

САМУСЕНКО Ю.В.

ОСНОВИ НЕОРГАНИЧНОГО І ОРГАНИЧНОГО СИНТЕЗУ

Навчальний посібник для студентів
природничого факультету ПНПУ

ПОЛТАВА
2013

УДК 547(075.8)(076.5)
ББК 24.117С69

Рекомендовано до друку Вченою радою
Полтавського національного педагогічного
університету імені В.Г. Короленка
Протокол № від 31 січня 2013 р.

Автор: Самусенко Ю.В. — кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії ПНПУ.

Рецензенти: Шиян Н.І. — доктор педагогічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та методики викладання хімії ПНПУ; Крикунова В.Ю. — кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри загальної та біологічної хімії Полтавської державної аграрної академії

Самусенко Ю.В. Основи неорганічного і органічного синтезу. Навчальний посібник для студентів природничого факультету ПНПУ. – 91 с.

У посібнику розглянуті питання техніки лабораторних робіт з неорганічного і органічного синтезу, теоретичні основи синтезу та наведені методики синтезу неорганічних і органічних речовин.

Навчальний посібник призначений для студентів старших курсів природничого факультету, що навчаються за спеціальністю "Хімія".

© Кафедра хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В.Г. Короленка

Синтез визначає особливий характер хімії, що дає людині таку владу над природою, яку йому не можуть дати інші науки. Саме завдяки синтезу хімія надає своїм концепціям і класифікаціям найвищий ступінь об'єктивної реальності.

П. Бертло (1827-1907 рр.)

Швидкий розвиток хімічної науки вимагає суттєвого підвищення якості професійної підготовки вчителів хімії для загальноосвітньої школи. Значна роль у цьому відводиться хімічному практикуму. Мета курсу неорганічного і органічного синтезу – дати певні теоретичні знання і виробити практичні навички, які б могли допомогти обрати правильний шлях синтезу органічної речовини заданої будови і здійснити цей синтез практично.

Навчальний посібник написаний у відповідності до чинної програми з курсу неорганічного і органічного синтезу на основі сучасних уявлень про хімічні процеси в неорганічній і органічній хімії, електронної теорії та теорії механізмів хімічних реакцій.

Автором врахована специфіка підготовки вчителів. До практикуму включені достатньо прості синтези, які можна виконати в умовах хімічного кабінету середнього навчального закладу.

На початку книги наводяться загальні вказівки стосовно правил поведіння і дотримання правил техніки безпеки в хімічних лабораторіях, порядок роботи з хімічними речовинами. У посібнику розглянуті відомості про обладнання хімічних лабораторій та загальні методи роботи, пов'язані з синтезом, виділенням та очищенням хімічних речовин.

У другій частині посібника наведені методики синтезів неорганічних і органічних речовин, класифіковані за механізмами хімічних реакцій, що лежать у їх основі. Методика синтезів перевірена і не потребує для їх проведення складної хімічної апаратури та важкодоступних реактивів.

На початку кожної методики синтезу наводяться схеми хімічних перетворень, перелік необхідних реактивів і матеріалів, а в кінці – наведені фізичні і хімічні константи сполук, що необхідно одержати, якісні реакції на них та орієнтовні виходи кінцевого продукту.

У додатку наведені дані щодо фізичних властивостей хімічних речовин, розчинів кислот і лугів, хімічної номенклатури тощо.

I. ПРАВИЛА З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТАХ У ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

1. Загальні положення

1. Усі співробітники і студенти несуть відповідальність за невиконання правил техніки безпеки і виробничої санітарії при виконанні хімічних робіт.

2. До роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які ознайомлені з правилами техніки безпеки

3. При виконанні всіх робіт треба бути максимально обережними, пам'ятати, що необережність, неухважність, недостатнє знання властивостей речовин і правил роботи з приладами, може бути причиною нещасного випадку. При використанні речовин, фізіологічні властивості яких Вам не відомі, поводитися з ними треба так, як з високотоксичними речовинами.

4. Не зберігати ніяких речовин у посуді без етикеток чи надписів.

5. Пити, приймати їжу в хімічній лабораторії категорично заборонено! Нюхати будь-які речовини в лабораторії слід обережно, не схиляючись над посудом і не вдихати на повні груди, а направляючи до себе пари чи газу рукою. Сильні отрути взагалі нюхати не можна.

6. Виносити з лабораторії реактиви, передавати їх стороннім особам категорично заборонено.

7. Більшість органічних речовин є леткими і горючими. Пари їх вибухонебезпечні. Тому нагрівання таких речовин треба проводити особливо обережно.

8. Усі працюючі в лабораторії повинні мати халати для захисту верхнього одягу від пошкоджень хімічними речовинами.

9. У лабораторії повинні бути протипожежні засоби: вогнегасник, ящик з піском, протипожежна ковдра.

10. Студенту забороняється працювати в лабораторії одному, а також у відсутності викладача чи лаборанта.

2. Вимоги безпеки перед початком роботи

1. Приміщення, в якому проводяться хімічні роботи (лабораторія, кабінет), повинно мати добре діючу витяжну шафу.

2. Хімічні лабораторії і кабінети повинні мати постійний приток свіжого повітря, що досягається шляхом природної вентиляції (відкриті вікна, квартирки)

3. Робочі місця повинні бути добре освітлені як природним, так і штучним освітленням

4. До робочих місць підведені газові пальники, які повинні мати загальний запірний кран. Перевірка стану газових пальників і кранів повинна проводитись систематично.

5. Робочі столи повинні бути покриті вогнетривким і антикорозійним матеріалом.

6. На робочому місці повинні знаходитись лише реактиви і посуд, необхідні для роботи. Не загромождайте столи сторонніми речами.

7. Не залишайте запалених пальників і ввімкнених ламп, ввімкнених нагрівальних приладів, виходячи з лабораторії, навіть ненадовго.

3. Вимоги безпеки під час виконання роботи.

1. При виконанні хімічних дослідів суворо дотримуйтесь вимог методики, яка описана в практикумі.

2. Виконувати можна лише ті досліди і спроби, які передбачені планом заняття.

3. Беручи речовину для дослідів, треба уважно читати етикетку, а при найменшому сумніві наводити довідку або проводити перевірку.

4. Пробірку, в якій нагрівається рідина, слід тримати отвором вбік, а не до себе чи до сусіда. Рідина внаслідок перегрівання нерідко викидається з пробірки. Для попередження цього треба прогрівати весь вміст пробірки.

5. Будь який прилад перед дослідом повинен бути ретельно оглянутим і перевіреним. Неприпустимо проведення дослідів, під час яких виділяється газ, або відбувається нагрівання, в герметично

закритому посуді.

6. Не нагрівати плоскодонних колб та іншого плоскодонного посуду на відкритому вогні, необхідно підкладати азбестові сітки або просто лист азбесту.

7. При виконанні особливо небезпечних дослідів користуйтеся засобами індивідуального захисту (гумові рукавички, окуляри тощо).

8. Подрібнення їдких лугів, натронного вапна, йоду, солей двохромової кислоти, солей аніліну та інших речовин, що дають отруйний газ або пил, а також всі маніпуляції з отруйними газами і парами, проробляти у витяжній шафі (або одягати протигаз).

9. При змішуванні речовин, що супроводжується виділенням тепла, користуватися тонкостінним або фарфоровим посудом, так як товстостінний хімічний посуд при нагріванні може тріснути.

10. Не запалювати водень та інші горючі гази без попередньої їх перевірки на чистоту в пробірці.

11. При збиранні приладів для дослідів з гарячими газами або парами використовувати запобіжні трубки з мідними сітками (для ацетилену брати залізну сітку).

12. Слідкувати, щоб в лабораторії не було витікання газу. При виявленні запаху газу:

а) потушити всі пальники;

б) не включати і не виключати електричний струм;

в) закрити двері;

г) відкрити вікна чи кватирки;

д) перевірити, чи відкритий де-небудь газовий пальник, чи немає отвору в гумовій трубці чи газопроводі. Зупинити витікання газу.

е) провітрити приміщення до повного зникнення запаху газу.

13. Користуючись газовим пальником слідкувати, щоб полум'я не проскакувало всередину пальника. Якщо таке трапилось, треба закрити кран і дати пальнику повністю охолонути, лише після цього знову запалити його.

14. При всіх дослідах, які можуть супроводжуватися вибухом, розбризкуванням чи розкиданням речовини, працювати особливо уважно, дотримуючись всіх мір безпеки:

а) одягати захисні окуляри;

б) в особливо небезпечних випадках демонструвати дослід за товстим склом.

15. При роботі з натрієм та калієм:

- а) одягати захисні окуляри;
- б) різати на сухому папері;
- в) остерігатися води, тримати пінцетом чи щипцями (у випадку необхідності можна брати сухими руками, змоченими гасом);
- г) повністю зрізати кірку і уважно видаляти всі включення, що не мають металевого блиску;
- д) обрізки одразу зібрати в банку з гасом.

16. При роботі з масляними і парафіновими банями оберігатися води. Невелика кількість води при нагріванні під шаром масла перегрівається, і відбувається вибух.

17. Треба бути надзвичайно обережними при роботі з горючими речовинами і рідинами, які легко займаються (сірковуглець, етери, бензин, вуглеводні тощо):

- а) не тримати на столі великої кількості (не більше 200 мл) горючих рідин;
- б) не розливати горючі рідини;
- в) не тримати їх біля вогню;
- г) не виливати в раковину;
- д) не гріти на відкритому вогні і у відкритому посуді, а тільки на водяній бані, користуючись зворотним холодильником.

4. Вимоги безпеки після закінчення роботи

1. Погасити газовий пальник, спочатку закрутивши гвинт на пальнику, а потім перекривши кран на робочому столі.

2. Відключити електроприлади, що використовувалися під час роботи.

3. Привести до порядку робоче місце: вимити посуд (пробірки, колби, стакани, чашки тощо), перекрити воду, витерти стіл.

4. Перевіривши, чи закриті всі банки з реактивами, поставити їх на місце.

5. Вимоги безпеки в екстремальних ситуаціях

1. У лабораторії повинні знаходитись медичні засоби на випадок опіків, порізів. При деяких дослідах повинна бути заздалегідь приготовлена протиотрута. Якщо будь-який реактив потрапить на шкіру, то, перш за все, потрібно змити реактив водою, а вже потім використовувати нейтралізуючі речовини. Особливо важливо швидко промити очі, якщо в них потрапив будь-який реактив. Можна промити очі під краном, а ще краще із звичайної промивалки з приєднаним наконечником.

2. Для нейтралізації кислот і лугів, що потрапили на тіло чи одяг, слід використовувати розчини соди, амоніаку, оцтової кислоти, борної кислоти.

3. У всіх випадках поранення – глибокого порізу, отруєння, серйозних опіків тощо необхідно терміново звернутися до лікаря, але насамперед треба допомогти потерпілому, використовуючи всі засоби індивідуальної першої допомоги.

4. При отруєнні газами треба швидко і щільно зачинити дверці витяжної шафи, в якій проводився дослід, припинити дослід, перекрити крани газових пальників, відкрити вікна і двері. Потерпілого швидко винести на повітря, розстебнути одяг, зняти пояс, облити груди, голову і обличчя холодною водою, піднести до носа потерпілого хустину чи вату, змочену нашатирним спиртом. Коли потерпілий опритомніє, дати йому міцного чаю. При неглибокому отруєнні хлором чи бромом необхідно дати понюхати суміш етилового спирту з нашатирним спиртом.

5. При отруєнні лугами (каустичною содою, нашатирним спиртом, поташем і т.п.) дати випити молока або соку лимона. Не давати блювотних засобів.

6. При отруєнні кислотами потерпілому давати пити воду з льодом, з тертою крейдою, золою, 1%-м розчином питної соди, борошно з водою. Не давати блювотних засобів і не промивати шлунок.

