствует появлению первой капли жидкости в образце, а более высокая температура соответствует температуре, при которой твердое вещество полностью расплавляется*.

Простым прибором для определения точки плавления является **трубка Тиле**, показанная на рис. 140. Эта трубка имеет такую форму, что тепло, подаваемое горелкой (или другим нагревательным прибором) к нагревающей жидкости в боковом отводе, равномерно распределяется по всем частям сосуда за счет конвекционных потоков, поэтому перемешивание не требуется. Капилляр должен быть прикреплен к термометру с помощью резиновой ленты или небольшого отрезка резиновой трубки. Термометр и капиллярная трубка не должны касаться стекла трубки Тиле. Жидкость в пробирке Тиле нужно нагревать со скоростью 1–2°С/мин, чтобы точно определить температуру плавления. Максимальная температура, до которой может быть нагрет аппарат, определяется природой нагревающей жидкости.

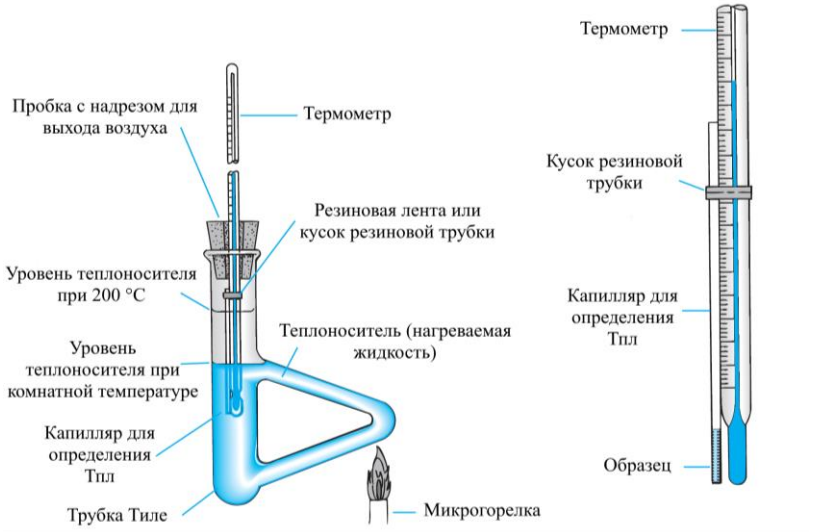


Рис. 140. Аппарат Тиле для определения температуры плавления

Трубка Тиле заменена в современных лабораториях различными электрическими приборами для измерения температуры плавления, которые гораздо удобнее в использовании. Устройства, показанные на рис. 141 являются устройствами с электрическим нагревом, но в них для передачи тепла капиллярной трубке используется нагретый металлический блок, а не жидкость. Нагрев осуществляется путем управления напряжением, подаваемым на нагревательный элемент внутри блока. Контроль за температурой осуществляется с помощью термометра расположенного внутри блока, либо электронного дисплея. Некоторые современные модели оснащены системой подвижных увеличительных линз, которая дает пользователю лучший обзор пробы в капилляре.

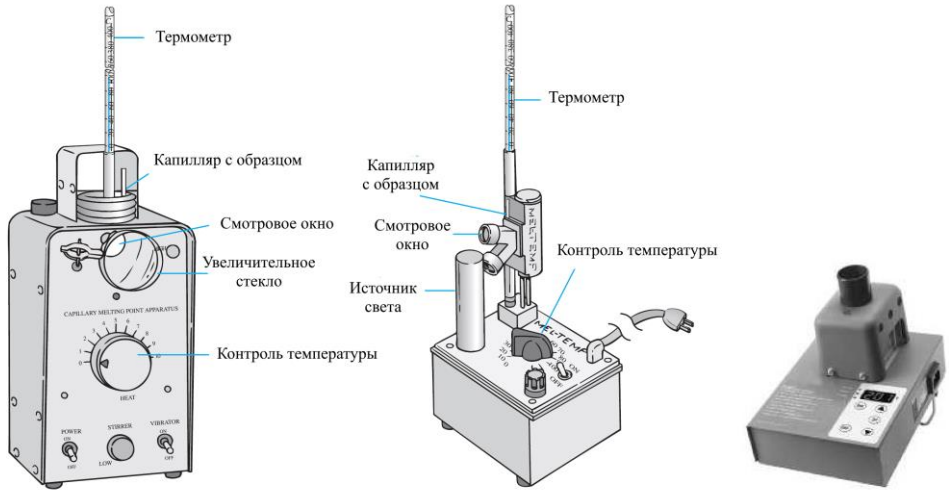


Рис. 141. Электрические приборы для определения температуры плавления

Некоторые вещества при нагревании в капилляре могут возгоняться, это приведет к тому, что весь образец или его часть может возогнаться из капилляра еще до начала плавления. В данном случае необходимо сразу после упаковки вещества на дне капилляра запаять его верхнюю (открытую) часть с помощью горелки и затем производить измерение температуры плавления обычным образом.

В условиях лаборатории примерная температура плавления твердого образца может быть определена простым и быстрым методом, что зачастую необходимо для определения параметров нагрева на электрическом приборе или подбора растворителя для использования в трубке Тиле. Для этого на ртутный шарик термометра помещается небольшое количество анализируемого вещества и производится нагрев термометра над электрической плиткой, при этом шарик термометра должен находиться вблизи нагревательной части плитки, но не касаться её. Примерную температуру фиксируют при полном переходе вещества в жидкую фазу.

4.2. Рефрактометрия

Когда свет переходит из одной среды в другую, он немного меняет скорость и направление. Если вы когда-нибудь смотрели на ложку в стакане с водой, образ ложки в воде немного смещен от изображения ложки в воздухе, и ложка выглядит сломанной. Когда световые лучи проходят от ложки в воде и вырываются в воздух, они преломляются, или смещаются (рис. 142). Если взять отношение синусов углов, образующихся при переходе луча света из воздуха в воду, мы получим одно число – **показатель преломления**. Поскольку мы можем измерить показатель преломления с точностью до нескольких частей на 10000, это очень точная физическая константа для идентификации соединения.

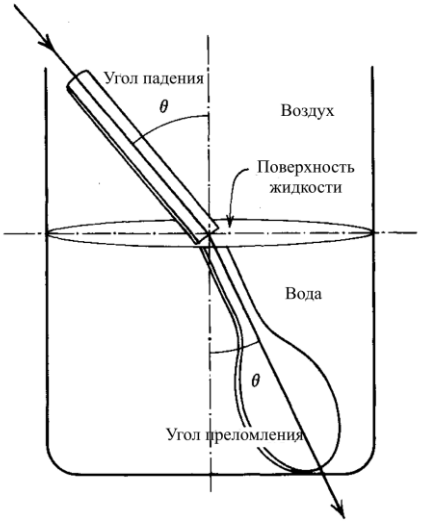


Рис. 142. Преломление света

Показатель преломления обычно указывается как n_D^{25}, где 25 — это температура в °C, при которой было проведено измерение (в некоторых справочниках приводятся значения для 20°C), а заглавная буква D означает, что мы использовали свет от натриевой лампы, в частности, одну желтую частоту, называемую D-линией натрия. Но не нужно использовать натриевую лампу, если для измерения показателя преломления используется рефрактометр Аббе (рис. 143). Данный рефрактометр внешне немного похож на микроскоп. Имеет окуляр (**1**), вы заглядываете сюда, чтобы внести коррективы и прочитать показатель преломления. Регулятор компенсационной призмы (**2**). Поскольку рефрактометр Аббе использует белый свет, а не свет одной длины волны (D-линия натрия), белый свет рассеивается, проходя через оптику, и при исследовании образца появляется радужная цветовая окантовка. Поворачивая этот регулятор, вы поворачиваете компенсационные призмы, которые устраняют этот эффект. Шарнирные

призмы для образцов (**3**). Источник (**4)** обеспечивает свет для образца. Ручка настройки образца и масштаба изображения (**5**) используется чтобы настроить оптику так, чтобы вы видели разделенное поле в окуляре. Шкала показателя преломления также перемещается при повороте этой ручки. Ручка часто имеет двойное управление; используйте внешнюю ручку для грубой настройки и внутреннюю ручку для точной настройки. Термометр (**6**).

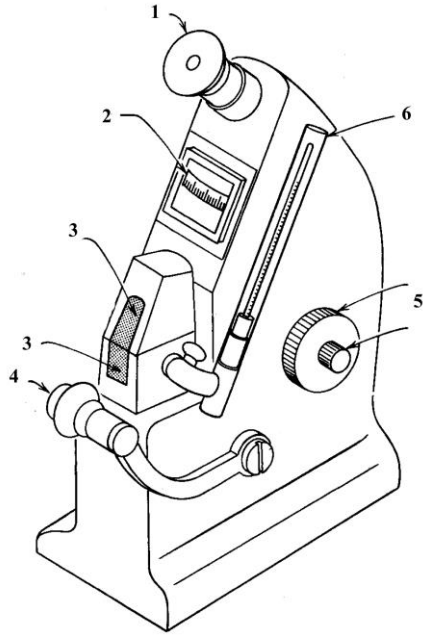


Рис. 143. Рефрактометр Аббе

4.3. Поляриметрия

Поляриметрия — метод физических исследований, основанный на измерении степени поляризации света и угла поворота плоскости поляризации света при прохождении его через оптически активные вещества. Метод поляриметрии широко применяется для исследования строения оптически активных веществ. Угол поворота в растворах также зависит от их концентрации, поэтому поляриметрия широко применяется для измерения концентрации оптически активных веществ.

Основной интерес для химиков-органиков представляет тот факт, что каждый член пары энантиомеров вращает плоскополяризованный свет точно на одинаковую величину, но в противоположных направлениях. Это означает, что раствор, содержащий равные количества двух энантиомеров, не вызовет чистого вращения света, потому что вращение в одном направлении молекул одного энантиомера будет точно компенсировано вращением в противоположном направлении молекулами другого. Таким образом, раствор, содержащий энантиомеры, может вызвать вращение только в том

случае, если количество одного энантиомера превышает количество его зеркального отображения. Наблюдаемое вращение, выраженное величиной α, зависит от ряда факторов: (а) природа хирального соединения; (б) его концентрация, если в растворе, или плотность, если чистая жидкость; (в) длина пути ячейки, содержащей образец; (г) температура, при которой проводится измерение; (д) природа растворителя, если он используется; и (е) длина волны плоскополяризованного света, использованного при измерении. Факторы (б) и (в) определяют среднее число хиральных молекул на пути света и в сочетании с длиной волны оказывают наибольшее влияние на величину вращения образца. Когда вы смотрите через образец в направлении источника плоскополяризованного света, вращение плоскости света по часовой стрелке принимается как положительное или правовращающее, тогда как вращение против часовой стрелки является отрицательным или левовращающим.

Оптическое вращение представляет собой физическую константу хирального соединения, если учитывать перечисленные выше переменные. Указав температуру и длину волны, при которых проводится измерение, и разделив наблюдаемое вращение на коэффициенты, определяющие среднее число молекул на пути света, можно получить постоянную, называемую удельным оптическим вращением [α].

$$[\alpha]_{\lambda}^{T} = \frac{\alpha}{l \times C} \text{ или } \frac{\alpha}{l \times d}$$

где: [α] – удельное оптическое вращение (градусы)
λ – длина волны (нанометры, нм)
T – температура (°C)
α – наблюдаемое вращение (градусы)
l – длина пути ячейки (дециметры, дм)
C – концентрация (г/100 мл раствора)
d – плотность (г/мл, для чистых образцов)

Удельное вращение можно представить как $[\alpha]_{490}^{25}$ –19.6° (*C* = 1.8, $CHCl_3$). В качестве альтернативы удельное вращение может быть записано как $[\alpha]_{D}^{25}$ +39.2° (*C* = 12.1, CH_3OH). «D» означает, что в качестве источника света использовалась натриевая лампа, излучающая излучение с длиной волны 589 нм, D-линия натрия. Химические формулы, указанные после концентрации, это растворитель, используемый для измерения.

Основные компоненты всех поляриметров, приборов, используемых для измерения оптических вращений, показаны на рис. 144. Обычный свет сначала проходит через поляризатор, такой как призма Николя или лист пленки Polaroid, а возникающий плоскополяризованный свет проходит через пробирку с образцом. Если трубка содержит оптически активное вещество, плоскость света будет вращаться либо по часовой стрелке, либо против

часовой стрелки. Угол поворота можно определить, поворачивая анализатор, другую призму Николя или кусок полароидной пленки до тех пор, пока интенсивность света, достигающего детектора, не совпадет с интенсивностью света, наблюдаемой в отсутствие любого из оптически активных соединений в пробирке с образцом. Детектором является человеческий глаз или фотоэлемент. Наконец, использование вышеприведенного уравнения позволяет преобразовать наблюдаемое вращение в конкретное удельное оптическое вращение [α].

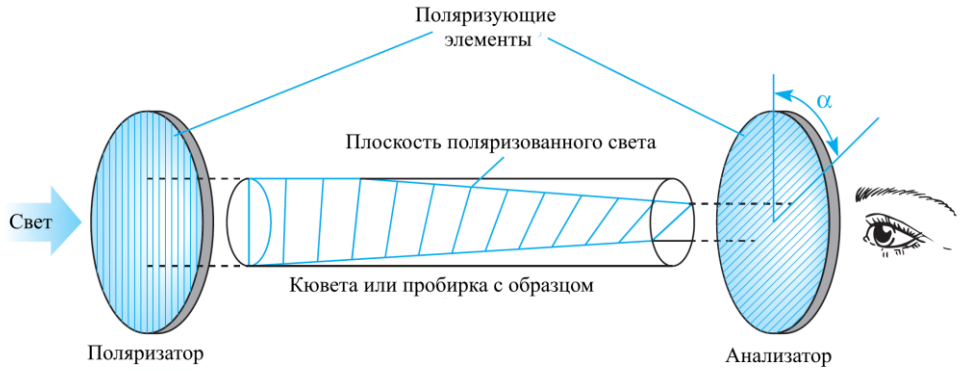


Рис. 144. Схематическое изображение оптического вращения (α = –45°)

4.4. Спектральные методы анализа

На протяжении всего изучения органической химии вас просят мыслить с точки зрения молекулярной структуры, потому что структура определяет свойства молекул. Связь между структурой и реакционной способностью является центральным принципом органической химии. Опытный химик-органик может предсказать многие физические и химические свойства различных соединений, просто взглянув на их структуру.

Шестьдесят лет назад структура органического соединения была открыта в основном трудоемкими и иногда неоднозначными химическими методами. На определение структуры важных соединений, таких как холестерин и морфин, ушли десятилетия. Современные органические спектроскопические методы произвели революцию в определении структуры сложных органических молекул. То, на что раньше уходили годы или месяцы, теперь часто можно сделать за несколько дней. Для органических молекул с молекулярной массой 300 Да или меньше работа может быть выполнена в течение часа или около того. Спектроскопическая революция оказала заметное влияние на органическую химию.

Новые методы в значительной степени основаны на поглощении излучения различных частей электромагнитного спектра. По сути,

спектроскопические методы позволяют получить «моментальные снимки» молекулярной структуры.

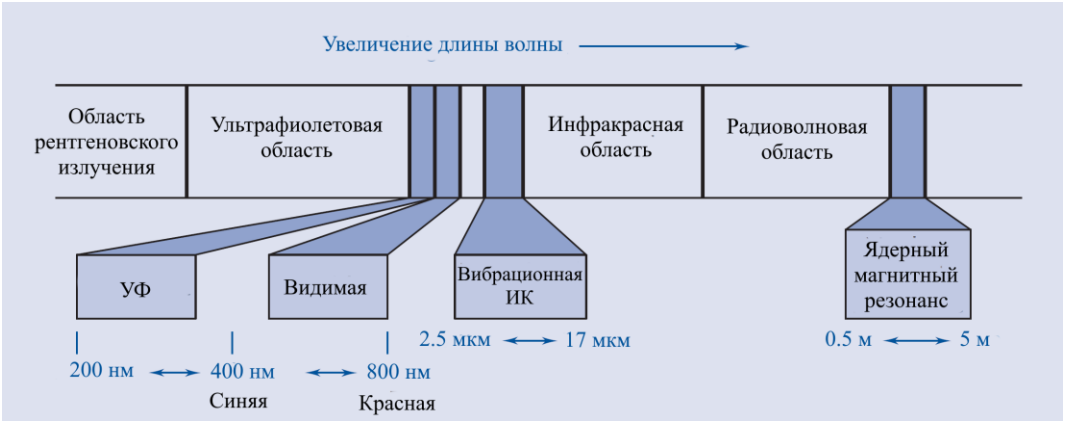


Рис. 145. Части электромагнитного спектра, используемые в органической химии

Инфракрасная спектроскопия (колебательная спектроскопия, ИК-спектроскопия) — раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами. Инфракрасная область электромагнитного спектра обеспечивает быструю и ценную информацию о функциональных группах, присутствующих в молекуле. В некотором смысле новейшие ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия затмили ИК-колебательную спектроскопию, но ИК-спектроскопия может выявить присутствующие функциональные группы — важную часть структурной информации. Кроме того, ИК-спектры можно использовать в качестве «отпечатков пальцев» для идентификации конкретных соединений.

В **ультрафиолетовой (УФ) и видимой спектроскопии** исследуются электронные спектры поглощения, связанные с переходом электронов на более высокие энергетические уровни. Наблюдаются спектры органических молекул, содержащие двойные или тройные связи, либо атомы с неподеленными электронными парами. Обнаружение в спектрах таких полос показывает входящие в молекулу группы, что важно для качественного анализа. Количественный анализ основан на измерении коэффициента поглощения света исследуемым раствором на определенных частотах. Ультрафиолетовая и видимая спектроскопия продолжают оставаться важными методологиями в органической химии, но в меньшей степени для определения структуры, чем для анализа органических и биохимических смесей, особенно в качестве детекторов высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Масс-спектрометрия (МС) отличается от других спектроскопических методов, тем, что она облучает вещества не светом, а высокоэнергетическими электронами, которые ионизируют молекулы. Затем ионы разделяются в магнитном поле. МС позволяет химикам определять молекулярную массу

соединения, а МС высокого разрешения также может определять молекулярную формулу соединения. Характер фрагментации ионизированной молекулы также предоставляет данные, которые могут помочь в идентификации соединения. Как и ИК-спектроскопию, МС можно использовать для получения отпечатков пальцев, которые могут точно определить структуру молекулы. МС особенно полезен, когда сложные смеси веществ разделяются в газовом хроматографе, а масс-спектрометр используется в качестве детектора (ГХ-МС).

Возможно, наиболее полезной частью электромагнитного спектра является радиочастотная область. Использование радиоволн в присутствии сильного магнитного поля лежит в основе **спектроскопии ядерного магнитного резонанса** (ЯМР), которая получила широкое распространение 60 лет назад. Благодаря современным компьютерным достижениям в последние десятилетия произошли значительные улучшения в методологии ЯМР. В настоящее время практически невозможно заниматься органической химией без доступа к ЯМР-спектрометру. Двумя наиболее важными методами ЯМР являются ^{1}H ЯМР и ^{13}C ЯМР, которые могут установить взаимосвязь атомов водорода и углерода в органических соединениях. Химические сдвиги ЯМР, константы спин-спинового взаимодействия и интегрирование сигналов имеют неоценимое значение для определения органической структуры и для изучения биополимеров, таких как нуклеиновые кислоты, белки и углеводы. Техника ЯМР также лежит в основе магнитно-резонансной томографии (МРТ), мощного медицинского диагностического зонда мягких тканей.

Интерпретация данных, полученных с помощью различных спектроскопических методов, важна для характеристики органического соединения. Один спектральный метод может выявить особенности соединения, которые могут быть неясны другим методом, или один спектральный метод может подтвердить существование структурной единицы, предполагаемой другим методом. Поэтому для решения сложных задач по идентификации органических веществ, особенно новых (неописанных в литературе) синтезированных соединений, важно использовать комплекс методов.

Также важно подчеркнуть, что приступать к идентификации и установлению строения вещества можно только после установления его индивидуальности. Причем независимо от метода получения и степени апробированности методики синтеза полученное вещество необходимо подвергнуть тщательной очистке. Идентификация известных органических соединений обычно проводится сопоставлением физико-химических констант, растворимости, хроматограмм или спектров полученных веществ с табличными данными эталонов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, данное учебное пособие охватывает большую часть методов, применяемых в химических лабораториях. Подробно описаны операции и приемы, используемые в лабораторном практикуме. Особое внимание уделено технике безопасности при работе в химических лабораториях, а именно правильное обращение с лабораторной посудой, приборами и установками разного назначения и сложности. Рассмотрены важные аспекты при работе с химическими реактивами, а также их хранение и утилизация. Отдельная глава посвящена действиям при авариях, пожарах и других происшествиях в лаборатории.

Раздел, описывающий применяемую в лабораториях химическую посуду и другое оборудование, снабжен максимальным количеством иллюстраций с подробным описанием, что должно помочь начинающему химику максимально легко перейти к практической работе. В учебном пособии рассмотрены основные, в том числе и самые современные, методы выделения, очистки и идентификации веществ. Представлены теоретические основы используемых методов. Выделены и обсуждены основные моменты, позволяющие избежать ошибок при работе в лаборатории, в результате которых могут быть получены не только отрицательные результаты, но и последствия для здоровья, как самого химика, так и его окружающих.

В приложении представлен справочный и иллюстративный материал, способствующий более углубленному изучению курса. Собраны наиболее доступные и полезные ссылки на обучающие видеоматериалы, благодаря которым студенты химики смогут закрепить полученные теоретические знания и познакомиться с другими неописанными в пособии методами.

В целом данное пособие предназначено для студентов, начинающих изучать практическую химию и составлено в соответствии с программами по курсам «Техника работы в химической лаборатории» и «Органическая химия» для студентов химических факультетов университетов, обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата 04.03.01 «Химия», магистратуры 04.04.01 «Химия», по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», а также магистратуры 18.04.01 «Химическая технология».

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Общие вопросы

1. Что является обязательной предпосылкой для успешного проведения химиком экспериментальной работы?
2. В чем удобство приборов из стекла (какого?), снабженных шлифами?
3. Какие существуют типы шлифов? Где они наиболее часто встречаются?
4. При помощи чего осуществляют соединение на шлифах?
5. Что означают соответствующие цифры на шлифах, например, НШ 29/32?
6. Как можно соединять шлифа разных размеров?
7. Как необходимо закреплять различные части приборов из стекла?
8. Перечислить правила обращения с коническими шлифами.
9. Для чего используют различные смазки при работе на приборах, собранных на шлифах?
10. Как надо поступать в случае «заедания» шлифов?
11. Почему соединение на шлифах имеет преимущество по сравнению с соединением на корковых или резиновых пробках?
12. Какие используют колбы для перегонки?
13. Что употребляют в качестве приемников при:

А) перегонка при атмосферном давлении

Б) перегонке под вакуумом

14. В каких колбах проводят сложные реакции?
15. Как можно преобразовать одногорлые колбы в двух- и трехгорлые?
16. Каково назначение холодильников? Перечислить типы холодильников.
17. Каким холодильником необходимо воспользоваться при длительном нагревании:

А) высококипящего органического соединения

Б) низкокипящего соединения

18. С какой целью при проведении реакции осуществляют перемешивание и встряхивание?
19. Каковы основные приемы перемешивания?
20. Что представляют собой жидкостные затворы? В каких случаях они применяются?
21. Как приводятся в движение мешалки?
22. Перечислить типы бань и указать, в каких случаях они используются (температурные интервалы).
23. В каких случаях нельзя пользоваться водяными банями?
24. От каких факторов зависит выбор нагревательных приборов?
25. Какими теплоносителями Вы бы воспользовались при перегонке:

А) диэтилового эфира (т.кип. 34,5 ºС)
Б) толуола (т.кип. 110.6 ºС)
В) дихлорэтана (т.кип. 83,5 ºС)

26. От каких факторов зависит способ охлаждения?
27. Как следует поступить при охлаждении больших объемов жидкостей?
28. Какая охлаждающая баня наиболее часто используется в лаборатории?
29. Как поступают при охлаждении реакционной смеси до температуры ниже температуры замерзания воды?
30. Как готовят охлаждающую смесь изо льда и соли?
31. Что собой представляет процесс сушки органических соединений? В каких случаях применяют этот процесс?
32. Каким эмпирическим правилом руководствуются при выборе осушителя?
33. Какие способы осушения существуют?
34. Перечислить основные группы химических осушающих реагентов.
35. Дать определение понятиям «эффективность» и «емкость» осушителя
36. В каких случаях используют в качестве осушителя концентрированную серную кислоту?
37. В чем выражается недостаток гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов как осушающих агентов газов?
38. Каковы наиболее распространенные осушители?
39. В чем заключается преимущество осушителей, связывающих воду за счет адсорбции?
40. Как осуществляют на практике осушение газов?
41. Перечислить какие осушающие реагенты обычно применяют для осушения CO_2, HCl, NH_3, аминов, парафинов и т.д.
42. Что собой представляют промывные сосуды для осушения газов?
43. На чем основан процесс сушки твердых веществ?
44. Как поступить при сушке мелкокристаллических веществ?
45. В чем преимущество сушки веществ в вакуумном эксикаторе?
46. Как осуществляют стравливание вакуума в вакуум-эксикаторах?
47. Что такое вакуум? Как он подразделяется?
48. Какие существую приборы для создания вакуума?
49. Вакуумирование какой посуды недопустимо?
50. Как очищают водоструйный насос в случае попадания в него ржавчины из водопровода?
51. Что является главным залогом хорошей продолжительной работы масляного насоса?
52. Какие существуют приборы для измерения вакуума в системе?