7. При отруєнні скипидаром і вуглеводнями потерпілому слід промити шлунок, викликати блювоту, дати понюхати нашатирний спирт, винести його на свіже повітря. В разі необхідності зробити штучне дихання.

8. У випадку пожежі використовувати протипожежні засоби, які є в лабораторії.

9. У випадку, коли спалахне горюча рідина (при розтріскуванні посуду), спокійно, без паніки:

- а) потушити палик;
- б) відставити посуд з вогнебезпечними речовинами;
- в) прикрити полум'я рушником;
- г) якщо не потухне, то засипати його піском;
- д) якщо не потухне, то використати вогнегасник;
- е) якщо не потухне - викликати пожежну службу.

10. Якщо загориться одяг:

- а) не бігти;
- б) тушити полум'я, обгорнувши тіло ковдрою, пальто і т.п.

11. Фосфор та лужні метали, які загорілися, тушити піском.

II. ХІМІЧНИЙ ПОСУД І ЛАБОРАТОРНЕ ОБЛАДНАННЯ

Для проведення робіт по синтезу, виділенню і очищенню неорганічних і органічних речовин використовують спеціальний хімічний посуд, який виготовляють насамперед із скла (рідше – фарфор, благородні метали, тефлон тощо).

У лабораторних умовах найчастіше використовують скляний посуд. Він стійкий до дії більшості хімічних реагентів, легко миється, і, що також важливо – прозорий. Скляним посудом не можна користуватися при роботах з фтороводнем і з розплавленим лугом, в ньому не можна нагрівати концентровані розчини лугу. Лабораторний посуд має порівняно невеликий коефіцієнт лінійного розширення, що дуже важливо при змінних температурах хімічного експерименту.

Для лабораторного посуду дуже часто використовують *боросилікатне скло*, яке відрізняється високою стійкістю до лугів і кислот. Це скло достатньо термостійке і може витримувати нагрівання до 190°C. Його використовують для виготовлення холодильників, дефлегматорів, колб для перегонки.

Покращений сорт лабораторного боросилікатного скла – скло *пірекс*. Поряд з високою хімічною стійкістю цей сорт лабораторного

скла має менший коефіцієнт розширення порівнюючи із звичайним лабораторним склом, що дозволяє виготовляти з нього товстостінний посуд з підвищеною механічною міцністю. Воно витримує температуру нагрівання до 280°C.

Стакани виготовляють або з звичайного хімічно стійкого скла, або з тугоплавкого скла (термостійкі). Не можна нагрівати стакани з звичайного скла на відкритому полум'ї. Нагрівати можна лише на азбестовій сітці, або на водяній бані. Ємкість стаканів коливається від 50 до 2000 мл. Їх використовують для допоміжних робіт з органічними рідинами і водними розчинами різних сполук.

Пробірки бувають різної величини і діаметру. Звичайні лабораторні пробірки виготовляють з легкоплавкого скла, але в особливих випадках (при необхідності нагрівання до високих температур) з пірексу.

У хімічній лабораторії пробірки використовуються для проведення реакцій з різноманітними речовинами. При перемішуванні реактивів пробірку тримають за верхню частину великим, вказівним і середнім пальцями лівої руки, а вказівним пальцем правої руки легенько вдаряють по її нижній частині декілька разів. Не можна струшувати пробірку, закривши її пальцем, бо при цьому забруднюються речовини, що перемішуються, а при проведенні дослідів з їдкими речовинами може бути травмована шкіра руки.

При нагріванні пробірки з реакційною сумішшю на відкритому полум'ї слід пам'ятати таке:

1. відкритий кінець пробірки повинен бути повернений в бік від людей, що працюють поряд;
2. перед локальним нагріванням пробірки її необхідно рівномірно прогріти по всій довжині;
3. для запобігання бурхливого скіпання і викидання реакційної суміші з пробірки, її слід обережно нагрівати у верхній частині полум'я до появи перших ознак скіпання, потім треба забрати її з полум'я і продовжити нагрівання гарячим повітрям; в міру необхідності пробірку можна на короткий час вносити в полум'я пальника.

Колби бувають плоскодонні, конічні, круглдонні і грушоподібні (рис.1). Плоскодонні і конічні колби звичайно використовують в якості приймачів при перегонці рідин, для приготування розчинів і

кристалізації. Їх не можна застосовувати при нагріванні речовин до високих температур і використовувати при зниженому тиску. Круглodonні колби використовують для перегонки речовин, в тому числі і під вакуумом. Довжина і діаметр горла круглodonних колб можуть бути різними. Такі колби бувають двох-, тригорлими і т.д. Круглodonні колби з відвідною трубкою називають колбами Вюрца. Вони призначені для перегонки при атмосферному тиску. Для перегонки при зниженому тиску застосовують колби Кляйзена.

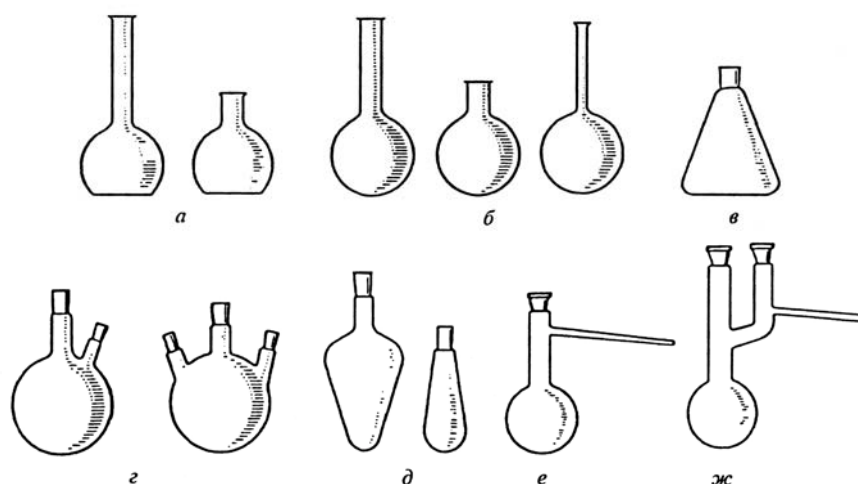


Рис.2.1.Колби:

а – плоскодонні; *б* – круглodonні; *в* – конічні; *г* – двох- і трьохгорлі;
д – грушоподібні; *е* – колба Вюрца; *ж* – колба Кляйзена

Колби і стакани, як і інший хімічний посуд, виготовляють із скла різних сортів. У неорганічному та органічному синтезові переважно використовують посуд, який виготовлений з термостійких сортів скла:

- Пірекс (температура розм'ягчення $> 660^{\circ}\text{C}$);
- Молибденове (темп.розм'ягч. $>600^{\circ}\text{C}$);
- Кварцеве (темп. розм'ягч. $>1750^{\circ}\text{C}$).
- Йєнське «20», Simax та інші.

Однак, деякі колби і стакани можуть бути виготовлені з нетермостійких сортів скла (нейтральне, хімічно-стійке та інші). Вироби з такого скла не можна нагрівати на відкритому полум'ї.

Термостійкі сорти скла мають, як правило, сірий або жовтуватий

колір, якщо розглядати торець відповідної трубки на світлі. Нетермостійкі сорти скла мають у такому випадку зеленуваті кольори.

Звичайні колби з одним горлом можна перетворити на двогорлі, або тригорлі колби за допомогою *форштосів*. За допомогою певних *насадок* колбу можна перетворити в колбу Вюрца, або колбу Кляйзена:

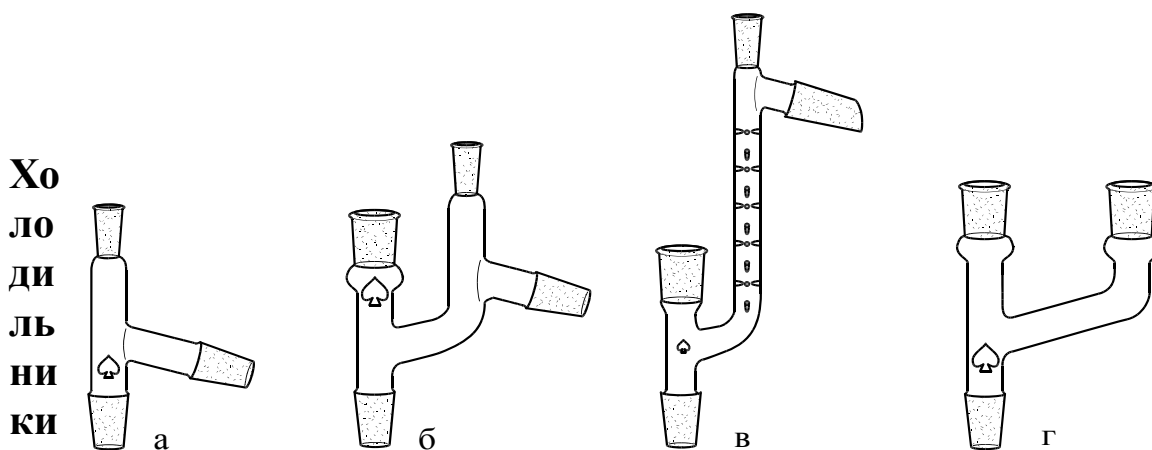


Рис.2.2. Насадки, форштоси

Холодильники (рис. 2.3)

а-Насадка Вюрца

б-Насадка Кляйзена

в-Насадка Фаворського

г-Двогорлий форштос

служать для охолодження і конденсації парів, що утворюються при кипінні органічних рідин. Щоб уникнути втрат низькокиплячих компонентів, колби (а іноді і пробірки) наділяють *зворотними холодильниками*, де пари охолоджуються і конденсат вертається в реакційну суміш. При перегонці речовина конденсується в холодильник і відводиться в колбу-приймач. Такі холодильники називають *низхідними* (вони кріпляться під кутом до столу вбік приймача).

Найпростішим є *повітряний холодильник*, який являє собою довгу скляну трубку. Він годиться лише для роботи з висококиплячими рідинами, оскільки охолоджувальна ефективність повітря невелика. Повітряні холодильники можна використовувати для перегонки рідин, що мають температуру кипіння більшу ніж 150°C.

У *холодильнику Лібиха* для охолодження і конденсації парів використовується проточна вода. Його застосовують в якості

низхідного холодильника для перегонки речовин з температурою кипіння менш ніж 160°C . В якості зворотного холодильника він малоефективний, так як має малу поверхню, що охолоджується. Більш ефективними в якості зворотних холодильників є кулькові, змійовикові холодильники. Найбільш ефективним вважається холодильник Димрота.

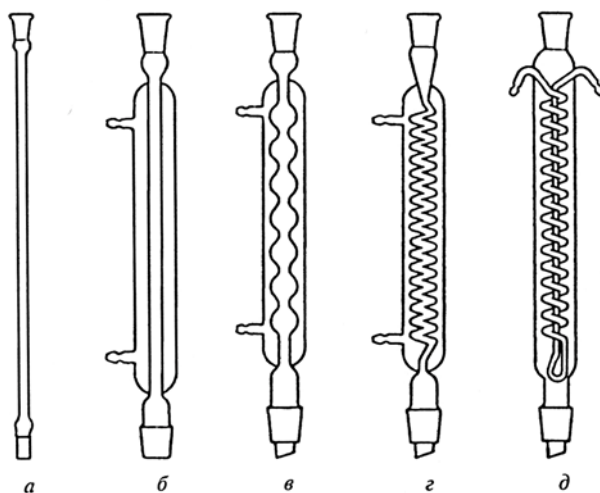
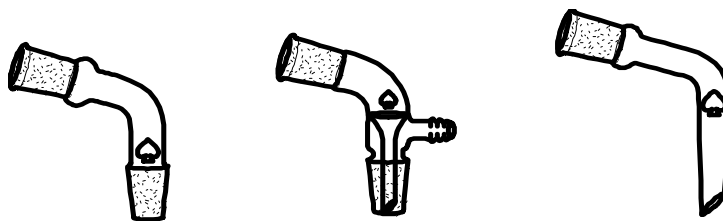


Рис.2.3. Холодильники:

a – повітряний; б – Лібіха; в – кульковий; г – змійовиковий; д - Дімрота

При роботі з холодильниками, в яких охолоджувальним засобом є вода, необхідно пам'ятати, що до водопровідного крану приєднується завжди нижній відросток оболонки холодильника, а верхній відводять у раковину. При цьому холодильник повинен бути повністю заповнений водою, і її циркуляція через оболонку холодильника не повинна припинятися, бо відключення холодильника під час роботи може привести до пожежи, або вибуху.

Для збирання конденсату в колби-приймачі використовують різноманітні алонжи:



Використовуючи окремі деталі скляного хімічного посуду можна

скласти хімічні прилади для синтезу різних хімічних речовин та їх очищення. Приклади таких приладів будуть наведені в розділах, де описана методика синтезу конкретних речовин.

Лійки.(Рис.2.4.) *Лійки для фільтрування* випускають різних розмірів – діаметром від 35 до 300 мм. Звичайні лійки мають рівну внутрішню стінку, але для прискороного фільтрування іноді застосовують лійки з ребристою внутрішньою поверхнею.

Лійки Бюхнера відрізняються від звичайних тим, що вони зроблені з фарфору і мають перегородку з отворами, на яку поміщають паперовий фільтр. Лійку вставляють в колбу Бунзена, з якої потім відкачують повітря.

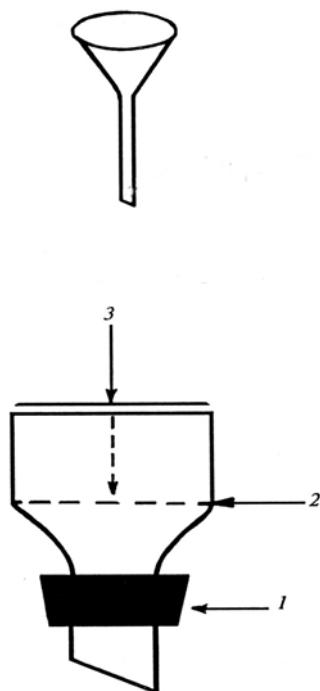


Рис.2.4. Лійки:

Угорі – лійка звичайна; внизу – лійка Бюхнера: 1.- пробка гумова під колбу Бунзена; 2.- перегородка з отворами; 3.- паперовий фільтр

Хлоркальційові трубки застосовують для захисту реакційної суміші від попадання в неї небажаних домішок із повітря (парів води, CO_2), а також від попадання в оточуюче середовище шкідливих речовин, що утворюються в процесі хімічної реакції. В хлоркальцієву трубку між двома ватними тампонами поміщають речовину-поглинач, який повин бути у вигляді гранул або грудочок. Речовиною-поглиначем може бути, наприклад, прожарений хлорид кальцію (якщо

речовина, що поглинається – вода) або натронне вапно (речовини, що поглинаються – вода і CO_2).

Мірний посуд служить для виміру об'єму рідин. *Мірні циліндри і мензурки* придатні для виміру відносно великих об'ємів – від 5 до 2000 мл. *Бюретки* – прилади для виміру точних об'ємів рідини, що застосовуються переважно при титруванні. *Піпетки* відміряють найбільш точні об'єми – від 0,005 мл (для мікро піпеток) до 10-25 мл (для градуїрованих піпеток і піпеток Мора). *Мірні колби* застосовують для виготовлення розчинів точних концентрацій. Вони мають тонке довге горло, на якому нанесена кільцева риска. При приготуванні розчину рівень рідини доводять до цієї мітки.

Кристалізатори – це низькобортні посудини, призначені для охолодження речовин при їх одержанні або кристалізації.

Ексикатори (Рис.3.7.) – це ємкості з товстостінного скла, що складаються з масивного корпусу і притертої до нього скляної кришки. Вони призначені для випаровування розчинів і висушування твердих

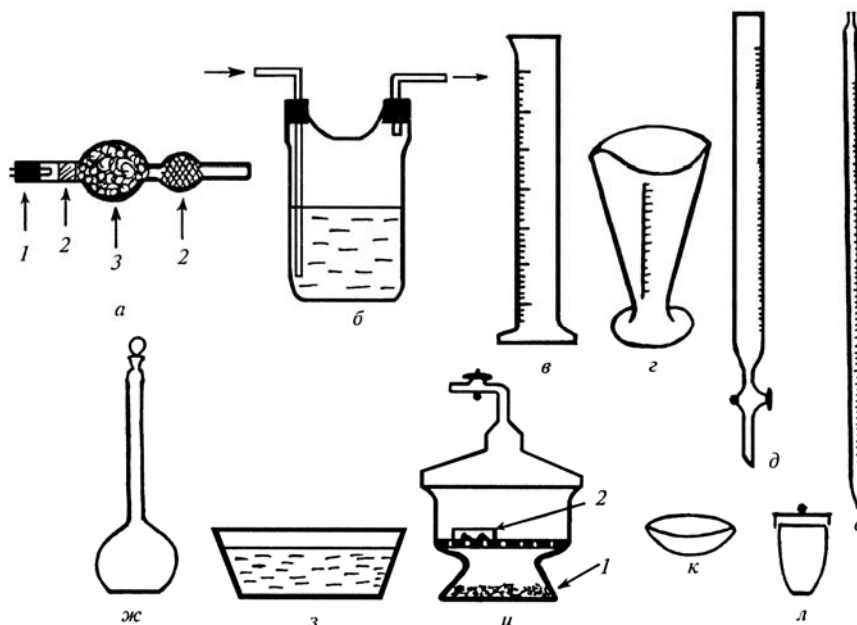


Рис.2.5. Лабораторне обладнання:

а – хлоркальцієва трубка (1 – пробка з трубкою, 2 – вата, 3 – поглинач);
б – промивна склянка (склярка Вульфа); *в* – мірний циліндр; *г* – мензурка;
д – бюретка; *е* – піпетка; *ж* – мірна колба; *з* – кристалізатор; *и* – ексика-
тор (1 – осушувач, 2 – речовина, що висушується); *к* – фарфорова чашка
л – тигель

речовин. Розрізняють звичайні і вакуум-ексикатори. Із останніх через

трубку з краном за допомогою вакуум-насосів відкачують повітря. Речовину розміщують в ексикаторі в чашці Петрі.

В якості осушувача в ексикаторах застосовують: прожарений хлорид кальцію, силікагель, оксид фосфору (V), натронне вапно, гідроксид натрію, сульфат магнію або натрію.

Фарфоровий посуд дозволяє вести прямий нагрів речовини до температури 1200°C. Недоліком цього посуду є його велика маса і непрозорість. *Чашки для випаровування* застосовують для нагрівання і випаровування різних розчинів. Цей процес можна проводити на відкритому полум'ї, але рівномірне випаровування зазвичай відбувається на азбестовій сітці або водяній бані. *Тиглі* застосовують для прожарювання різних речовин і для спалювання органічних сполук. *Ступки* застосовують для подрібнення твердих речовин. Нагрівати ступки, або поміщати туди дуже розігріті речовини не можна.

З фарфорового посуду в хімічній лабораторії часто використовують стакани, ложки, шпателі і ступки.

III. ОСНОВИ ТЕХНІКИ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

3.1. Перемішування

Перемішування реакційної суміші забезпечує хороше змішування по мірі введення реагенту, утримує тверді частки і масла у вигляді суспензії чи емульсії, сприяє рівномірному кипінню.

Перемішування здійснюють зазвичай за допомогою скляних паличок, або мішалок. Мішалки виготовляють з інертного, термостійкого матеріалу (скло, титан, нержавіюча сталь, тефлон).

Мішалки бувають двох типів:

1. Лопатеві (механічні);
2. Магнітні (електромагнітні).

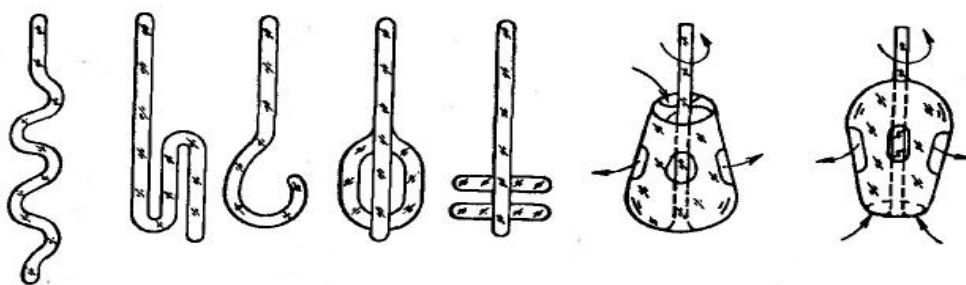
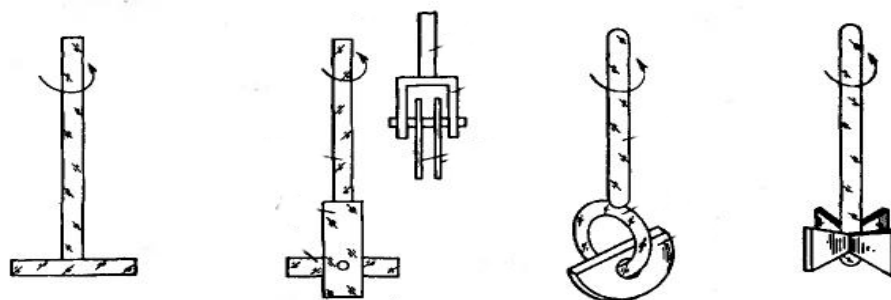


Рис.3.1.
Механічні,
лопатеві
і
мішалки



Магнітна
мішалка
являє

собою металевий (залізний) стержень, який зовні захищений від корозії інертним органічним матеріалом (поліетилен, поліпропілен, тефлон тощо).

Обертання цього стержню відбувається під дією магніту, що обертається за допомогою електродвигуна. Це дає змогу перемішувати реакційну суміш у замкнутому просторі.

Рис.3.2.
Магнітна мішалка

3.2. Нагрівання і охолодження

Майже всі препаративні реакції проводять у рідкій фазі в спеціально підбраному для даного синтезу розчинникові. Більшість синтезів потребує нагрівання.

Нагрівання можна здійснювати за допомогою електронагрівачів, або газу.

В якості електронагрівачів у лабораторній практиці використовують звичайні електроплитки з закритою спіраллю, або термоелементом.

Використання електроплиток з відкритою спіраллю при нагріванні органічних речовин *категорично забороняється!*

Газові пальники (Рис.3.3.) використовуються в хімічній лабораторії для нагрівання і прожарювання. Вони бувають двох основних типів: Бунзена і Теклю:

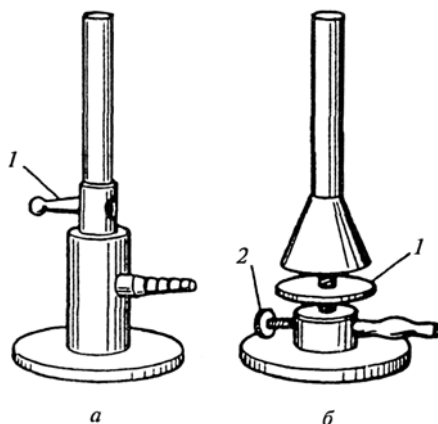


Рис.3.3. Газові пальники Бунзена (а) і Теклю (б):
1 – регулятор подачі повітря; 2 – гвинт, що регулює подачу газу

У залежності від доступу повітря, газові пальники можуть давати температуру полум'я від 500°C («холодне» світне полум'я) до 1500°C («гаряче» несвітне полум'я). Найбільш висока температура (1540-1560°C) спостерігається у верхній частині полум'я. У нижній його

частині температура досягає лише 300-520°C.