Перекристаллизация

1. Что такое перекристаллизация? Какова последовательность проводимых операций при перекристаллизации?
2. Какому эмпирическому правилу должен удовлетворять растворитель для перекристаллизации? Расшифровать смысл этого правила.
3. Каким требованиям должен отвечать применяемый растворитель?
4. Перечислить наиболее часто применяемые для перекристаллизации растворители, подразделяя их на «протонные» и «апротонные», «полярные» и «неполярные»
5. Какой должны быть установка для перекристаллизации в том случае, когда растворителем является:

А) вода

Б) высококипящий растворитель

В) низкокипящий растворитель

6. Как на практике определить количество необходимого растворителя?
7. Что такое декантация?
8. Что такое фильтрация? Что такое маточный раствор?
9. Что собой представляет воронка для горячего фильтрования? В каких случаях она применяется?
10. Что необходимо предпринять в случае сильно разбавленного раствора при перекристаллизации в случае, когда растворителем является:

А) вода

Б) органический растворитель

11. Какие существуют приемы для ускорения процесса кристаллизации?
12. Почему нельзя быстро охлаждать раствор, желая выделить кристаллы?
13. Как регенерировать растворители после перекристаллизации?
14. Что представляет собой активированный уголь? В каких случаях он применяется при перекристаллизации?
15. Что является критерием чистоты твердого соединения?
16. Что такое температура плавления?
17. Что такое проба смешения?
18. Почему нельзя использовать для перекристаллизации растворитель, обладающий хорошей растворяющей способностью, не зависящей от температуры?
19. Почему спирты мало пригодны для перекристаллизации карбоновых кислот?
20. Как влияет наличие примеси на температуру плавления?

Возгонка (сублимация)

1. Что такое возгонка?
2. В каких случаях можно очищать соединения сублимацией?

3. Какова последовательность проводимых операций при возгонке?
4. Для чего возгоняемые соединения необходимо предварительно растирать в мелкий порошок?
5. Что выражает понятие «температура возгонки»? Почему возгонку следует проводить при температуре, лежащей несколько ниже температуры возгонки?
6. В чем преимущества и недостатки возгонки перед перекристаллизацией?

Простая перегонка при атмосферном давлении и вакуумная перегонка

1. Что такое перегонка? Какова последовательность проводимых операций при перегонке?
2. Что такое температура кипения?
3. Какое влияние оказывает строение органических соединений на температуры кипения? Подтвердите конкретными примерами.
4. Описать детали установи для осуществления перегонки:

А) низкокипящих соединений

Б) высококипящих соединений

В каждом случае указать вид теплоносителя для нагревания

5. Какая ошибка вносится в измеряемую температуру кипения, если шарик термометра не полностью омывается парами перегоняемого вещества?
6. Какие виды перегонки органических соединений известны?
7. Что такое «кипелки» и какова их роль?
8. Почему нельзя бросать «кипелки» в колбу с нагретой перегоняемой жидкостью?
9. Почему при достижении температуры кипения не испаряется мгновенно вся жидкость?
10. Почему перегонную колбу наполняют не более чем на 2/3?
11. Что такое предгон? Что такое хвостовая фракция?
12. Когда прекращают перегонку?
13. Каковы ваши действия в случае необходимости покинуть рабочее место при перегонке?
14. Как зависит температура кипения от давления?
15. Как выглядит установка для вакуумной перегонки?
16. Можно ли использовать «кипелки» при вакуумной перегонке?
17. В каком случае используется азотная ловушка при вакуумной перегонке?
18. С какой целью проводят перегонку под уменьшенным давлением?
19. Какую роль выполняет капилляр при вакуумной перегонке?

Фракционная перегонка

1. Какую перегонку называют ректификацией?

2. В каких случаях проводят ректификацию?
3. Что называется азеотропом?
4. Объясните, почему пар над смесью жидкостей всегда обогащен компонентом, имеющим более низкую температуру кипения?
5. Что называется парциальным давлением?
6. Какие типы дефлегматоров применяют для фракционной перегонки? Какие из них более эффективны?
7. Что представляет собой флегма?
8. Сколько фракция содержит смесь, если кривая разгонки показывает три горизонтальные площадки?

Перегонка с водяным паром

1. В каких случаях проводят перегонку с водяным паром?
2. Какова последовательность проводимых операций при этом?
3. Как установить, будет ли летуче органическое соединение с водяным паром?
4. Когда достигается температура кипения гетерогенной смеси?
5. Как поступают в тех случаях, когда перегоняемый низкоплавкий продукт во время перегонки с водяным паром скапливается в холодильнике?
6. Какими примерами можете подтвердить утверждение, что «летучесть с водяным паром часто зависит от строения вещества»?
7. Какое различие в давлении паров над смесью:

А) двух взаимно растворимых веществ

Б) двух взаимно нерастворимых веществ

8. Как можно перегонять небольшие количества вещества с водяным паром?
9. Как определить окончание перегонки соединения?

Экстракция

1. Что называется экстракцией?
2. Каким законом определяется распределение вещества между двумя жидкими фазами?
3. Что является целью экстракции?
4. Какие органические вещества используют наиболее часто в качестве экстрагентов?
5. В каких случаях экстракцию органических веществ проводят в один прием (дискретно)?
6. Почему в ряде случаев экстрагирование повторяют несколько раз или непрерывно в экстракторе?

7. Почему более целесообразно проводить экстракцию многократно небольшими объемами экстрагента, чем сразу использовать весь объем экстрагента?
8. Описать принципы:
А) однократной простой экстракцией в делительной воронке
Б) непрерывной простой экстракцией на жидкостном экстракторе
В) непрерывной экстракции твердых веществ на экстраторе (аппарате) Сокслета.
9. Что предпринимается для разрушения стойких эмульсий, иногда образующихся при встряхивании водных растворов с органическими растворителями?
10. Какой объем должен занимать экстрагент-растворитель от общего объема раствора в делительной воронке?
11. Как после отстаивания в делительной воронке разделяют образующиеся два слоя?
12. Как следует очищать экстракт от посторонних веществ (чаще кислот или оснований)?
13. Как определить, закончилось экстрагирование или нет?
14. Указать способы выделения вещества из экстракта

Хроматография

1. Что называется хроматографией?
2. На чем основано хроматографическое разделение веществ?
3. Какие виды хроматографии различают по агрегатному состоянию подвижной фазы, по природе сорбента и используемой методике?
4. Какие растворители обычно используют в качестве элюентов при хроматографии
5. Перечислите наиболее часто применяемые сорбенты
6. Что означает хроматография в закрепленном и незакрепленном слое?
7. Как поступают для получения закрепленного слоя сорбента?
8. Что такое «свидетель»?
9. От каких факторов зависит успех хроматографического разделения веществ?
10. Что является количественной мерой скорости переноса вещества при использовании определенного адсорбента и растворителя?
11. По какой формуле рассчитывается Rf (фактор замедления)?
12. Какие факторы оказывают влияние на величину Rf?
13. Что означает понятие «проявить» хроматограммы?
14. С помощью каких реактивов можно «проявить» хроматограммы?
15. Укажите универсальный проявитель для многих соединений.
16. Как можно обнаружить бесцветные пятна флуоресцирующих веществ?

17. Перечислить преимущества ТСХ по сравнению, например, с бумажной хроматографией.

18. Почему нужно использовать очень тонкий капилляр при нанесении раствора на пластинку для тонкослойной хроматографии?

19. В чем преимущество элюентной хроматографии перед фронтальной и вытеснительной?

20. В чем сущность хроматографического разделения по методу: а) газожидкостной хроматографии; б) распределительной жидкостной хроматографии; в) осадочной хроматографии; г) тонкослойной хроматографии; д) ионообменной хроматографии; е) эксклюзионной хроматографии?

21. При использовании этанола в качестве элюента при ТСХ на пластинке с силикагелем с фронтом растворителя двигались два вещества (т. е. R_f для двух веществ равен 1). Можно ли сделать вывод, что они идентичны? Если нет, то какие дополнительные эксперименты вы бы провели?

22. При элюировании соединения **А** петролейным эфиром значение R_f составляет 0.26 и 0.32 при элюировании диэтиловым эфиром. Соединение **В** имеет значение R_f 0.30 в петролейном эфире и 0.60 в диэтиловом эфире. Какой растворитель лучше подходит для разделения смеси **А** и **В** методом ТСХ? Нужно объяснить.

23. Студенту необходимо проанализировать смесь, содержащую спирт и кетон, с помощью ТСХ на силикагеле. Предложите наиболее подходящий элюирующий растворитель или смесь растворителей.

24. Какова роль основных узлов в жидкостном хроматографе высокого давления? Что общего и каковы принципиальные отличия от газового хроматографа?

25. Чем отличаются нормально- и обращенно-фазовый варианты ВЭЖХ?

СВОЙСТВА, ОЧИСТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ВАЖНЕЙШИХ РЕАГЕНТОВ, РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Азот

Очистка. Для удаления следов кислорода пропускают через промывную склянку, наполненную раствором 2 г пирогаллола и 6 г гидроксида калия в 50 мл воды. Затем газ высушивают, пропуская через колонку с натронной известью.

Азотная кислота HNO_3

Концентрация продажной азотной кислоты 65—68% (</=1.40—1.41); так называемая «дымящая» азотная кислота соответствует почти стопроцентной концентрации (d=l.52). При работе с азотной кислотой часто образуются смеси окислов азота, которые называют **нитрозными газами**.

Осторожно! Нитрозные газы даже в малых количествах опасны для здоровья. Они вызывают раздражение дыхательных путей и глаз, а также тошноту и головную боль. Раздражение проходит через 15—60 мин, однако через несколько часов неожиданно начинается кашель с пенистыми, ржаво-красными выделениями, затрудняется дыхание (такое состояние может появиться даже через двое суток). Это свидетельствует о появлении отека легких, который вместе с развивающимся метгемоглобинозом крови создает серьезную угрозу жизни. При вдыхании нитрозных газов обязательно надо поставить в известность врача.

Внимание! Разлитую азотную кислоту нельзя собирать легко воспламеняющимся материалом (тряпки, фильтровальная бумага): ее следует разбавить водой и нейтрализовать.

Азотная кислота обладает сильным разъедающим действием.

Активированный уголь

Примеси. Хлорид цинка, соединения серы.

Очистка. Мелко раздробленный порошок активированного угля нагревают 2—3 ч на водяной бане с 4-кратным количеством 20 %-ной азотной кислоты, отмывают водой до нейтральной реакции, сушат при 100—110 °С.

Алюмогидрид лития $LiAlH_4$

Подходящими растворителями являются диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диглим. Если алюмогидрид полностью не растворяется, то

работают с его суспензией. Растворители не должны содержать воды и перекисей!

По окончании восстановления всегда необходимо разрушить избыток алюмогидрида, осторожно приливая небольшими порциями воду. При работе с большими количествами добавляют сначала этилацетат до полного израсходования $LiAlH_4$, а затем уже добавляют необходимое количество воды для осаждения гидроокиси алюминия.

Осторожно! Алюмогидрид лития очень бурно реагирует с водой, может самовозгораться. Реакции с участием алюмогидрида лития следует проводить лишь со взрывобезопасными моторами, а выделяющийся водород отводить в как можно глубже в вытяжной шкаф.

Аммиак NH_3

Т. кип. —33.5 °С.

Насыщенный при 15°С водный раствор имеет концентрацию 35%; содержание аммиака 308 г/л (ρ=0.882). Продажный концентрированный раствор аммиака имеет обычно концентрацию 25%; содержание аммиака 227 г/л (ρ=0.91).

Сушка. Сушат газообразный аммиак твердой щелочью или оксидом кальция, при повышенных требованиях к отсутствию влаги— дополнительно пропускают над стружками кальция.

Осторожно! Образует взрывоопасные смеси с воздухом (15.5—27 об. % аммиака). Газообразный аммиак раздражает верхние дыхательные пути и глаза. При тяжелых поражениях происходит нарушение сердечной деятельности и спазмы бронхов, следствием чего может явиться воспаление или отек легких.

Первая помощь. Пострадавшего выносят на свежий воздух и дают вдыхать пары или очень слабого раствора уксуса, при угрожающем положении— кислород, пропущенный через 5—7%-ный раствор уксусной кислоты (30 мин, без искусственного дыхания). При поражении глаз промывать их 15 мин водой, после этого 0.9%-ным раствором поваренной соли; химических нейтрализующих средств следует избегать.

Ацетон CH_3COCH_3

Т. кип. 56.2 °С.

Смешивается со спиртом, эфиром и водой в любых соотношениях. Не образует азеотропной смеси с водой.