Нагрівальні бані. (Рис.3.4.) Пряме нагрівання на полум'ї газового пальника або на електричній плитці може призвести до місцевого перегріву. Цього можна уникнути при використанні нагрівальних бань. В якості теплоносія в банях застосовують воду, повітря, пісок і масло.

Найпростішу *повітряну баню* можна одержати, якщо між полум'ям і колбою, що нагрівається, помістити азбестову сітку. *Пісочні бані* мають дуже велику теплову інерцію, що утруднює регуляцію температури. Найбільш зручними є *масляні і водяні бані*, так як вони забезпечують рівномірне нагрівання колби і завдяки незначній тепловій інерції дозволяють точно регулювати температуру реакційної суміші. Вибір бані визначається властивостями речовини або суміші, що нагрівається, а також температурою, необхідною для їх нагрівання. Водяні бані застосовують при нагріванні речовин до 100°C, масляні – до 150°C, пісочні – вище 400°C.

Використовуючи нагрівальні бані слід пам'ятати, що температура в реакційному посуді завжди нижча за температуру бані на 3-5°C!

Для запобігання вибуху і пожежі дуже важливо знати, що водяні бані не можна використовувати при роботах з металевим натрієм і калієм.

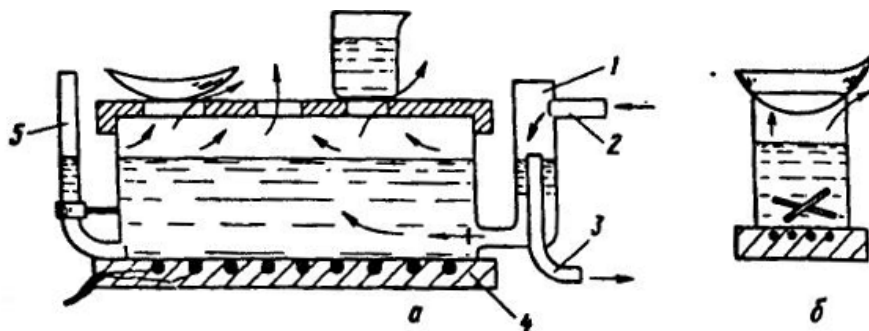


Рис.3.4. Нагрівальні рідинні бані.

Охолоджувальні бані. Охолодження також здійснюють за допомогою бань. Вода використовується для охолодження до 15-20°C, а в суміші з льодом – до 0°C. Для досягнення більш низьких температур використовують наступні речовини і суміші:

- Лід + NaCl (3:1) – -20°C
- Лід + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:1,2) – -40°C
- Лід + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:1,4) – -50°C
- Лід + H_2SO_4 (60%) (1^1) – -37°C
- «Сухий лід» (CO_2) – -78°C
- Рідкий азот – -196°C

3.3. Фільтрування

Фільтрування – відділення твердої фази від рідкої. Воно може бути звичайним і вакуумним.

Звичайне фільтрування проводиться з використанням скляних лійок і фільтрувального паперу або іншого пористого матеріалу:

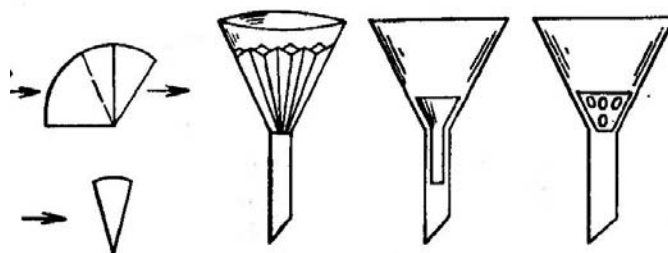


Рис.3.5. Лійки для звичайного фільтрування

Фільтрування в вакуумі проводять, використовуючи лійки Бюхнера (фарфорові), які мають перфоровану перегородку. Зверху на перегородку кладуть фільтрувальний папір, що вирізаний точно по розміру лійки. Цей папір перед фільтруванням необхідно змочити тим розчинником, який містить осад і, створивши вакуум притягнути папір до пористої пластинки так, щоб не було щілин. У деяких випадках використовують подвійний паперовий фільтр, щоб запобігти проривання фільтрувального паперу на перфорованій пластинці при створюванні вакууму.

Замість лійки Бюхнера можна використовувати лійки Шотта, які мають пористу скляну перегородку, що виконує роль фільтра. Через таку лійку можна фільтрувати суміші, які містять досить агресивні речовини, такі, як концентровані сульфатна і нітратна кислоти. Фільтри Шотта різняться між собою розмірами пор у скляній

перегородці. Чистять фільтри Шотта витримуючи їх у хромовій суміші з наступним промиванням водою.

Лійки Бюхнера (б) або Шотта (д) кріпляться за допомогою гумової пробки на колбі Бунзена (а), яка виготовлена з товстостінного скла і має патрубок для підключення вакууму:

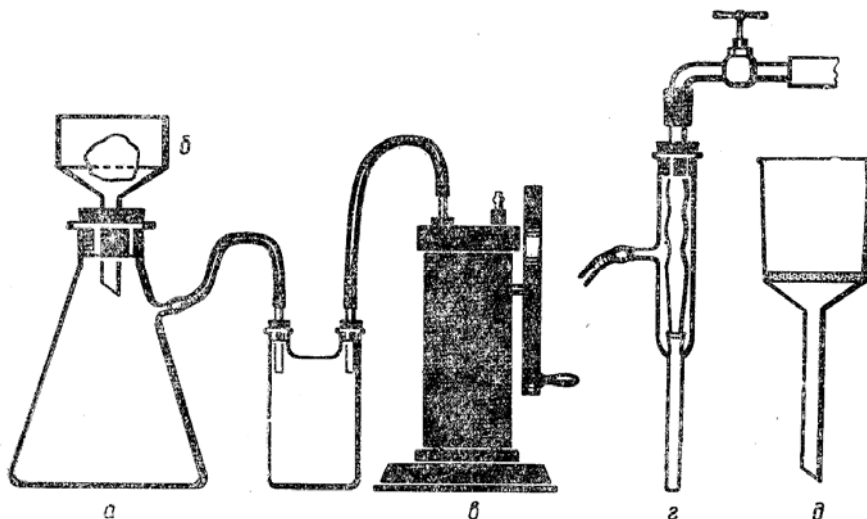


Рис.3.6.
Прилади
для
вакуумф
ільтрува
ння.

Ва
куум у
посуди
нах, де
збираєт

ся фільтрат створюють або насосом Комовського (в), або водоструменним насосом (г). Між склянкою для фільтрата та насосом повинна бути запобіжна склянка, яка унеможливує попадання фільтрату і парів розчинника в насос.

3.4. Висушування речовин

Під час синтезу продукти реакції часто містять у якості домішки залишки розчинника. Щоб позбутися їх проводять висушування речовини. Способи висушування речовин залежать як від властивостей самих речовин, так і розчинників, що знаходяться в них. Найбільш часто застосовують висушування твердих речовин у присутності речовин, що здатні поглинати пари розчинника (у першу чергу – води). Як осушувачів застосовують Фосфору(V)оксид, безводний Кальцій хлорид, які здатні поглинати, окрім води, пари спиртів, кетонів. Сульфатну кислоту використовують для видалення води, залишків ефіру, речовин основного характеру. Для зв'язування води, спиртів, кислот використовують сухий Калій гідроксид.

Тверді речовини сушать у сушильній шафі при температурі нижче температури їх плавлення, або в ексикаторах, або в пістолеті Фішера:

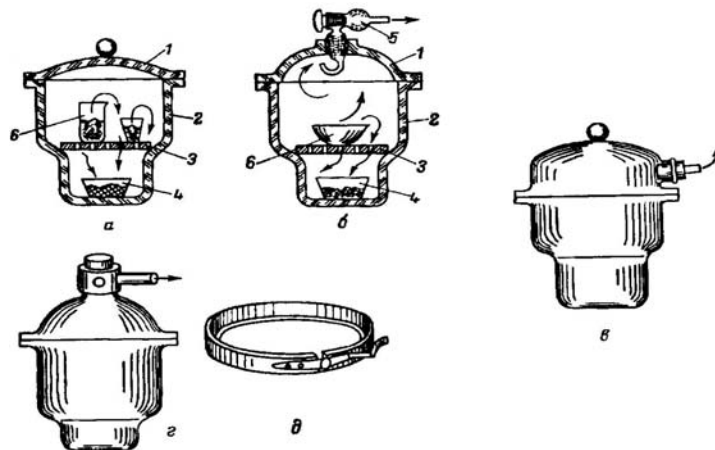


Рис. 3.7. Звичайний та вакуумний ексикатори.

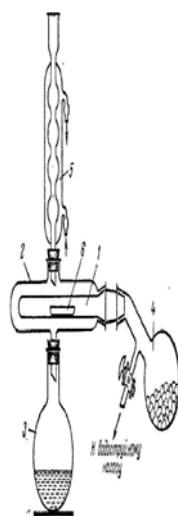


Рис. 3.87. Пістолет Фішера

Рідкі речовини висушують (позбавляють води!) за допомогою висушуючих агентів:

- $\text{CaCl}_2 \text{ б/в} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ б/в} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_{(\text{мет.})} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$
- $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$
- Інші реагенти, вибір яких обумовлений природою і властивостями органічної речовини, що піддається

висушуванню (Див. табл.3 на стор.83).

IV. МЕТОДИ ВИДІЛЕННЯ І ОЧИСТКИ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН

4.1. Перегонка

Перегонка (дистиляція) є найбільш важливим методом очистки і розділення органічних рідин, що застосовується найбільш часто. Він полягає в кип'ятінні і випаровуванні рідин з наступною конденсацією парів у дистилят.

Розділення двох рідин з різницею в температурах кипіння $\sim 50-70^{\circ}\text{C}$ можна здійснити простою перегонкою:

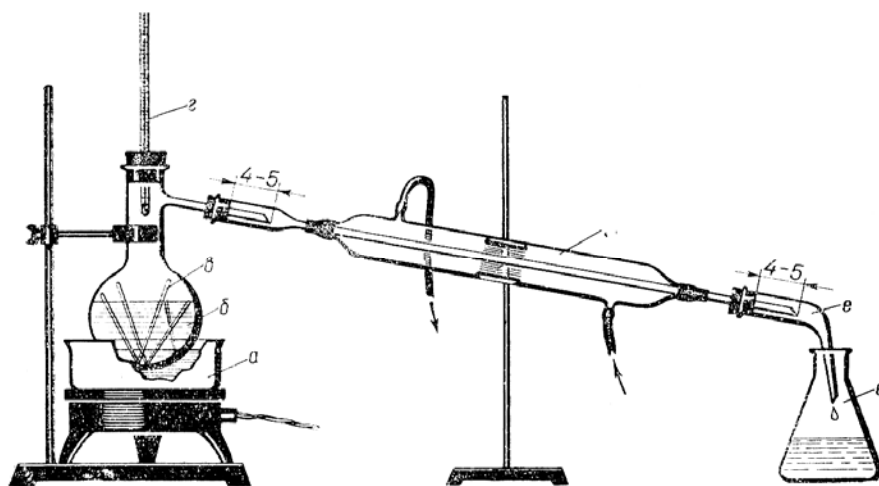


Рис.4.1.
Прилад
для
простої
перегонки
а.-Баня
з
електро
нагрівом;
б.-
колба

Вюрца; в.- капіляри-кип'ятильники;
г.- термометр; д.- холодильник Лібіха; е.- алонж; є.- колба-приймач.