Очистка и сушка. Чистота продажного ацетона достаточна почти для любых целей. Для сушки оставляют на 1 ч с пятиокисью фосфора, прибавляя время от времени свежий осушитель. Для менее ответственных целей достаточна сушка хлоридом кальция. Следует иметь в виду, что при сушке

основными (а частично и кислыми) осушителями образуются продукты конденсации, поэтому после сушки ацетон всегда необходимо перегонять.

Осторожно! ЛВЖ, относится к классу BI. Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 1.6—15.3 об. % ацетона.

Ацетонитрил CH_3CN

Т. кип. 81.5 °С.

Смешивается с водой, спиртом и эфиром в любых отношениях. Азеотропная смесь с водой кипит при 76.7 °С и содержит 84.1% ацетонитрила.

Очистка и сушка. Кипятят с обратным холодильником с пятиокисью фосфора несколько раз до тех пор, пока ацетонитрил перестанет окрашиваться. Затем отгоняют, перегоняют еще раз над поташом и, наконец, фракционируют на колонке.

Осторожно! Пожароопасная жидкость класса BI. Ацетонитрил ядовит, особую опасность представляет имеющаяся в нем примесь свободной синильной кислоты.

Бензол C_6H_6

Т.-кип. 80.1°С; *т. пл.* 5.5 °С.

При 20 °С бензол растворяет 0.06% воды; при той же температуре вода растворяет 0.07% бензола. Азеотропная смесь с водой кипит при 69.25 °С и содержит 91.17% бензола.

Сушка. Бензол можно осушить азеотропной перегонкой; при этом отбрасывают первые 10% дистиллята. Для более тщательного обезвоживания удаляют воду натрием: свежие кусочки натрия добавляют до прекращения выделения водорода.

Внимание! ЛВЖ, относится к классу AI. Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 0.8—8.6 об. % бензола. По пожарной опасности относится к первой группе.

Бензол является сильным кровяным *ядом.* Он может всасываться и через кожу. Хронические отравления ведут к поражению печени и нервной системы.

Первая помощь при отравлении ароматическими углеводородами. Снять пропитанную одежду, кожу тщательно промыть водой с мылом. При попадании в глаза промывать их 10—15 мин проточной водой. Если ароматический углеводород лопал в желудок, вызвать рвоту. Ни в коем случае не давать касторовое масло, молоко или спирт! В тяжелых случаях — дыхание кислородом.

Бром Br_2

Т. кип. 58 °С; *т. пл.* —7.3 °С; d = 3.14.

Осушка. Встряхивание с концентрированной серной кислотой.

Осторожно! Бром — очень сильный яд раздражающего и дыхательного действия. Жидкий бром уже после кратковременного воздействия образует на коже пузыри, при более длительном действии — болезненные, трудно заживающие нарывы.

Первая помощь. Кожу промывают спиртом, водой, а затем разбавленным раствором соды. При поражении дыхательных органов поступают также, как в случае отравления хлором.

н-Гексан C_6H_{14}

Т. кип. 68.7 °С.

Очистка и сушка. Встряхивают с небольшими порциями низкопроцентного олеума до тех пор, пока кислота станет приобретать лишь слабую желтую окраску. После этого промывают концентрированной серной кислотой, водой, 2%-ным раствором едкого натра и снова водой. Сушат едким кали и перегоняют.

Внимание! ЛВЖ, относится к классу AI. Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 1.1—8 об. % гексана.

Гидразингидрат N_2H_4-H_2O

Т. кип. 118.5°.

Гидразингидрат легко растворим в воде и спирте, нерастворим в эфире. Гигроскопичен.

Получение 85%-ного гидразингидрата. 100 г 30%-ного гидразингидрата смешивают с 200 г ксилола и перегоняют на колонке. Начиная с 99 °С отгоняется азеотропная смесь ксилола и воды, при 118—119 °С перегоняется 85%-ный гидразингидрат.

Определение содержания гидразина: при титровании кислотой в присутствии метилоранжа образуется монохлоргидрат.

Осторожно! Гидразин разъедает кожу. Он является также кровяным ядом, вызывает судороги и поражает сердце.

Первая помощь. Пораженные места кожи промыть разбавленной уксусной кислотой. Противоядием является глюкоза, принимаемая внутрь.

Гидрид натрия NaH

Гидрид натрия представляет собой порошок серого цвета и в лабораторной практике чаще всего используется в виде 60% суспензии в минеральном масле. Изменение цвета на белый свидетельствует о порче реактива и превращении его в гидроксид.

Осторожно! К гидриду натрия нельзя прикасаться руками. Его следует защищать от влаги.

Двуокись серы SO_2

Т. кип. —10 °С.

В 100 г воды при 20 °С растворяются 10.6 г двуокиси серы.

Внимание! Двуокись серы раздражает слизистые оболочки, однако серьезные последствия для здоровья появляются лишь при относительно высоких концентрациях. Признаки отравления (насморк, затруднение дыхания, кровавый кашель) появляются нередко лишь через много часов. После того как исчезнут явления раздражения, может наступить кажущееся облегчение, во время которого, однако, в течение нескольких часов развивается отек легких, который часто приводит к смерти в результате нарушения сердечной деятельности и обмена веществ.

Первая помощь. Пострадавшего уложить и транспортировать только лежа. Даже при легком отравлении необходим полный покой. Полезен свежий воздух, лучше кислород. Пострадавшего следует завернуть в одеяло, чтобы предотвратить переохлаждение.

Диметилсульфат $(CH_3)_2SO_4$

Т. кип. 76 °С при 15 мм рт. ст..

Диметилсульфат нерастворим в холодной воде и лишь медленно гидролизуется ею.

Очистка. Перегонка в вакууме.

Осторожно! Диметилсульфат очень ядовит! Отравление может произойти как через легкие, так и через кожу. Оно сопровождается появлением язв, судорог и может приводить к параличу. Поражение легких проявляется лишь через несколько часов. В опытах на животных показано канцерогенное действие. Работать с диметилсульфатом надо только в хорошо действующем вытяжном шкафу, надевая защитные перчатки.

Первая помощь. При попадании на кожу протереть разбавленным раствором аммиака. При попадании на одежду немедленно ее снять.

Диметилсульфоксид CH_3SOCH_3

Т. кип. 72 °С при 12 мм рт. ст.; *т. пл.* 18.5 °С.

Примеси. Вода, диметилсульфид, диметилсульфон.

Сушка. Оставляют стоять на 1 сутки над подходящим молекулярным ситом или 2 ч кипятят с обратным холодильником над гидридом кальция. Затем перегоняют в вакууме водоструйного насоса в токе сухого, чистого азота.

Диметилформамид $(CH_3)_2NCHO$

Т. кип. 153.0 °С.

Диметилформамид смешивается с водой (в любых соотношениях) и с большинством органических растворителей. Кроме того, он растворяет многие соли.

Примеси. Диметилформамид часто содержит амины, аммиак, формальдегид, воду.

Очистка и сушка. Перегоняют смесь 250 мл диметилформамида, 30 г бензола и 12 г воды. Сначала отгоняется бензол, вода, амины, аммиак; затем в вакууме — очень чистый диметилформамид; он имеет нейтральную реакцию и не имеет запаха. Диметилформамид следует защищать от света, так как на свету он разлагается на диметиламин и формальдегид.

Внимание! Диметилформамид токсичен.

Диоксан

Т. кип. 101 °С; *т. пл.* 12 °С.

Диоксан смешивается с водой в любых соотношениях.

Примеси. Диоксан может содержать уксусную кислоту, воду, этиленацеталь уксусного альдегида. Может накапливать перекиси.

Очистка. Кипятят 3 ч с обратным холодильником с концентрированной соляной кислотой, взятой в количестве 10% от массы диоксана. Во время кипячения через жидкость пропускают слабый ток азота. Затем водный слой отделяют, диоксан встряхивают с твердым гидроксидом калия, фильтруют, добавляют металлический натрий и кипятят 1 ч с обратным холодильником. После перегонки в диоксан кладут несколько кусочков натриевой проволоки.

Осторожно! Пожароопасная жидкость класса BI. Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 1.97—25 об. % диоксана. По пожарной опасности относится к первой группе.

Дихлорэтан $ClCH_2—CH_2Cl$

Т. кип. 83.7 °С.

Азеотропная смесь с водой кипит при 72 °С и содержит 81.5% дихлорэтана.

Очистка и сушка. Промывают концентрированной серной кислотой, затем водой и перегоняют над пятиокисью фосфора.

Внимание! Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 6.2—15.9 об. % дихлорэтана. По пожарной опасности относится к первой группе.

Дихлорэтан вызывает расстройства зрения, поражает печень и почки Из-за опасности взрыва дихлорэтан нельзя приводить в соприкосновение с натрием.

Диэтиленгликоль (дигликоль) $HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$

Т. кип. 244.3 °С; 130 °С при 8 мм рт. ст.

Дигликоль смешивается с водой.

Примеси. Этиленгликоль, триэтиленгликоль.

Очистка. Перегонка в вакууме.

Внимание! Ядовит, при отравлении вызывает тошноту и рвоту.

Диэтиловый эфир (эфир) $C_2H_5OC_2H_5$

Т. кип. 34.6°С.

При 15°С эфир растворяет 1.2% воды, а вода при 20°С — 6.5% эфира. Азеотропная смесь с водой содержит 1.26% воды и кипит при 34.15 °С. Продажный продукт всегда содержит некоторые количества спирта и воды.

Сушка. Абсолютный эфир получают при многодневном стоянии над хлоридом кальция. Затем хлорид кальция отфильтровывают, а эфир сушат над натриевой проволокой. Натрий добавляют до тех пор, пока его поверхность не станет оставаться блестящей.

Внимание! На свету эфир образует взрывчатые перекиси, поэтому рекомендуется хранить эфир над твердым гидроксидом калия, который переводит образующиеся гидроперекиси в нерастворимые соли, а кроме того, служит осушителем.

Осторожно! ЛВЖ, относится к классу AI. Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 1.2—51% об. % эфира.

***о*-Ксилол**

Т. кип. 144 °С.

Азеотропная смесь с водой кипит при 92°С и содержит 64.2% *о*-ксилола.

О симптомах отравления ем. «Бензол».

Метанол CH_3OH

Т. кип. 64.7°С.

Сушка. На 1 л метанола прибавляют 5 г стружек магния, после окончания самопроизвольной реакции кипятят 2—3 ч с обратным холодильником и перегоняют. Если в метаноле содержится >1% воды, то магний не реагирует. В этом случае немного магния обрабатывают чистым метанолом и после начала реакции прибавляют эту затравку к основной массе. При этом общее количество магния несколько увеличивают по сравнению с указанным выше.

Осторожно! ЛВЖ, относится к классу BI. Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 5.5—36.5 об. % метанола. По пожарной опасности относится к первой группе.

Метанол вызывает приступы тошноты, нарушает деятельность сердца и нервной системы, вызывает слепоту.

Метиленхлорид CH_2Cl_2

Т. кип. 40 °С.

Азеотропная смесь с водой кипит при 38.1 °С и содержит 98.5% метиленхлорида.

Очистка. Промывают кислотой, щелочью и водой, сушат поташом и перегоняют.

Внимание! Из-за опасности взрыва метиленхлорид нельзя приводить в соприкосновение с натрием!

Метиленхлорид вредно действует на нервную систему.

Натрий

Т. пл. 97.7 °С.

Осторожно! При любых работах с натрием необходимо надевать защитные очки. Реакционные смеси с металлическим натрием нельзя нагревать на водяной бане.

Уничтожение отходов. Остатки натрия небольшими порциями вносят в большой объем этанола.

Натриевые алкоголяты

Получение. Необходимое количество натрия помещают в трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и холодильником с хлоркальциевой трубкой. Прибавляют по каплям 10-кратное (по массе) количество соответствующего спирта с такой скоростью, чтобы смесь энергично кипела. Не рекомендуется выбирать обратный порядок (т. е. прибавлять натрий к спирту), так как при этом реакция легче может выйти из-под контроля. В низших спиртах натрий растворяется довольно быстро. В случае высших спиртов необходимо много часов перемешивать при 100 °С. Из раствора алкоголята можно получить безводный алкоголят, отгоняя спирт в вакууме. Более целесообразно, прибавлять эквимолярное количество спирта к суспензии натрия в инертном растворителе, таком как сухой бензол или толуол.

Олеум

Олеум представляет собой раствор трехокиси серы в серной кислоте. При содержании 0—40 и 69—70% SO_3 олеум — жидкость.

Осторожно! Олеум опаснее большинства других кислот и оказывает сильное разъедающее действие. Ни в коем случае нельзя разбавлять олеум водой, а только концентрированной серной кислотой.

Петролейный эфир

Представляет собой низкокипящую смесь углеводородов.

Очистка: см. «Гексан».

Внимание! ЛВЖ, относится к классу AI. Смеси с воздухом взрывчаты.

Пиридин C_5H_5N

Т. кип. 115.6 °С.

Пиридин гигроскопичен, смешивается с водой, спиртом и эфиром в любых отношениях.

Азеотропная смесь с водой кипит при 94 °С и содержит 57% пиридина.