Якщо різниця в температурах кипіння компонентів суміші відносно невелика, необхідна більш складна фракційна перегонка (ректифікація). Використовуючи ректифікаційні колонки – дефлегматори можна замінити багаторазову перегонку одним складним процесом фракціювання – ректифікацією:

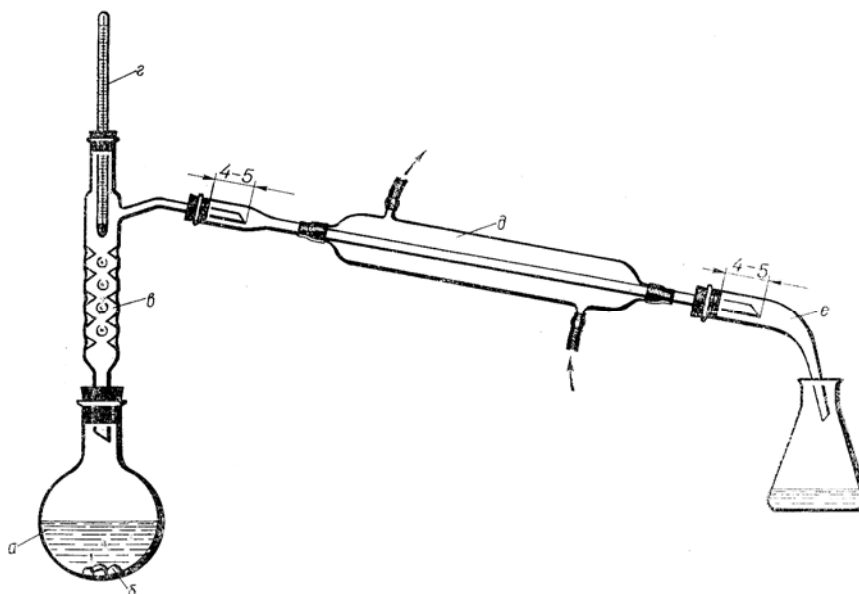


Рис.4.2. Прилад для фракційної перегонки
 а.- Круглодонна колба; б.- кип'ятильники; в.- дефлегматор; г.- термометр;
 д.- холодильник Лібіха; е.- алонж

Фракційна перегонка суттєво підвищує ефективність розділення рідин. Для цього використовують колонки для фракційної перегонки – дефлегматори. У кращому випадку це дає змогу розділити рідини, температура кипіння яких різниться на 2-3⁰С.

Дефлегматор – це вертикальна трубка, яка має велику внутрішню поверхню, на якій відбувається часткова конденсація парів.

Необхідно, щоб встановився дуже тісний контакт між парою, що піднімається і конденсатом, який стікає в колбу (флегма). У цих умовах в дефлегматорі встановлюється рівновага, при якій пара у верхній частині складається головним чином з більш летючого компоненту. За цим принципом працюють промислові ректифікаційні колони.

Деякі рідини, що мають високі температури кипіння при перегонці при атмосферному тискові розкладаються. При зниженні тиску температура кипіння знижується, що дозволяє переганяти висококиплячі рідини і масла відносно легко і безпечно. Цей метод має назву вакуумної перегонки. Вона може бути звичайною і фракційною. У таких випадках перегонку здійснюють на приладі, що зображений на малюнку (Рис.4.3.):

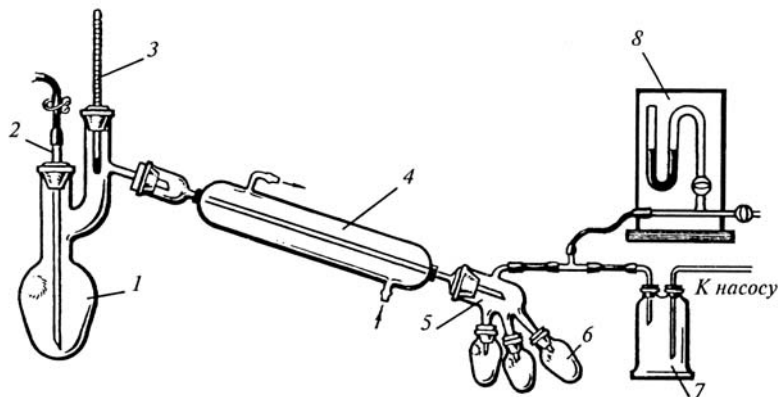


Рис.4.3. Прилад для перегонки при зниженому тискові:

1 – колба Кляйзена; 2 – капіляр, що з'єднаний з гумовим шлангом із затискачем;
 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – алонж; 6 – колби-приймачі; 7 - запобіжна
 склянка; 8 — манометр

У випадку фракційної перегонки застосовують дво-, або триходовий алонж, який з'єднаний з декількома колбами-приймачами. Використання такого алонжу дає змогу міняти колби-приймачі у процесі перегонки не відключаючи вакууму простим обертанням алонжу вздовж вісі холодильника.

Користуючись номограмою (Рис.4.4) можна дізнатись при якій температурі буде кипіти рідина при будь якому тискові, якщо відома температура кипіння при атмосферному тискові, і, навпаки, встановити температуру кипіння при атмосферному тискові, якщо відома температура кипіння при строго визначеному зниженому тискові. Для цього прикладають лінійку до двох відомих значень на номограмі, і на третій шкалі знаходять невідоме значення. Наприклад, якщо треба встановити, яку температуру кипіння буде мати вода при тиску 20 мм. рт. стб., лінійку прикладають до цифри 100 на центральній шкалі і цифри 20 – на правій шкалі.

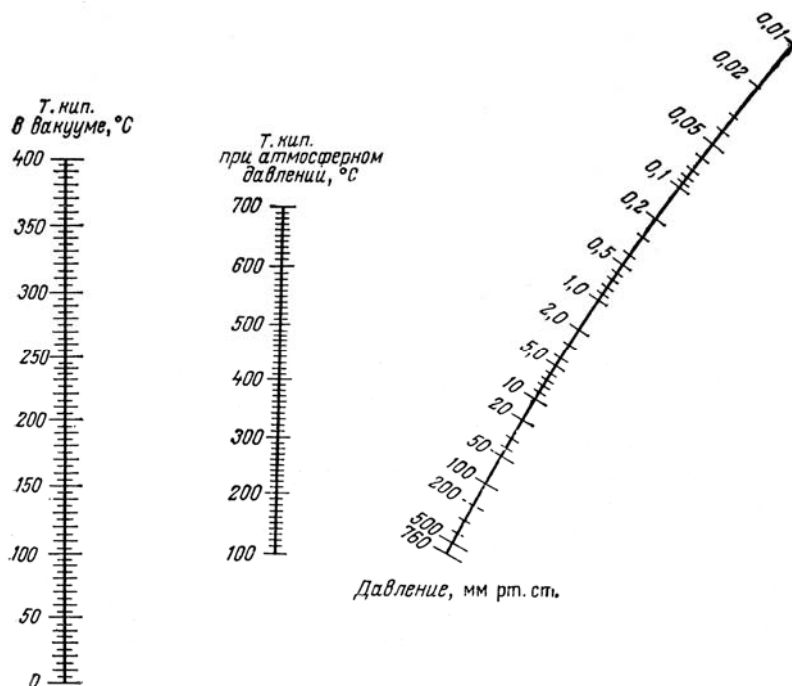


Рис.4.4 Номограма для визначення температури кипіння рідини при будь-якому заданому тискові

Випробування вакуумного приладу і роботу з ним виконують обов'язково в захисних окулярах, або щитках!

Деякі органічні речовини, що майже не змішуються з водою, можна відділити від нелетких домішок перегонкою з водяною паром. Якщо речовина характеризується високою пружністю парів (>5 мм. рт. стб. при 100°C), вона переноситься з водяною паром і, оскільки не змішується з водою, потім легко відокремлюється від води. Однією з переваг цього методу є те, що перегонка ведеться при температурі кипіння води. Це дозволяє очищати висококиплячі (іноді тверді кристалічні) органічні речовини, які не витримують звичайної перегонки. Перегонку з водяною паром проводять на приладі, зображеному на стор. 27 (Рис.4.4). Прилад складається з пароутворювача (а), круглодонної колби, закритої пробкою з двома скляними трубками (е), водяного холодильника (Лібиха) (є), алонжа (ж) і колби-приймача (з).

Дуже важливим є те, щоб круглодонна колба, з якої провадиться перегонка завжди була нагрітою на киплячій водяній бані. Якщо вона буде недостатньо прогрітою, то пара, яка проходить через цю колбу, буде там конденсуватися і процес виділення речовини не відбудеться.

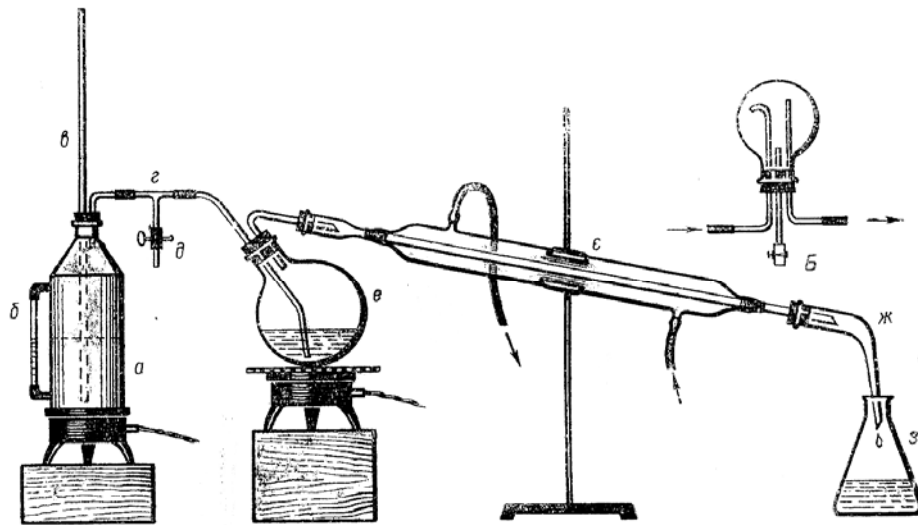


Рис.4.4. Прилад для перегонки з водяною парою

а.- Пароутворювач; б.- водомірне скло; в.- манометрична трубка; г.- трійничок, або водовіддільник (Б); д.- затискач; е.- колба для перегонки; е.- холодильник Лібіха; ж.- алонж; з.- колба-приймач. Б - водовіддільник.

Перегонка з водяною парою рідин, що не змішуються з водою і не взаємодіють з нею, ґрунтується на тому, що тиск пари P над такою сумішшю дорівнює сумі пружностей пари $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ кожного з компонентів суміші при даній температурі, що відповідає закону Дальтона про парціальні тиски:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

Звідси випливає, що подібна суміш рідин закипатиме при такій температурі, при якій суміш пружностей пари її компонентів стає рівною атмосферному тискові. Отже, температура кипіння суміші двох рідин, які не змішуються, завжди нижча від температури кипіння компонента, що кипить при найнижчій температурі, бо загальний тиск пари P завжди вищий, ніж тиск пари окремих компонентів.

Ця температура під час перегонки залишається незмінною доти, поки не перегониться один з компонентів суміші. Після цього температура пари підніметься до температури кипіння рідини, що залишилася в перегінній колбі.

4.2. Кристалізація

Це найбільш загальний метод очищення твердих органічних і неорганічних речовин, які не дуже забруднені іншими речовинами (кількість домішок, як правило, не перевищує 5%). Він дуже часто зустрічається в синтетичній хімії.

Метод заснований на тому, що розчинність твердих сполук у гарячих розчинниках значно вища, ніж у холодних. Домішки також розчиняються у насиченому гарячому розчині, але оскільки їх концентрація невелика, вони, як правило, залишаються у маточному розчині, а основна речовина при охолодженні випадає в осад у вигляді кристалів.

Певну кількість речовини при нагріванні до кипіння розчиняють у мінімальній кількості розчинника і повільно охолоджують розчин до кімнатної температури. Швидке охолодження розчину призводить до утворення дрібнокристалічної речовини і погіршує відокремлення домішок.

Успішне очищення методом перекристалізації залежить від того, наскільки вдало підібрано розчинник, який має відповідати певним вимогам, а саме:

1. не реагувати з речовиною, яку піддають перекристалізації;
2. добре розчиняти речовину при нагріванні і погано при охолодженні до кімнатної температури;
3. якнайкраще розчиняти домішки;
4. температура кипіння розчинника має бути нижчою від температури плавлення речовини, що її піддають перекристалізації (інакше речовина виділятиметься у вигляді масла, яке при охолодженні кристалізується, захоплюючи як домішки, так і розчинник, і утворюючи після охолодження забруднені кристали).

Якщо розчин речовини одержується непрозорий, або має забарвлення, використовують адсорбенти (активоване вугілля), які додають до гарячого розчину і після 1-3 хвилинного кип'ятіння відфільтровують. При додаванні активованого вугілля до розчину речовини, цей розчин не повинен кипіти.

Здійснюючи перекристалізацію пам'ятайте: чим повільніше буде охолоджуватись розчин, тим більш крупні і чисті будуть утворюватися кристали речовини.

4.3 Зонна плавка

Цей відносно складний метод, який є різновидністю кристалізації дозволяє одержувати речовини з чистотою 99,99% і більше. Зонна плавка здійснюється плавленням невеликих ділянок твердої речовини, яка поміщена або у трубку, або у довгу і вузьку

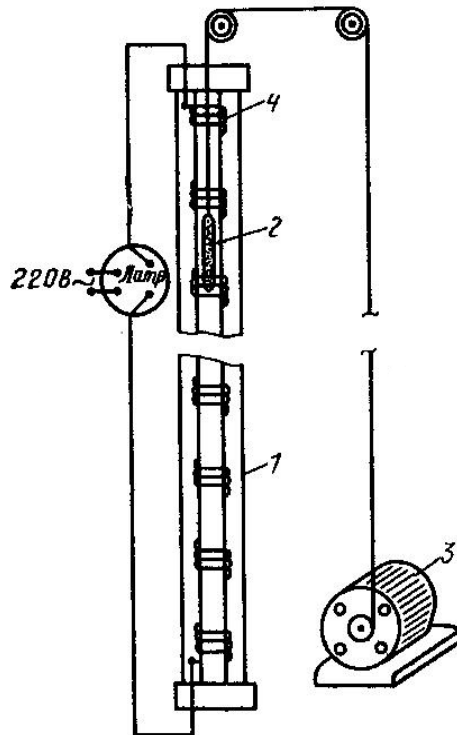


Рис. 4.5. Установка для зонної плавки органічних речовин.

- 1.- Скляна високоплавка трубка; 2.- скляна ампула;
3.- електродвигун; 4.- нагрівач.

кювету. Ці ділянки мають назву «зони». Зони послідовно рухаються в одному напрямку. На границі рідкої і твердої фази відбувається процес відокремлення домішок. Оскільки ці границі також рухаються в одному напрямку, відбувається концентрування всіх домішок з одного краю речовини, а основна маса речовини набуває високої ступені чистоти.

Цей метод використовують не тільки для очищення органічних речовин, але і для одержання надчистих металів, силіцію, германію та інших матеріалів, які використовуються в електроніці.

Таким чином, наприклад очищається германій до вмісту домішок порядку $10^{-10}\%$

4.4. Препаративна хроматографія

«Хроматографія» (кольоропис) – метод розділення речовин, який був запропонований у 1903-1906 роках російським ботаніком-фізіологом М.С. Цветом.

В основі методу лежить відмінність у ступенях адсорбції різних органічних речовин на певних сорбентах.

У наш час існує декілька різних модифікацій цього методу. В препаративній органічній хімії найбільш важливим є колоночна хроматографія, яка дозволяє працювати з декількома десятками грамів речовини.

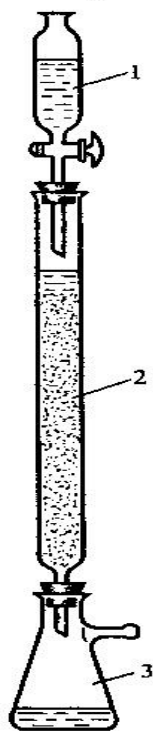


Рис.4.6. Хроматографічна колонка

1.- Крапельна лійка; 2.- колонка; 3.- колба-приймач

При пропусканні розчину суміші речовин через колонку, яка наповнена певним сорбентом і наступним промиванням колонки розчинником (елюентом) можна домогтися розділення суміші за рахунок того, що одні речовини краще утримуються сорбентом, а інші гірше. По мірі проходження такої суміші через колонку відбувається розділення її на компоненти.

Підбір сорбенту і елюенту кожен раз приходится робити

експериментально. В якості сорбенту найчастіше використовують оксид алюмінію, силікагель, крохмаль та інші речовини.

Метод хроматографії також дозволяє одержувати органічні речовини з високою ступеню чистоти, а також проводити розділення сумішей на відповідні компоненти.

4.5. Екстракція

Екстракція (здобування, діставання) найбільш широко застосовується в органічному синтезові у випадках, коли необхідна речовина краще розчиняється в тому чи іншому розчинникові, ніж домішки, які її супроводжують. Особливо часто цей метод використовують для одержання різних органічних речовин з природних об'єктів рослинного чи тваринного походження.

Екстрагування з водного розчину звичайно проводять розчинниками, які у воді не розчиняються (діетиловим етером, петролейним ефіром, бенzenом, хлороформом тощо).

Екстракцію можна здійснювати за допомогою *ділильних лійок*,

або спеціальних приладів. Ділильні лійки можуть мати різну форму:

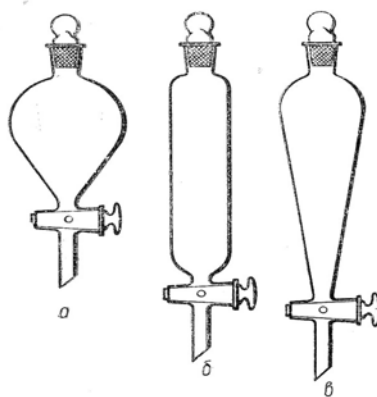


Рис.4.7. Ділильні лійки

а.- колбоподібна; б.- циліндрична; в.- конічна.

Щоб екстрагувати речовину з водного розчину, цей розчин виливають у ділильну лійку, куди додають 20-50 мл розчинника.

Суміш рідин не повинна бути заповнювати більше, ніж $\frac{4}{5}$ місткості ділильної лійки. Отвір ділильної лійки щільно закривають пробкою і, міцно тримаючи її та пробку крана, перевертають лійку. Тримаючи лійку в такому положенні, відкривають кран, щоб усунути надмірний тиск, який створюється внаслідок випаровування органічного розчинника. Закривши кран, енергійно струшують вміст лійки, періодично випускаючи надлишок парів, як було описано вище. Закінчивши струшування, закріплюють лійку в штативі і дають суміші відстоятися до повного розшарування рідин. Екстрагування повторюють, як правило 2-3 рази. Після відстоювання виймають пробку з лійки і повільно зливають нижній шар у стакан. Верхній шар (розчин речовини в органічному розчинникові) виливають через верхній отвір лійки в колбу. Далі слід висушити цей розчин, відігнати розчинник і виділити необхідну речовину.

Для екстрагування з твердих речовин використовують *апарат Сокслета*, який дозволяє проводити екстракцію в автоматичному режимі невеликою кількістю розчинника:

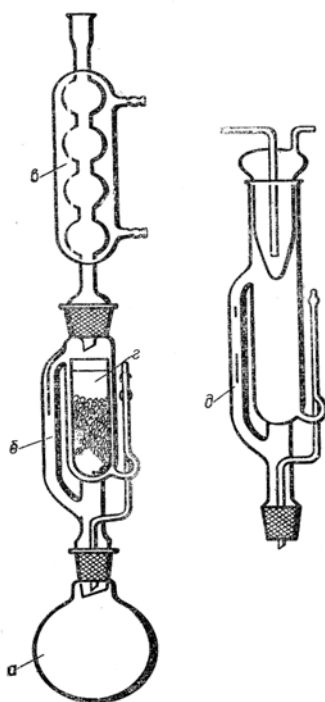


Рис.4.8. Апарат Сокслета

а.- Круглодонна колба; б.- екстрактор; в.- зворотний холодильник; г.- патрон з фільтрувального паперу, що містить тверду речовину; д.- екстрактор з пальцеподібним холодильником.

V. ВИЗНАЧЕННЯ НАЙВАЖЛИВІШИХ КОНСТАНТ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН

5.1. Визначення температури кипіння

Кипіння – це процес інтенсивного випаровування рідини не тільки з її вільної поверхні, але і в усьому її об'ємі за рахунок утворення бульбашок пару. Кожна речовина має постійну температуру кипіння, при якій тиск насиченої пари дорівнює зовнішньому тискові. Температура кипіння поряд з температурою плавлення є важливою фізико-хімічною характеристикою речовини. Вона сильно залежить від зовнішнього тиску. Дані про температуру кипіння є важливими при фракційній перегонці сумішей. Визначення температури кипіння (т.кип.) для дуже малих кількостей рідин дуже утруднено і не дає точні результати. Найбільш достовірні дані можна одержати при звичайній перегонці індивідуальної речовини (рідкої органічної сполуки). У більшості випадків за температуру кипіння приймають інтервал температур при перегонці речовини. Чим речовина чистіше, тим менша різниця температур початку і кінця перегонки. Однак домішки в невеликих кількостях в меншій мірі впливають на температуру кипіння, ніж на температуру плавлення. По причині впливу різних параметрів на величину температури кипіння, вона є менш надійним критерієм чистоти речовини у порівнянні з температурою плавлення.

Для визначення температури кипіння в колбу Вюрца наливають 5-6 мл рідини, що досліджується, вкидають 2-3 кип'ятильники, колбу закривають пробкою з термометром (ртутна кулька термометру повинна бути на 3-4 мм нижче ніж отвір відвідної трубки), приєднують водяний холодильник Лібіха з алонжем. Вільний кінець алонжу опускають в колбу-приймач. Обережно нагрівають колбу з рідиною полум'ям пальника до початку перегонки рідини. Після того, як відгониться 1-2 мл рідини, відмічають температуру кипіння речовини.

5.2. Визначення температури плавлення

Температура плавлення (т.пл.) – важливий параметр, який характеризує органічну сполуку. Як і т.кип., температура плавлення служить засобом ідентифікації і визначення міри чистоти органічної сполуки.

Температуру плавлення визначають за допомогою приладів:

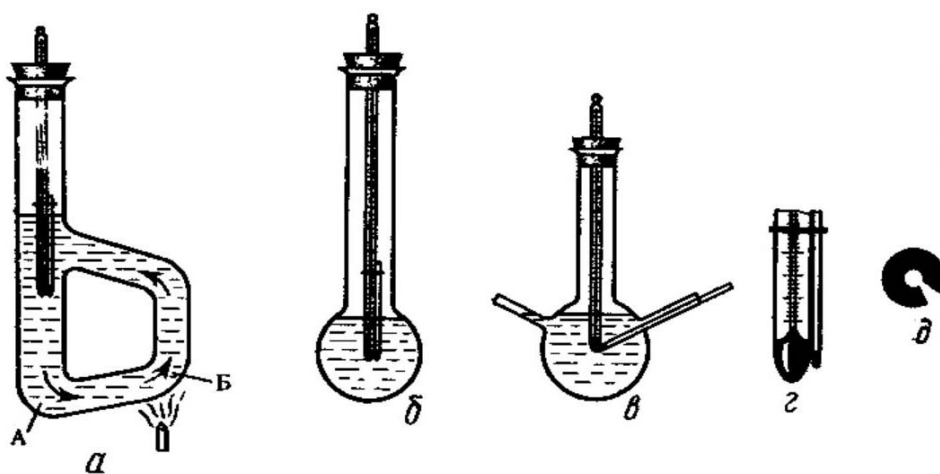


Рис.5.1. Прилади для визначення температури плавлення
а.- Прилад Тиле з природною циркуляцією рідини-теплоносія; б.,в.- спрощені прилади; г.- схема кріплення капіляра до термометру; д.- резинова пробка для термометра (вигляд зверху).