Очистка и сушка. Сушат над гидроксидом калия, перегоняют на хорошей колонке, собирая фракцию от 114 до 116 °С.

Осторожно! Пожароопасная жидкость класса BI. Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 1.8 – 12.5 об. % пиридина.

Пиридин вызывает на коже экзему. Вдыхание паров пиридина вызывает тошноту, боли в желудке, повреждение нервной системы.

Полифосфорная кислота

Получение. В вакууме водоструйного насоса отгоняют воду из 85%-ной фосфорной кислоты и продолжают нагревать в вакууме после отгонки всей воды 6 ч при 150 °С. В остатке — полифосфорная кислота, которая кристаллизуется.

Ртуть

Плотность 13.55 г/см^3; *давление пара* при 20 °С 1.22-10$^{—3}$ мм рт. ст.

Осторожно! Ртуть и ее соли очень ядовиты (яды первой группы по положению о ядах). Типичные признаки ртутного отравления: сильное слюнотечение, опухоли десен, падение способности к умственному сосредоточению. Все работы, в ходе которых переливают ртуть или имеются другие возможности разлить ее, проводят над ванночкой. Если все же ртуть пролили, то ее надо собрать с помощью совка из бумаги. Мельчайшие капельки ртути собирают, прикасаясь к ним медной проволокой или медной фольгой, обработанной разбавленным раствором соляной или азотной кислоты. Щели столов или пола, в которые могла попасть ртуть, следует засыпать порошком серы или залить концентрированным раствором хлорного железа.

Первая помощь при отравлении растворимыми соединениями ртути: съесть белок (например, сырое яйцо), вызвать рвоту.

Скелетный никель (никель Ренея)

Получение щелочного высокоактивного скелетного никеля. В по

возможности большой сосуд (5 л или больше) помещают 50 г порошкообразного никельалюминиевого сплава (с содержанием никеля от 30 до 50%) и 500 мл воды. Прибавляют твердый едкий натр без охлаждения и с такой скоростью, с какой позволяет образующаяся пена. *[Осторожно!* Бурно протекающая реакция начинается после индукционного периода (1/2—1 мин)]. Смесь начинает бурно кипеть. Когда новые порции едкого натра уже не вызывают заметной реакции (для этого требуется израсходовать ~80 г едкого иатра), оставляют стоять 10 мин, затем выдерживают 30 мин на водяной бане при 70 °С. Никель осаждается в виде осадка на дно, водный слой декантируют, катализатор 2—3 раза промывают водой декантацией, затем таким же путем 2—3 раза используемым при гидрировании растворителем. Если этот растворитель не смешивается с водой, то после воды промежуточно используют другую подходящую жидкость, обеспечивающую смешивание.

Катализатор можно хранить некоторое время под слоем растворителя, однако при этом происходит существенное падение активности. Поэтому лучше готовить катализатор каждый раз заново, непосредственно перед применением.

Нейтральный скелетный никель получают тщательной промывкой описанного выше катализатора, однако при этом сильно падает активность.

Дальнейшая дезактивация катализатора происходит при промывке его 0.1%-ным раствором уксусной кислоты. Приготовленный таким путем катализатор позволяет проводить гидрирование, не затрагивая карбонильных групп.

Осторожно! Сухой катализатор самовозгорается, поэтому фильтры со скелетным никелем нельзя бросать в корзину для бумаг!

Для *уничтожения остатков* их сжигают на фильтровальной бумаге, окись никеля собирают для переработки.

Соляная кислота

Насыщенная при 15 °С соляная кислота содержит 42.7% хлористого-водорода, продажная концентрированная соляная кислота имеет *плотность* 1.184 и содержит 37% хлористого водорода. Азеотропная смесь с водой кипит при 110 °С и содержит 20.24% хлористого водорода, что отвечает 6.1 М раствору.

Осторожно! Концентрированная соляная кислота действует раздражает кожу и особенно глаза и слизистые оболочки.

Первая помощь при поражении глаз: промывка струей воды в течение ~ 15 мин.

Спирты

Сушка: ср. «Метанол» и «Этанол». Для сушки высших спиртов используют раствор метилата магния; его готовят из магния при 2—3-часовом кипячении (обратный холодильник) с 10-кратным количеством метанола (содержание воды < 1 %), содержащего немного четыреххлористого углерода. 50 мл полученного раствора прибавляют к 1 л подлежащего сушке спирта, кипятят 2—3 ч, а затем перегоняют.

Высушенный таким образом спирт содержит метанол. Для реакций, в которых метанол может помешать, спирты следует сушить специальными методами.

Тетрагидрофуран

Т. кип. 65.4 °С.

Тетрагидрофуран смешивается с водой. Азеотропная смесь с водой кипит при 63.2 °С и содержит 94.6% тетрагидрофурана.

Очистка. Аналогична очистке диоксана, за тем исключением, что после нагревания с соляной кислотой разделения фаз не происходит, гидроксид калия добавляют сразу.

Тетрагидрофуран надо хранить над твердым гидроксидом калия.

Осторожно! По пожарной опасности относится к первой группе (класс BI). Образование перекисей происходит существенно быстрее, чем у диэтилового эфира. Тетрагидрофуран, содержащий много перекисей, нельзя обрабатывать гидроксидом калия.

Толуол $C_6H_5CH_3$

Т. кип. 110.8 °С.

Азеотропная смесь с водой кипит при 84.1 °С и содержит 81.4% толуола.

Сушка: аналогична высушиванию бензола.

Осторожно! ЛВЖ, относится к классу AI. Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 1.27—7 об. % толуола. По пожарной опасности относится ко второй группе.

Симптомы отравления: аналогичны отравлению бензолом.

Уксусная кислота (ледяная) CH_3COOH

Т. кип. 118 °С; *т. пл.* 16.6 °С.

Смешивается с водой во всех отношениях.

Примеси. Следы уксусного альдегида.

Очистка и сушка. В большинстве случаев достаточно вымораживать уксусную кислоту. Не следует охлаждать слишком сильно, так как при этом могут перейти в твердое состояние также вода и другие загрязнения.

Кристаллы уксусной кислоты отфильтровывают на охлаждаемой воронке, хорошо отжимают. Промывать не следует! Более тщательна очистку проводят кипячением (2—6 ч) с 2—5%-ным раствором перманганата калия. Следы воды удаляют сушкой над пятиокисью фосфора.

Внимание! Пожароопасная жидкость класса BII. Смеси с воздухом взрывчаты, начиная с 4 об. % уксусной кислоты. На коже вызывает пузырчатые ожоги.

Первая помощь. Промыть большим количеством воды, при поражении глаз прополаскивать их водой ~ 15 мин.

Этилацетат $CH_3COOC_2H_5$

Т. кип. 77.1 °С.

Примеси. Продажный этилацетат обычно содержит воду, спирт и уксусную кислоту.

Очистка и сушка. Промывают равным объемом 5%-ного раствора соды, сушат хлоридом кальция и перегоняют. При необходимости более тщательной сушки несколько раз (порциями) добавляют пятиокись фосфора, фильтруют и перегоняют, защищая от влаги.

Внимание! ЛВЖ, относится к классу AI. Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 2.2—11.7 об. % этилацетата.

Формальдегид HCHO

Т. кип. —21 °С.

Водный раствор с концентрацией 30—40% называют *формалином*, который содержит также 5—15% метанола.

Получение сухого газообразного формальдегида. Параформальдегид сушат несколько дней иад пятиокисью фосфора в вакуум-эксикаторе и затем деполимеризуют сухой перегонкой. Нагревают так, чтобы 30 г разлагались примерно за 20 мин.

Внимание! На коже формальдегид вызывает экзему; он также поражает глаза и дыхательные пути.

Хлорид алюминия $AlCl_3$

Возгоняется выше 180 °С.

Очень чувствителен к влаге.

Очистка. Хлорид алюминия должен возгоняться без остатка. Плохие препараты можно очистить возгонкой в условиях защиты от влаги.

Внимание! Хлорид алюминия раздражает кожу. Сухой препарат реагирует с водой со взрывом!

Хлористый тионил $SOCl_2$

Т. кип. 79 °С.

Очень легко гидролизуется.

Очистка. Продажный хлористый тионил после перегонки обычно достаточно чист для большинства операций. Очень чистый, бесцветный продукт получают перегонкой над хииолиом и льняным маслом.

Осторожно! Хлористый тионил раздражает кожу и слизистые оболочки, пары имеют удушающий запах.

Хлороформ $CHCl_3$

Т. кип. 61.2 °С.

Азеотропная смесь (хлороформ — вода — этанол) содержит 3.5% воды и 4% спирта, она кипит при 55.5 °С. Продажный хлороформ содержит спирт в качестве стабилизатора, связывающего образующийся при разложении фосген.

Очистка. Встряхивают с концентрированной серной кислотой, промывают водой, сушат над хлоридом кальция и перегоняют.

Внимание! Вследствие опасности взрыва хлороформ нельзя приводить в соприкосновение с натрием. Хлороформ, как и другие хлорорганические соединения, ядовит.

Четыреххлористый углерод CCl_4

Т. кип. 76.8 °С.

Азеотропная смесь с водой кипит при 66 °С и содержит 95.9% четыреххлористого углерода. Тройная азеотропная смесь с водой (4.3%) и этанолом (9.7%) кипит при 61.8 °С.

Очистка и сушка. Обычно достаточно перегонки. Вода при этом удаляется в виде азеотропной смеси (первые части дистиллята отбрасывают). Если к сушке и очистке предъявляются высокие требования, то кипятят с обратным холодильником 18 ч с пятиокисью фосфора, перегоняют на колонке.

Осторожно! По опасности относится к первой группе. Четыреххлористый углерод обладает наркотическим действием, вызывает головную боль, судороги и экзему. Эти симптомы более или менее сильно проявляются при всех отравлениях хлорированными углеводородами. В особенности следует помнить, что эти соединения поражают печень, и почки.

Четыреххлористый углерод нельзя сушить натрием (опасность взрыва!)

Этанол C_2H_5OH

Т. кип. 78.33 °С.

Этанол смешивается с водой, эфиром, хлороформом, бензолом в любых

отношениях. Азеотропная смесь с водой кипит при 78.17 °С и содержит 96% этанола. Тройная азеотропная смесь с водой (7.4%) и бензолом (74.1%) кипит пои 64.85 °С.

Примеси. Синтетический спирт загрязнен уксусным альдегидом и ацетоном, этиловый спирт, полученный при брожении, — высшими спиртами (сивушными маслами). Для денатурации добавляют пиридин, метанол и бензин.

Сушка. В 1 л продажного «абсолютного» спирта растворяют 7 г натрия, прибавляют 27.5 г диэтилового эфира фталевой кислоты, кипятят 1 ч с обратным холодильником, затем перегоняют с небольшой колонкой. Отгоняемый спирт содержит менее 0.05% воды. Из продажного абсолютного спирта следы воды можно удалить кипячением 5 г магния с 50 мл абсолютного спирта и 1 мл четыреххлористого углерода в течение 2—3 ч кипятят, после чего прибавляют 950 мл абсолютного спирта, кипятят еще 5 ч с обратным холодильником и перегоняют.

Обнаружение воды. Спирт, содержащий более 0.05% воды, осаждает объемистый белый осадок из бензольного раствора триэтилата алюминия.

Внимание! Горючая жидкость класса BI. Взрывоопасны смеси с воздухом, содержащие 2.6—18.9 об. % этанола.

Этиленгликоль (гликоль) $HOCH_2CH_2OH$

Т. кип. 92°С при 10 мм рт. ст.

Примеси. Дигликоль, тригликоль, пропиленгликоль, вода.

Очистка и сушка. Перегонка в вакууме; основную фракцию длительное время сушат сульфатом натрия и перегоняют в вакууме на хорошей колонке.

Внимание! Ядовит, вызывает тошноту и рвоту.

Приложение 2

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

ДАТА: _____

Синтез соединения:_____

Уравнение реакции:

Побочные реакции

Методика синтеза.

_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____

Этапы синтеза:

1. Проведение основной химической реакции: _____
_____
_____
_____

2. Выделение и очистка продукта реакции: _____
_____
_____

Количества веществ для синтеза

Формула	Заданные количества (практический расчёт)				Количества по уравнению реакции (теоретический расчёт)			Избыток (+) или недостаток (-)		Приме-чание
	г	г, х.ч.	мл	ммоль	г	мл	ммоль	г	%	

Теоретический выход (считается по взятому в недостатке реагенту, участвующему в реакции): _____ г.