У капіляр набирають невелику кількість досліджуваної речовини (3-4 мм по висоті) і закріплюють капіляр на термометрі таким чином, щом ділянка капіляра з речовиною була на рівні ртутної кульки. Потім термометр з капіляром поміщають у колбу з теплоносієм і обережно нагрівають колбу постійно слідкуючи за показниками термометра. Відмічають температуру, при якій тверда речовина стане рідиною. Чисті речовини плавляться, як правило в межах 1-2 градусів, а ті, що мають домішки – в межах 5-10 градусів.

Наявність домішок, як правило призводить до зниження т.пл. («депресія т.пл.»), яка може досягати 10-20 градусів. Тому, у процесі очистки речовини її температура плавлення може зростати. Очистку кристалізацією проводять до одержання сталої т.пл. При ідентифікації

двох речовин, що мають однакові температури плавлення проводять пробу змішення – визначення температури плавлення суміші цих речовин. Депресія т.пл. показує на те, що ці речовини різні. Відсутність депресії вказує на їх ідентичність.

5.3. Визначення показчика заломлення світла

Відхилення світлового променя від первісного напрямку при переході його з одного оптичного середовища в інше обумовлено різницею в швидкостях розповсюдження світла в двох даних середовищах. Органічні рідини мають постійні показчики заломлення світла для монохроматичного проміню (жовта лінія натрію – «D», довжина хвилі, відповідна цій лінії, $\lambda_D = 589,3$ нм). Ці показчики певною мірою залежать від температури, тому виміри звичайно проводять при 20^0C (у США – при 25^0C).

Тому показчик заломлення світла записується так: n^20_D

Згідно з законами заломлення світла має місце наступна рівність:

$$n = U_a/U_b = \sin i/\sin r$$

де U_a і U_b – швидкості розповсюдження світла відповідно в середовищах a і b.

З того, що $n > 1$, випливає, що $\sphericalangle i > \sphericalangle r$. Таким чином при переході світла з оптично менш щільного середовища в середовище з більшою оптичною густиною кут падіння світла кут падіння завжди більше кута заломлення:

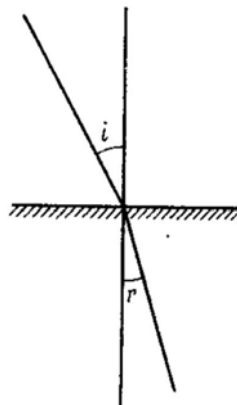


Рис.5.2. Проходження промінню світла на границі оптичних середовищ.

Показчик заломлення визначають за допомогою

рефрактометру типу ИРФ-22:

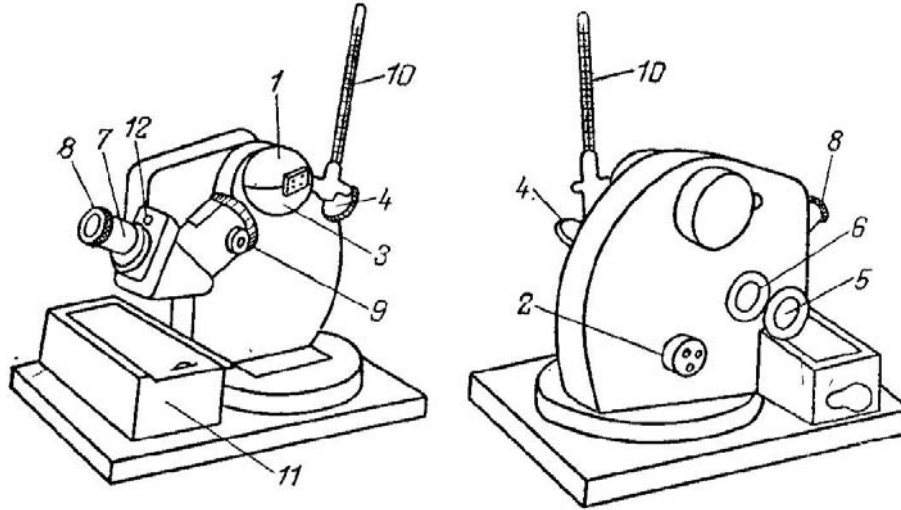


Рис.5.3. Загальний вигляд рефрактометра ИРФ-22

1.- Верхня півкуля вимірювальної головки; 2.,9.- маховики; 3.- нижня півкуля вимірювальної головки; 4.- дзеркало для спрямування проміння світла у віконце камери; 5.- дзеркало для освітлення шкали вимірювання; 6.- віконце; 7.- зорова труба; 8.- окуляр для відрахування наслідків вимірювання; 10.- термометр; 11.- скринька; 12.- гніздо для ключа.

Дивлячись в окуляр 8 встановлюють хороше освітлення і контраст. Обертаючи маховик 2 і спостерігаючи в окуляр знаходять границю розділу світла і тіні. Якщо вона розмита і нечітка (забарвлена в різні кольори), треба за допомогою маховика 9 домогтися чіткого контрасту. Границю між світлом і тінню суміщають з перехрестям сітки і знімають показчик заломлення світла зі шкали зліва:

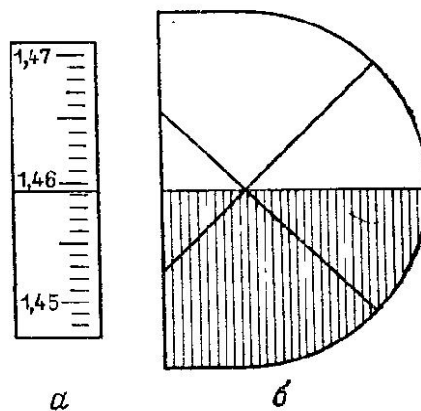


Рис.5.4. Одержання результату на рефрактометрі ИРФ-22
а.- шкала; б.- вигляд перехрестя з границею світла і тіні.

Показчик заломлення світла є константою і характеризує ступінь чистоти органічної сполуки. Це використовують для ідентифікації органічних рідин і визначення їх чистоти. Показник заломлення світла для розчинів дуже часто лінійно залежить від концентрації розчиненої речовини, що дає змогу визначати вміст цієї речовини за допомогою калібрувального графіка.

Крім того показчик заломлення може бути використаний для визначення молекулярної рефракції речовини (MR_D) за формулою:

$$MR_D = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 4/3 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \alpha_{\text{ел}}$$

Де n – показчик заломлення, M – молярна маса, d – густина, N_A — постійна Авогадро, $\alpha_{\text{ел}}$ — електронна поляризуємість.

Ця формула є еквівалентом формули Лоренца - Лоренца, але більш зручна для практичного застосування.

Молекулярна рефракція MR_D - пов'язує електронну поляризуємість $\alpha_{\text{ел}}$ речовини з її показником заломлення n . У межах застосування виразів для молекулярної рефракції вона, характеризуючи, як і n , здатність речовини заломлювати світло, відрізняється від n тим, що практично не залежить від густини, температури та агрегатного стану речовини.

Часто молекулярну рефракцію можна уявити як суму "рефракцій" атомів або груп атомів, що складають молекулу складної речовини, або їх зв'язків у такій молекулі. Наприклад, молекулярна рефракція насиченого вуглеводню C_nH_{2n+2} дорівнює $nRC + (2n+2)RH$ ($n= 1, 2, \dots$). Ця важлива властивість молекулярної рефракції - адитивність - дозволяє успішно застосовувати рефрактометричні методи для дослідження структури сполук, визначення дипольних моментів молекул, вивчення водневих зв'язків, визначення складу суміші та для інших фізико-хімічних задач.

Молекулярну рефракцію визначають експериментально і обчислюють за допомогою таблиць як суму атомних рефракцій.

Одержані двома способами значення повинні бути дуже близькими.

5.4. Визначення густини речовини

Густина – одна з характерних констант чистої речовини. Вона змінюється із зміною температури. Найчастіше визначають відносну густину. В якості стандарту служить вода при 4°C, густина якої в цих умовах наближується до одиниці (0,999997 г/см³).

Густину речовини визначають в пікнометрі ємкістю 1-4 мл. Перед роботою його ретельно миють ацетоном, спиртом, діетиловим етером і сушать в сушильній шафі. Сухий пікнометр зважують на аналітичних терезах (m_n) і визначають водне число. Для цього обраховують масу води в об'ємі даного пікнометру при 20°C і зводять її до маси води при 4°C. Попередньо дистильовану воду кип'ятять 10 хвилин для видалення з неї повітря. Потім наповнюють пікнометр водою вище мітки. Його поміщають в термостатований стакан на 10 хвилин при 20°C таким чином, щоб рівень води в пікнометрі був нижчим за рівень води в стакані. Не виймаючи з стакану пікнометр, доводять рівень води в ньому до мітки, відбираючи надлишок води піпеткою. Пікнометр виймають з стакану і залишають біля аналітичних терезів на 15-20 хвилин, а потім зважують. Одержують масу пікнометру з водою при 20°C (m_B). Величина ($m_B - m_n$) – маса води в пікнометрі при 20°C; 0,99823 – густина води при 20°C. Тоді масу води в об'ємі пікнометра при 4°C (водне число) можна знайти з пропорції:

$$B = \frac{(m_B - m_n) \cdot 0,999997}{0,99823}$$

Де B – величина постійна для даного пікнометру. Пікнометр сушать і заповнюють речовиною, що досліджується. Потім проводять такі ж виміри, як і для води. Густина речовини визначають за формулою:

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

де B – водне число, m – маса пікнометру з водою, m_n – маса порожнього пікнометру.

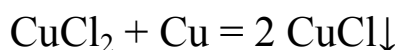
VI. СИНТЕЗИ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

6.1. Синтез солей оксигеновмісних кислот, галогенідів, сульфідів

Дослід 1. Одержання Купрум(I)хлориду (CuCl).

Реактиви: Купрум(II)хлорид (крист.); хлоридна кислота (конц.); мідний порошок (або ошурки); вода дистильована.

Обладнання, хімічний посуд: технохімічні терези з різноважками; хімічні стакани; бані пісчані; фарфорові чашки; циліндри мірні; скляні палички; фільтрувальний папір.



Приготувати 25 мл 8%-го розчину Купрум(II)хлориду. Одержаний розчин вилити в фарфорову чашку, прилити 10 мл конц. HCl і внести 2 г мідного порошку (або ошурок). Реакційну суміш нагрівати на піщаній бані (*у витяжній шафі!*) до повного відновлення йонів Cu^{2+} . Реакцію можна вважати закінченою тоді, коли проба розчину, що внесена в пробірку з чистою водою перестане фарбувати її в блакитний колір.

Після закінчення реакції перелити розчин в стакан із 30 мл дистильованої води. Перемішати суміш скляною паличкою і відфільтрувати осад Купрум (I) хлориду. Орієнтовний вихід ~95-97%.

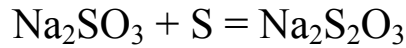
/ Білосніжні кристали. $\rho = 3,53 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл.}} 430^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип.}} 1490^{\circ}\text{C}$; $PR = 1,2 \cdot 10^{-6}$ /

Примітки: Якщо осад має блакитне, або зеленувате забарвлення, його слід промити на фільтрі 0,2 н HCl

Дослід 2. Одержання Натрій тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Реактиви: Натрія сульфід (крист.); сірка черенкова; вода дистильована; спирт етиловий.

Обладнання, хімічний посуд: колби конічні (250 мл.); триніжки; азбестові сітки; лійки; скляні палички; фільтрувальний папір.