Свойства синтезируемого вещества по литературным данным: мол. масса ___, т. пл., ^{o}C:_____, т. кип., ^{o}C / мм рт. ст.: _____

Реактивы для проведения синтеза (для твёрдых веществ – г, для жидких – мл):

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____

Свойства реактивов, применяемых в синтезе

Название	Формула	Мол. масса	Т. пл., ^{o}C	Т. кип., ^{o}C	Плотность, г/мл	Приме-чание

Схема прибора для синтеза

Отметка о допуске к работе: _____
(дата) (подпись)

ОТЧЕТ по синтезу

Описание хода синтеза (описание операций, наблюдения): _____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____

Выход чистого продукта: _____ г, _____% (от теоретического количества)

Характеристики полученного вещества:
т. пл., ^{o}C (растворитель): _____
т. кип., ^{o}C / мм рт. ст.: _____
ИК спектр, см$^{-1}$: _____

Отметка о сдаче вещества: _____
(дата) (подпись)

Подпись студента **Подпись преподавателя**

ПРИМЕРЫ ЛАБОРАТОРНЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА РАЗНОЙ СЛОЖНОСТИ

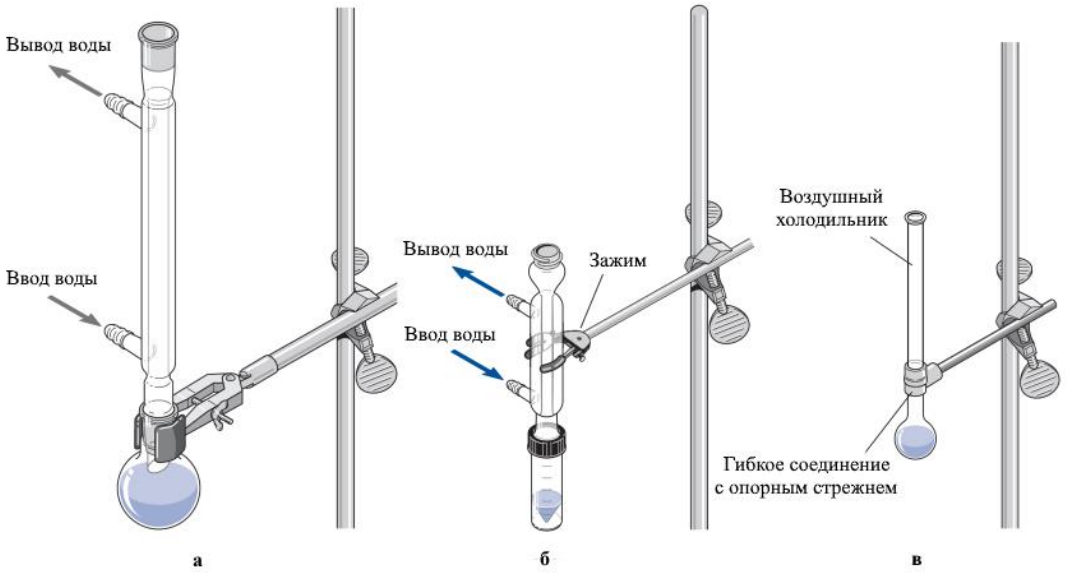


Рис. 1. Установки для нагревания (кипячения) с обратным холодильником:
а) простая установка с холодильником Либиха; б) установка для нагревания микроколичеств; в) установка для нагревания небольших количеств веществ в высококипящем растворителе

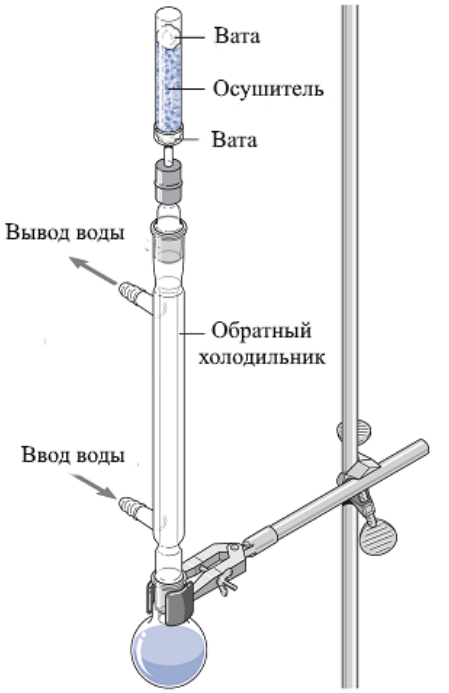


Рис. 2. Установка для нагревания с обратным холодильником в безводных условиях

Рис. 3. Установка для нагревания с обратным холодильником при перемешивании на магнитной мешалке

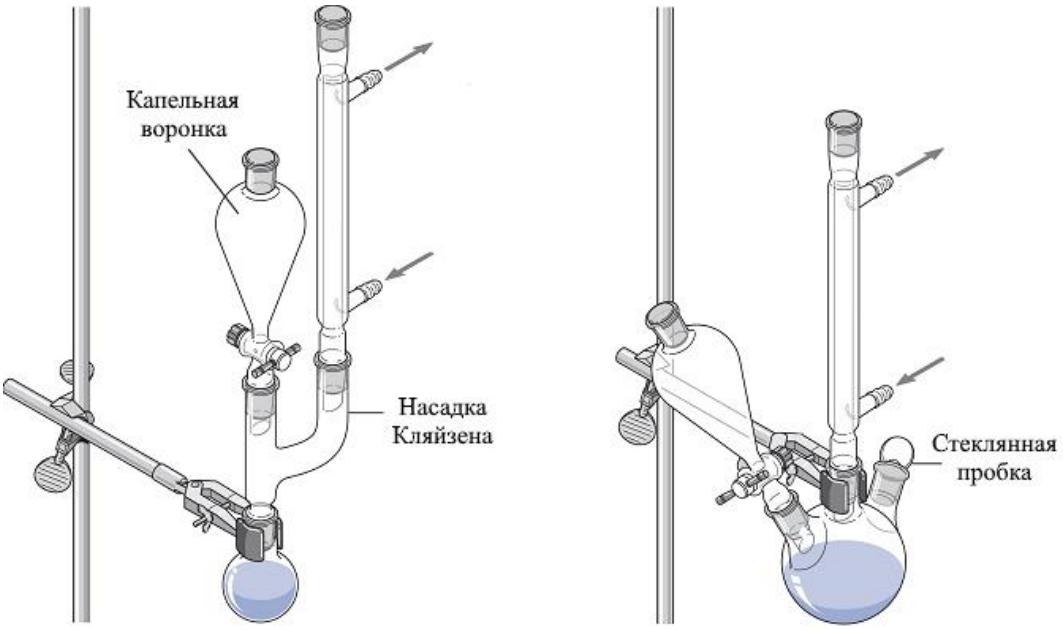


Рис. 4. Установки для нагревания с обратным холодильником и одновременным добавлением реагентов

Рис. 5. Установка для проведения синтеза при перемешивании верхнеприводной мешалкой с глицериновым затвором и охлаждении водяной баней

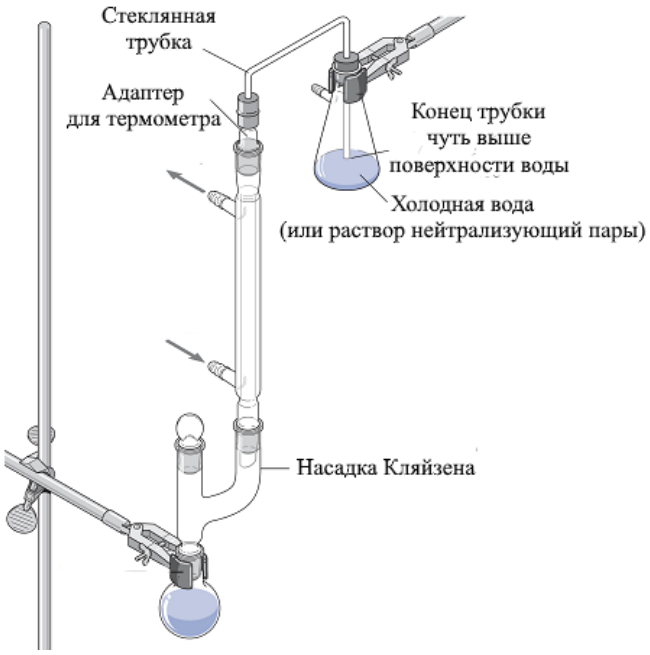


Рис. 6. Удаление вредных паров из реакционной смеси

Рис. 7. Установка для проведения синтеза при перемешивании верхнеприводной мешалкой с фторопластовым затвором и отгонкой воды в насадку Дина-Старка

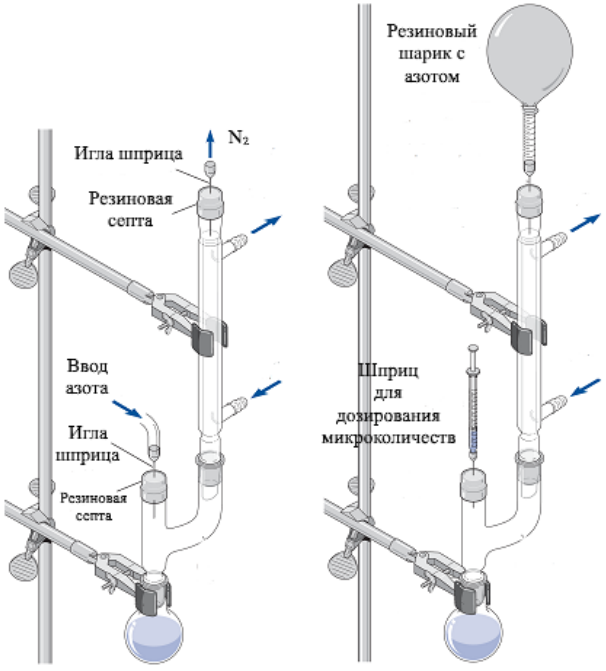


Рис. 8. Установки для проведения синтеза в инертной атмосфере

Приложение 4

ОСНОВНЫЕ ОСУШАЮЩИЕ АГЕНТЫ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Осушающий агент, его формула и формулы гидратов	**Кислотно-основные свойства**	**Применяется для осушения**	**Нельзя применять для осушения**	**Остаточная влажность мг H_2O / л воздуха (г H_2O / г осушителя)**	**Восстановление**
Оксид алюминия Al_2O_3 $Al(OH)_3$	Амфотерный	Углеводороды, алкил галогениды, арил галогениды, простые эфиры. Газы: воздух, аммиак, аргон, гелий, азот, кислород, CO_2, SO_2	Кетоны, альдегиды, эпоксиды, тиолы, CS_2	0.003 (0.2)	650 °C Оксид алюминия использованный для удаления пероксидов не должен регенирировать ся
Хлорид кальция $CaCl_2$ $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	Нейтральный	Углеводороды, алкил галогениды, арил галогениды, простые эфиры, почти все сложные эфиры	Спирты, амины, фенолы, амиды, кислоты, кетоны, альдегиды	0.14-0.25 (0.3)	250 °C
Сульфат магния $MgSO_4$ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Слабокислый	Большинство органических соединений: кислоты, кетоны, альдегиды и т.д.	-	1 (0.8)	200 °C потом до красного каления
Сульфат натрия Na_2SO_4 $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	Нейтральный	Алкил галогениды, арил галогениды, альдегиды, кетоны, кислоты	-	12 (1.2)	150 °C
Сульфат кальция $CaSO_4$ $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Нейтральный	Универсален	-	0.07 (0.066)	235 °C
Оксид Бария BaO $Ba(OH)_2$	Основный	Спирты, амины, альдегиды	Кислые соединений, CO_2	0.00065 (0.1)	Не рекомендуется
Оксид	Основный	Спирты, амины,	Кислоты,	0.2	1000 °C

Кальция $Ca(OH)_2$		аммиак газ, NO	альдегиды, кетоны	(0.3)	
Сульфат меди (II) $CuSO_4$ $CuSO_4 \cdot H_2O$ $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $CuSO_4 \cdot 7H_2O$	Слабокислый	Сложные эфиры, спирты, углеводороды	-	1.4 (0.6)	200 °C
Алюмогидрид лития $LiAlH_4$	Основный	Простые эфиры, углеводороды	Карбонильные соединениянитросоединения, алкил галогениды	-	Нет
Оксид магния MgO $Mg(OH)_2$	Слабоосновный	Углеводороды, амины, спирты, основные гады	Кислотные соединения	0.008 (0.5)	800 °C
Молекулярные сита активированные 3A	Слабокислые	Молекулы с диаметром >3 ангстрем	Молекулы с диаметром <4A: NH_3	- (0.18)	175-260 °C
Молекулярные сита активированные 4A	Слабокислые	Молекулы с диаметром >4A	Молекулы с диаметром <4A: этанол, H_2S, CO_2, SO_2, C_2H_4, C_3H_4, и сильные кислоты	0.001 (0.18)	200-315 °C
Молекулярные сита активированные 5A	Слабокислые	Молекулы с диаметром >5A, разветвленные углеводороды и соединения с кольцами в 4 и более	Молекулы с диаметром <4A: бутанол,от n-C_4H_{10} до n-$C_{22}H_{46}$	0.003 (0.18)	200-315 °C
Карбонат калия K_2CO_3	Основный	Спирты, нитрилы, кетоны, эфиры, амины	Кислоты, фенолы	- (0.2)	300 °C
Гидроксид калия KOH	Основный	Амины, органические основания	Кислоты, фенолы, сложные эфиры, амиды, альдегиды	0.3	Нет
Гидроксид натрия NaOH	Основный	Амины	Кислоты, фенолы, сложные эфиры, амиды	0.16	Не рекомендуется
Натрий Na	Основный	Насыщенные и ароматические углеводороды, простые эфиры	Кислоты, амины, все карбонильные соединения, алкил и арил галогениды и	-	Не рекомендуется

			любые растворители с высоким содержанием воды		
Серная кислота H_2SO_4	Кислая	Осушка газов: инертных, HCl, Cl_2, CO, SO_2, воздуха в эксикаторах	Слишком реакционно способна для осушки орг. веществ при прямом контакте	0.003	Нет
Пентоксид фосфора	Кислый	Насыщенные и ароматические углеводороды, простые эфиры, алкил галогениды, арил галогениды, нитрилы, ангидриды, сложные эфиры, нитриты	Спирты, кислоты, амины, кетоны, пары HF или HCl	0.00003 (0.5)	Нет
Хлорид цинка	Кислый	Углеводороды	Аммиак, амины, спирты	0.9 (0.2)	110 °C
Гидрид кальция	Слабоосновный	Углеводороды, эфиры, спирты, амины, гидразин, пиридин, водород	Кислоты	-	Нет
Силикагель	Нейтральный	Большинство органических веществ	HF-газ	0.03 (0.2)	200-350 °C
Магний	Слабоосновный	Спирты	Кислоты	-	Нет
Оксид бора	Кислый	Муравьиная кислота, ацетон	Амины	- (0.8)	450 °C
Магния перхлорат (ANHYDRONE®)	Кислый	Инертные газы, воздух	Почти все органические вещества, опасность взрыва!	0.001 (0.2)	250 °C, 0.1 мбар

Приложение 5

МЕТОДЫ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВ НА ПЛАТИНЕ ТСХ И СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТОВ

I) Анисовый альдегид и ванилин применяют для проявления многих сильных и слабых нуклеофилов (например, спирты и амины), а также для проявления альдегидов и кетонов. Растворы на основе данных реагентов (рис. 9а) не проявляют алкены, ароматические соединения, сложные эфиры и карбоновые кислоты. После нанесения реагента пластины для ТСХ необходимо слегка нагреть. Пластины приобретут фон от светло-розового до темно-розового. На рис. 9 показано ТСХ четырех образцов, визуализированных тремя различными методами. Пятна веществ на пластине ТСХ проявляют в УФ-свете (рис. 9б), анисовым альдегидом (рис. 9в) и ванилином (рис. 9г). Гептанон-4 (дорожка 1) и ацетофенон (дорожка 2) после проявления имеют сходную окраску при использовании данных реагентов. Этилбензоат (дорожка 4) не проявляется анисовым альдегидом и ванилином, так как не вступает с ними в реакцию. Коричный альдегид (дорожка 3) реагирует с анисовым альдегидом, но не с ванилином, в то время как его примесь (коричная кислота, на линии старта дорожки 3) показывает противоположный результат.

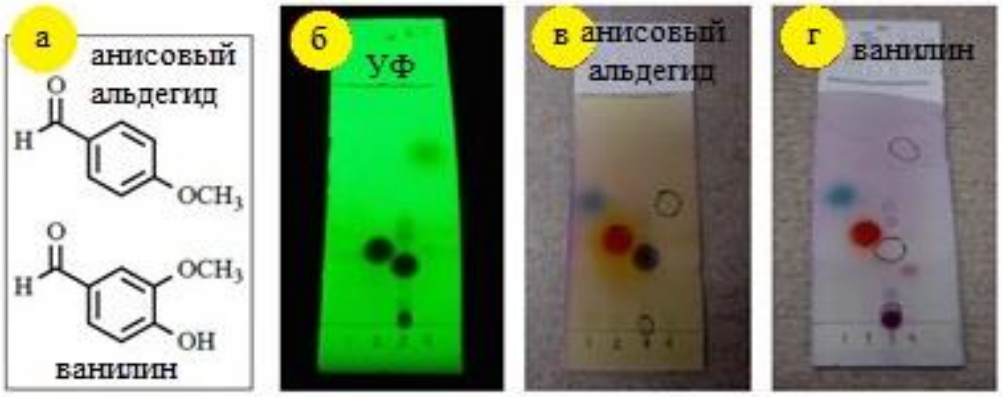


Рис. 9. (а) Структуры анисового альдегида и ванилина, гептанон-4 (дорожка 1), ацетофенон (дорожка 2), коричный альдегид (дорожка 3), этилбензоат (дорожка 4); (б) проявление УФ-светом; (в) проявление раствором анисового альдегида; (г) проявление раствором ванилина

На основе каких химических реакций происходит проявление тех или иных органических соединений?

1. Альдольная конденсация. В кислой среде альдегиды и некоторые кетоны находятся в кето-енольной таутомерии, где соответствующие енолы вступают в реакцию нуклеофильного присоединения к анисовому альдегиду

или ванилину по механизму альдольной конденсации. В результате обезвоживания продукта альдольной конденсации (процесс которого ускоряется нагреванием пластины ТСХ) образуется сильно окрашенное непредельное сопряженное соединение (рис. 10г). В качестве примера рассмотрим пластины для ТСХ, содержащие ацетофенон и бензофенон (вид в УФ свете, рис. 10а). Ацетофенон дает окрашенное пятно при обработке растворами анисового альдегида и ванилина (рис. 10б и 10в), а бензофенон − нет. Основное отличие состоит в том, что бензофенон не способен образовывать енол, т.е. быть нуклеофилом по отношению к анисовому альдегиду и ванилину, поэтому данное соединение не проявляется.

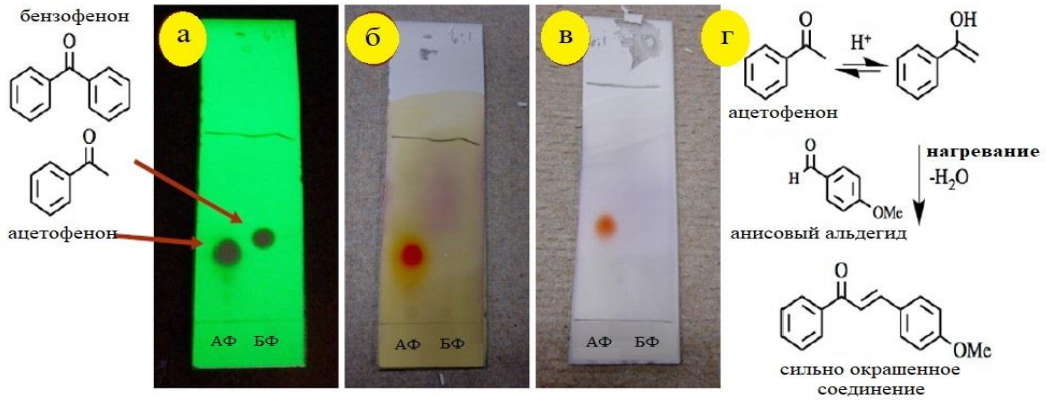


Рис. 10. ТСХ ацетофенона (дорожка 1) и бензофенона (дорожка 2). Проявление пятен с помощью: (а) УФ-света, (б) анисового альдегида, (в) ванилина. (г) реакция ацетофенона с анисовым альдегидом

2. Реакция ацетализации. Спирты реагируют с анисовым альдегидом и ванилином посредством реакции ацетализации. Например, на рис. 11б представлена реакция *n*-крезола с анисовым альдегидом с образованием катиона, имеющего розовую окраску на пластине ТСХ (рис. 11а, дорожка 2).

Рис. 11. ТСХ *n*-крезола (дорожка 2)

Приготовление раствора анисового альдегида: Смешивают 135 мл абс. этанола, 5 мл концентрированной H_2SO_4, 1.5 мл ледяной уксусной кислоты,

3.7 мл анисового альдегида. Этот раствор нестабилен под действием света, поэтому его хранят в темном месте при охлаждении. Работать нужно в перчатках при использовании данного реактива.

Приготовление раствора ванилина: Смешивают 250 мл абс. этанола, 15 г ванилина и 2.5 мл концентрированной H_2SO_4. Этот раствор нестабилен под действием света, поэтому его хранят в темном месте при охлаждении. Работать нужно в перчатках при использовании данного реактива.

II) Перманганат калия ($KMnO_4$) имеет темно-фиолетовый цвет. Когда он реагирует с соединениями на пластине ТСХ, они приобретают желтый цвет (рис. 12а). Раствор перманганата калия хорошо проявляет алкены и алкины, которые вступают в реакцию присоединения с перманганат-анионом (рис. 12г). Перманганат калия также способен окислять многие другие соединения (например, альдегиды, дорожка 1 на рис. 12в). Дополнительное нагревание улучшает проявление пятен, увеличивая контраст между пятнами и фоном.

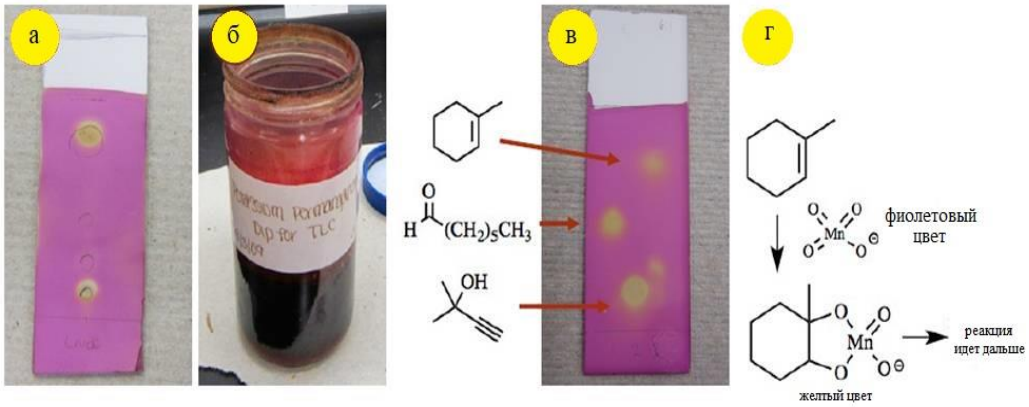


Рис. 12. Проявление соединений раствором перманганата калия

Приготовление проявляющего раствора перманганата калия: смешивают 1.5 г $KMnO_4$, 10 г K_2CO_3, 1.25 мл 10% NaOH, 200 мл воды.

III) Проявление фосфорномолибденовой кислотой считается универсальным методом для визуализации широкого ряда соединений (спирты, алкены, алкилйодиды и карбонильные соединения). Желто-зеленый реагент фосфорномолибденовая кислота (Mo^{6+}) окисляет соединение на пластине, а сам восстанавливается до молибденового синего (Mo^{5+} или Mo^{4+}). Для проявления пятен требуется сильный нагрев. Цветовые различия между пятнами обычно отсутствуют, поскольку большинство соединений проявляются в виде зеленых или синих пятен (рис. 13с).

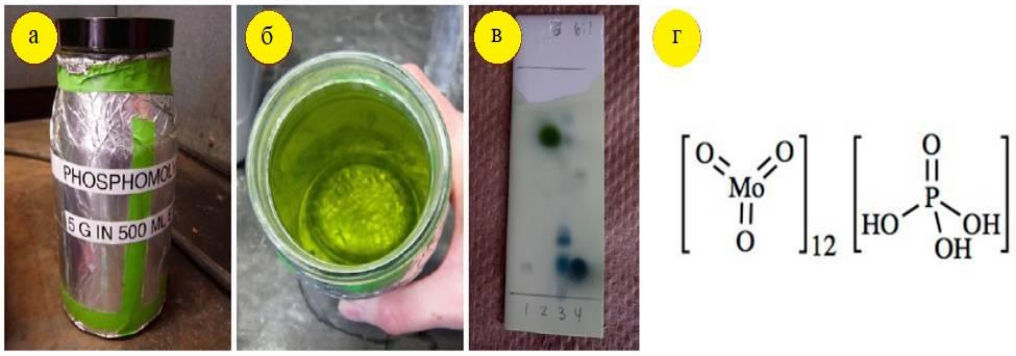


Рис. 13. Проявление соединений раствором фосфорномолибденовой кислоты. (а) и (б) фосфорномолибденовая кислота, (в) проявление соединений данным реагентом (дорожка 1: бензойная кислота, дорожка 2: 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, дорожка 3: 1-метилциклогесен, дорожка 4: бензиловый спирт), (г) формула фосфорномолибденовой кислоты

Приготовление проявляющего раствора фосфорномолибденовой кислоты: растворяют 5 г фосфорномолибденовой кислоты в 500 мл этанола.

IV) Проявление веществ на платине ТСХ хлоридом железа(III) ($FeCl_3$) используется в основном для визуализации фенолов (ArOH). Также можно проявлять некоторые карбонильные соединения с высоким содержанием енольной формы. Катион Fe^{3+} образует с фенолами окрашенные комплексы (часто бледно-голубые), общая структура которых показана на рис. 14в. Цвет пятен при этом окрашивании быстро тускнеет, поэтому проявленную хроматограмму следует быстро фиксировать.

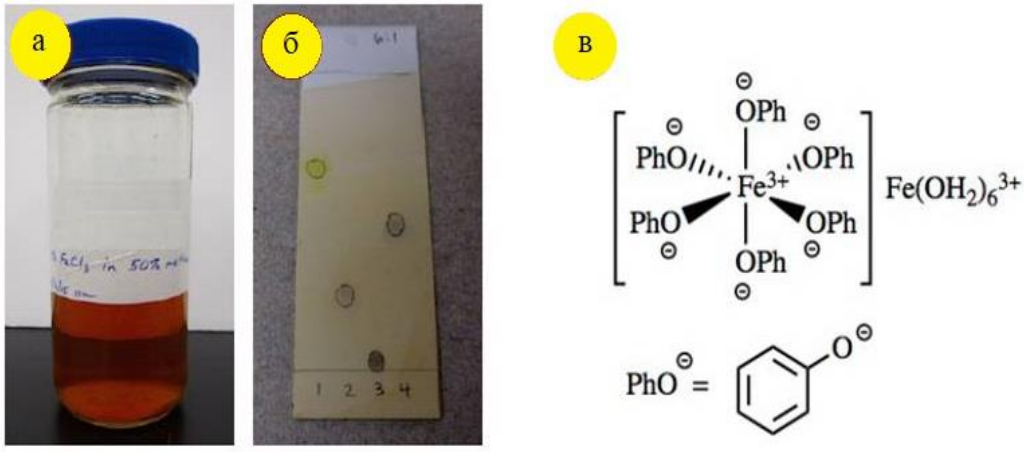


Рис. 14. Проявление соединений раствором хлорида железа(III)
(а) раствор $FeCl_3$, (б) пластина ТСХ, содержащая различные фенолы, (в) общая структура окрашенного комплекса Fe^{3+} – фенол

Приготовление проявляющего раствора хлорида железа(III): смешивают 1% водный раствор $FeCl_3$ с метанолом в соотношении 50:50.

V) Проявление веществ бромкрезоловым зеленым подходит для визуализации карбоновых кислот и может быть использован для тех кислот, которые образуют раствор с pH < 5. Эксперимент показывает, что карбоновые кислоты достаточно хорошо проявляются данным реагентом (дорожка 1 на рис. 15г), в отличие от фенолов, которые едва видны (указано стрелкой на рис. 15г). Дополнительный нагрев пластины после обработки данным реагентом часто улучшает контраст между пятнами и фоном.

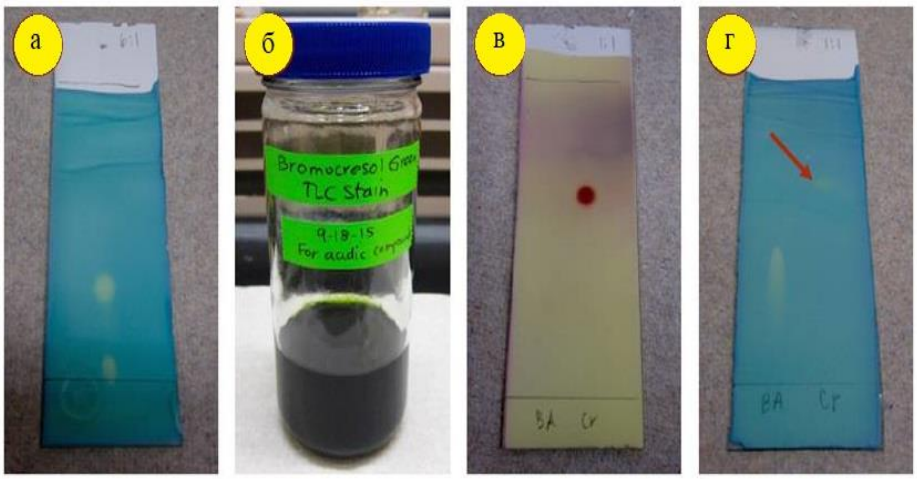


Рис. 15. Проявление соединений раствором бромкрезолового зеленого:
(а) пластина ТСХ, обработанная бромкрезоловым зеленым, (б) раствор бромкрезолового зеленого, (в) проявление пластины ТСХ раствором анисового альдегида: бензойная кислота (дорожка 1) и *n*-крезол (дорожка 2) − проявляется только пятно *n*-крезола, (г) та же пластина ТСХ, проявленная бромкрезоловым зеленым − отличная визуализация пятна бензойной кислоты

Бромкрезоловый зеленый имеет желтый цвет при pH < 3.8 и синий при pH > 5.4 (рис. 16а). Когда на пластине ТСХ содержится карбоновая кислота с pH < 3.8 нанесенный бромкрезоловый зеленый переходит в форму с желтой окраской (рис. 16б), что способствует визуализации данных соединений.

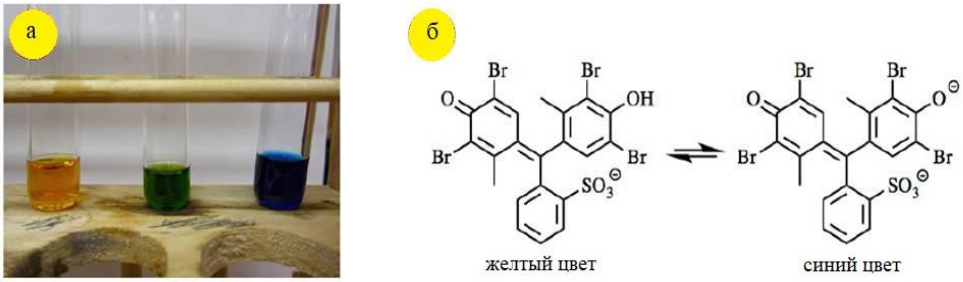


Рис. 16. Изменение цвета бромкрезолового зеленого от pH среды

Приложение 6

ОБУЧАЮЩИЕ ВИДЕОМАТЕРИАЛЫ ПО МЕТОДАМ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

https://www.youtube.com/watch?v=-De2VCoLEcc Фильтрование
https://www.youtube.com/watch?v=CrKW69f57qw Горячее фильтрование
https://www.youtube.com/watch?v=-3NQvyiIjnc Вакуумное фильтрование
https://www.youtube.com/watch?v=8bZl7mcG0Ew Жидкостная фильтрация
https://www.youtube.com/watch?v=28aTf4ZUXyo&t=111s Экстракция в химической технологии
https://www.youtube.com/watch?v=MLU1ntXt8BI&t=2s Экстрактор Сокслета
https://www.youtube.com/watch?v=66QmPP0vluk Высушивание органических жидкостей
https://www.youtube.com/watch?v=vNHbLoX4VLY Осушающие агенты
https://www.youtube.com/watch?v=MuE3jjc_0us Перекристаллизация из воды с горячим фильтрованием
https://www.youtube.com/watch?v=JZL6p5QfmYA Перекристаллизация органических соединений
https://www.youtube.com/watch?v=wiGKxRKibIY Сублимация при атмосферном давлении
https://www.youtube.com/watch?v=nPQcBmAgeiM Вакуумная сублимация
https://www.youtube.com/watch?v=bPPP2oF8T0k Простая перегонка
https://www.youtube.com/watch?v=71Fg-_ZJvJQ Вакуумная перегонка
https://www.youtube.com/watch?v=JLDMUcHMebo Перегонка с водяным паром (с использованием капельной воронки)
https://www.youtube.com/watch?v=bmK9m2MLI4w Перегонка с водяным паром (с использованием парогенератора)
https://www.youtube.com/watch?v=qYzLB-zIFBc Фракционная перегонка
https://www.youtube.com/watch?v=r84VRgw-2A0 Использование вакуумных роторных испарителей
https://www.youtube.com/watch?v=m7UBrPS0oaY Бумажная хроматография
https://www.youtube.com/watch?v=jq8EWJ0nlck ТСХ
https://www.youtube.com/watch?v=ci2uu9Cuf5s Колоночная препаративная хроматография
https://www.youtube.com/watch?v=DZlNrLuP0j0 ВЭЖХ (теория)
https://www.youtube.com/watch?v=eWBEDdJkTBw ВЭЖХ (порядок работы)
https://www.youtube.com/watch?v=eCj0cRtJvJg ВЭЖХ (принцип работы прибора)
https://www.youtube.com/watch?v=HC6SB6K4LQY ГХ (теория)
https://www.youtube.com/watch?v=6YDcKCutC14 ГЖХ

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Леонова М.В., Климочкин Ю.Н. Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья. – Самара, Самар. гос. техн. ун-т. 2012. – 111 с.: ил.

2. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов / А.Г. Касаткин. – 10-е изд., стереотипное, доработанное. Перепеч. с изд. 1973 г. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с. – ISBN 5-98535-004-5.

3. Кристиан, Г. Д. Аналитическая химия в 2-х томах т.1 и т.2 / Г.Д. Кристиан. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 1127 с.

4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 542 с.

5. Шатц В.Д., Сахартова О.В.. Высокоэффективная жидкостная хроматография / В.Д. Шатц, – Рига: Зинатне, 1988. – 390 с.

6. Киселев, А.В. Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. – М.: Химия, 1979. – 288 с.

7. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях // Л.: Химия, 1991.

8. Органикум. Практикум по органической химии // М.: Мир. 1979. Т.1.

9. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии // М.: Высшая школа. 1991.

10. Лабораторные работы по органической химии // Под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высшая школа. 1982.

11. Птицина О.А., Куплетская Н.В., Тимофеева В.Е., Васильева Н.В., Смолина Т.А. Лабораторные работы по органическому синтезу // М.: Просвещение. 1979.

12. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии // М.: Мир. 1993.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3
1. Правила безопасной работы в лаборатории 5
1.1. Правила техники безопасности в конкретной лаборатории 6
1.2. Правила безопасной работы с химическими реактивами 8
1.3. Утилизация химических отходов 17
1.4. Правила безопасности при работе со стеклянной посудой 18
1.5. Другие опасные работы 22
1.6. Аварии, пожары и другие происшествия в лаборатории 26
1.7. Правила ведения лабораторного журнала 28
2. Лабораторное стекло и оборудование 30
2.1. Лабораторное стекло 30
2.2. Посуда в лаборатории 37
2.3. Металлическое оборудование 52
2.4. Измерение температуры 54
2.5. Взвешивание 56
2.6. Нагревание 65
2.7. Охлаждение 69
2.8. Перемешивание 70
2.9. Работы при пониженном давлении 73
3. Методы выделения и очистки 78
3.1. Фильтрование 78
3.2. Экстракция 84
3.3. Высушивание органических жидкостей и твердых веществ 92
3.4. Перекристаллизация 97
3.5. Сублимация 103
3.6. Перегонка 106
3.6.1. Простая перегонка при атмосферном давлении 109
3.6.2. Фракционная перегонка 112
3.6.3. Азеотропная перегонка 118
3.6.4. Перегонка с водяным паром 120
3.6.5. Вакуумная перегонка (перегонка при пониженном давлении) 122
3.7. Хроматография (хроматографические методы) 126
3.7.1. Принципы хроматографического разделения, разновидности хроматографических методов 128
3.7.2. Тонкослойная хроматография 134
3.7.3. Жидкостная хроматография 151
3.7.4. Газовая хроматография 167
4. Идентификация органических веществ 173
4.1. Температура плавления 173

4.2. Рефрактометрия 177
4.3. Поляриметрия 178
4.4. Спектральные методы анализа 180
Заключение 183
Вопросы для самоконтроля 184
Приложение 1. Свойства, очистка и применение важнейших реагентов, растворителей и вспомогательных веществ 191
Приложение 2. Пример оформления лабораторного журнала 205
Приложение 3. Примеры лабораторных установок для проведения синтеза разной сложности 208
Приложение 4. Основные осушающие агенты, их свойства и применение 212
Приложение 5. Методы визуализации веществ на платине тсх и способы приготовления растворов реагентов 215
Приложение 6. Обучающие видеоматериалы по методам выделения и очистки веществ 220
Библиографический список 221

Учебное издание

Техника работы в химической лаборатории

БАЙМУРАТОВ Марат Рамильевич
ШИРЯЕВ Вадим Андреевич
ШИРЯЕВ Андрей Константинович
НИКЕРОВ Дмитрий Сергеевич
КЛИМОЧКИН Юрий Николаевич

В авторской редакции

Подписано в печать 12.07.22
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная
Усл. п. л. 3.42. Уч.-изд. л. 3.36.
Тираж 100 экз. Рег. No 26/18

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
443100 г. Самара, Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета 443100
г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус No 8