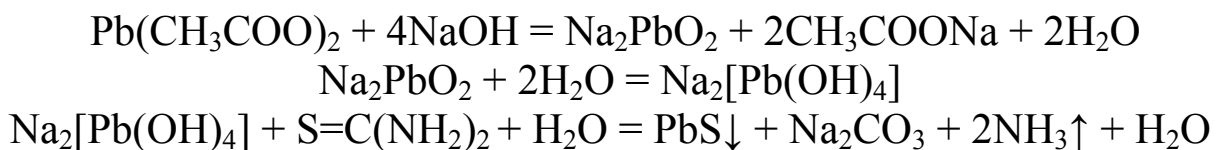


Розчинити 10 г Натрій сульфїту (якщо треба, при нагрїваннї) в 20 мл води. Внести в колбу 3-4 г дрїбно розтертої сїрки (попередньо змоченої спиртом) і нагрїти сумїш до кипїння. Сумїш кип'ятять 10-15 хвилин на слабому полум'ї. Закїнчення реакцїї визначають за допомогою лакмусового папїрця (реакцїя середовища повинна бути нейтральною). Гарячий розчин фїльтрують від надлишкїв сїрки, переносять його в фарфорову чашку і випарюють на водянїй банї до початку кристалїзацїї. Потїм охолоджують розчин снїгом, або льодом і вїдфїльтровують кристали, що утворилися. Висушують осад мїж двома листками фїльтрувального паперу і залишають на повїтрі на 10-15 хвилин до повного їх висихання. Орїєнтовний вихїд ~60%. /Великї прозорї кристали. $\rho = 1,715 \text{ г/см}^3$; При 56°C плавиться в кристалїзацїйнїй водї, при 100°C – зневоднюється. При прожарюваннї розкладається: $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5$. Сильними кислотами розкладається з видїленням S і SO_2 . Добре розчинний у водї/

Дослїд 3. Одержання Плюмбум(II)сульфїду (PbS)

Реактиви: Плюмбум(II)ацетат (крїст.); Натрїю гїдроксид (конц.); тїосечовина (крїст.).

Обладнання, хїмїчний посуд: Хїмїчнї стакани (250 мл); Термометри; технохїмїчнї терези з рїзноважками; склянї палички; фїльтрувальний папїр.



У 100 мл води розчиняють 7,5 г Плюмбум(II)ацетату і добавляють по краплям при перемїшуваннї концентрований розчин NaOH до повного розчинення гїдроксиду свинцю, що при цьому утворюється. До наступної операцїї розчин фїльтрують.

До одержаного розчину доливають вїдфїльтрований попередньо розчин 1,7 г тїосечовини у 100 мл води. Сумїш при перемїшуваннї повільно нагрївають і кип'ятять декїлька хвилин.

Чорний кристалїчний осад Плюмбум(II)сульфїду

відфільтровують, промивають холодною водою і сушать при 100-105⁰С у сушильній шафі. Орієнтовний вихід ~100%.

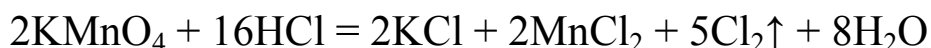
/Чорний з коричневатим відтінком аморфний порошок ($\rho = 7,1 \text{ г/см}^3$), або кристалічна свинцево-сіра маса ($\rho = 7,5 \text{ г/см}^3$). Т.пл.1114⁰С (при 860⁰С починає частково випаровуватися). Не розчинний у воді (ПР = $2,5 \cdot 10^{-27}$). Розчинний у розведеній нітратній кислоті/

Дослід 4. Одержання галогенідів металів

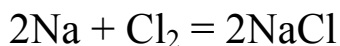
Реактиви: Калію перманганат (крист.), або Марганцю (IV) оксид; хлоридна кислота (конц.); Натрію гідроксид (20%); алюміній (фольга); натрій (мет.); бром.

Обладнання, хімічний посуд: Суха конічна колба з піском; колба Вюрца; крапельна лійка; промивалка; ложечка для спалювання; лабораторний штатив; кристалізатор з піском; вата.

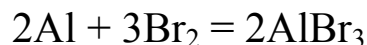
а) Горіння натрію в хлорі. Зібрати прилад для одержання хлору. Засипати у колбу Вюрца Калій перманганат, або Марганцю(IV)оксид, а крапельну лійку заповнити концентрованою хлоридною кислотою. Додаючи кислоту краплями до окисників одержати хлор, який зібрати у суху посудину:



Відрізати невеликий шматочок металевого натрію (величиною з горошину), вимочити від масла фільтрувальним папером, розплавити в залізній ложці для спалювання і внести в посудину з хлором, на дні якої насипаний шар піску. Спостерігати реакцію горіння натрію:



б) Взаємодія броду з металами. Обережно налити в суху пробірку ~0,5 мл броду, закріпити її в хімічному штативі під витяжною шафою. Під пробірку помістити кристалізатор з піском. Отвір пробірки закрити хлоркальцієвою трубкою з активованим вугіллям. Вкинути в пробірку шматочки алюмінієвої фольги. Спостерігати за реакцією:

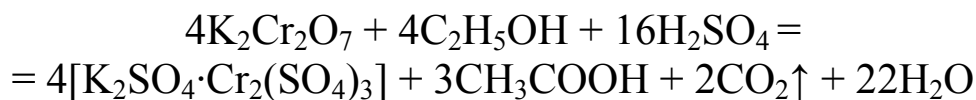


6.2. Синтез подвійних солей та комплексних сполук

Дослід 5. Одержання Калій-Хром(III) сульфату (хромо-калієвих галунів – $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

Реактиви: Калію дихромат (крист.); сульфатна кислота (конц.); спирт етиловий (96%).

Обладнання, хімічний посуд: колби конічні (250 мл); стакани для кристалізації; скляні палички; папір фільтрувальний; терези технохімічні з різноважками; лід.



У 100 мл води розчиняють 10 г подрібненого $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. До розчину приливають концентровану сульфатну кислоту (у 1,5 рази більше розрахованої кількості). Потім стакан з сумішшю поміщають у воду з льодом і через 3-5 хвилин по краплях при перемішуванні додають 10 мл спирту. Розчин при цьому змінює забарвлення. Одержаний розчин випарюють до 75% залишкового об'єму і залишають кристалізуватися. Кристали, що випали відфільтровують і сушать фільтрувальним папером. Орієнтовний вихід ~ 95%.

/Темно-фіолетові октаедричні кристали. $\rho = 1,842 \text{ г/см}^3$. Сполука розчинна у воді. При 75°C розчин набуває зеленого забарвлення, але після охолодження знов стає фіолетовим. Повне зневоднення відбувається при 350°C , після чого сіль, яка набуває зеленувато-жовтого забарвлення втрачає здатність розчинятися у воді/.

Дослід 6. Одержання Ферум(III)-амоній сульфату (ферум-амонійних галунів – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

Реактиви: Ферум(II)сульфат (крист.); амоній сульфат (крист.); сульфатна кислота (20%).

Обладнання, хімічний посуд: Колби конічні (250 мл); фарфорова чашка; скляні палички; терези технохімічні з різноважками; папір фільтрувальний; лід.



У мінімальних об'ємах води розчиняють 13,9 г Ферум(II)сульфату і 6,6 г амоній сульфату. Розчини, якщо потрібно фільтрують, а потім нагрівають до 60-70⁰С і виливають у фарфорову чашку. Теплу суміш підкислюють розведеною сульфатною кислотою. Під час охолодження розчин рекомендується періодично перемішувати скляною паличкою. Кристалічний осад, що випав, відфільтровують, промивають на фільтрі один раз дистильованою водою і висушують при 50-60⁰С. Орієнтовний вихід ~80%. /Октаедричні кристали світло-блакитного кольору. $\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$. Сполука розчинна у воді. Т.пл.39-41⁰С. При 150⁰С втрачає 11,5 молекул води, а при 750⁰С повністю зневоднюється/.

Дослід 7. Одержання Калій-Алюміній сульфату (алюмо-калієвих галунів – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

Реактиви: Алюмінію сульфат (крист.); Калію сульфат (крист.)

Обладнання, хімічний посуд: Колби конічні (250 мл); фарфорова чашка; терези технохімічні з різноважками; скляні палички; фільтрувальний папір; лід.



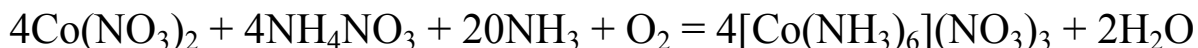
У 30 мл води розчиняють 10 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Розчин фільтрують і виливають у фарфорову чашку ємкістю 100 мл. Окремо готують розчин 3 г Калій сульфату у 30 мл води, який приливають до першого розчину. Суміш випаровують на 1/4 об'єму і охолоджують. Кристали, що випали в осад відфільтровують і сушать між листками фільтрувального паперу. Одержану сполуку перекристалізують з мінімальної кількості води. Орієнтовний вихід сирого продукту ~95%. /Великі прозорі октаедричні кристали. $\rho = 1,75 \text{ г/см}^3$. При 92⁰С плавляться у кристалізаційній воді, при 120⁰С – повністю зневоднюються. Погано розчиняються у холодній воді і дуже добре у гарячій/.

Дослід 8. Одержання гексаамінокобальтнітрату ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$)

Реактиви: Кобальта(II)нітрат (крист.); амонія нітрат (крист.); водний

розчин амоніака (конц.); нітратна кислота (конц.); перекис водню (3%); спирт етиловий.

Обладнання, хімічний посуд: Колби конічні (100 мл); колби конічні (250 мл); технохімічні терези з різноважками; скляні палички; компресор; активоване вугілля; водяна баня; фільтрувальний папір.



У 100 мл води розчиняють 7,3 г Кобальта(II)нітрату, додають до розчину 8 г амоній нітрату, 0,5 г активованого вугілля і 18 мл концентрованого водного розчину амоніаку. Крізь одержану суміш продувають повітря протягом 3-4 годин*. Після цього до розчину приливають 130-150 мл води, що підкислена нітратною кислотою (середовище постійно повинно бути слабокислим), і нагрівають на водяній бані 10-15 хвилин. Потім розчин відфільтровують від вугілля, приливають до нього 20 мл концентрованої нітратної кислоти і дають йому охолонути. При цьому випадає кристалічний осад оранжевого кольору. Його промивають на фільтрі водою і спиртом і висушують при 100⁰С. Орієнтовний вихід ~7-8 г.

Примітки: Окиснення Кобальту до Co^{3+} можна провести перекисом водню (3%), який додають після додавання амоній нітрату. На 2 моля Кобальта(II)нітрата слід брати 1 моль перекису водню.

Дослід 9. Вирощування кристалів

Реактиви: Купрум(II)сульфат (крист.); алюмоамонійний галун (крист.); хромовокалієвий галун (крист.).

Обладнання, хімічний посуд: хімічні стакани (200 мл); азбестові сітки; нитки; скіпки; мідний дріт; пінцет; триніжки; вата; технохімічні терези з різноважками; фільтрувальний папір.

Робота складається з двох послідовних операцій:
1) приготування розчинів для утворення первинних кристалів;
2) вирощування кристалів.

1) Готують розчини Купрум(II)сульфату, алюмоамонійних і хромовокалієвих галунів. Для приготування перших двох розчинів, розчиняють при нагріванні по 50 г зазначеної солі в 100 мл дистильованої води, а хромовокалієвого галуну беруть 75 г на 100 мл води. Одержані розчини відфільтровують і залишають на добу в

стаканах, прикривши їх листком паперу.

2) Пінцетом вибирають з кристалів, що випали в осад з розчинів, приготування яких описано вище, по одному найбільш крупному і найбільш правильної форми. Цей кристал прикріплюють до нитки, яка прив'язана до скляної палички і занурюють його у відповідний насичений розчин так, щоб скляна паличка лежала на вінцях хімічного стакану, а кристал не торкався дна. Замість нитки можна використовувати тонкий мідний дріт. Для одержання насичених розчинів солі беруть у 1,5 рази більше, ніж необхідно для розчинення її при кімнатній температурі.

Можна також вирощувати кристали, залишаючи їх у насиченому розчині на дні стакану, щодня повертаючи їх за допомогою пінцету на інший бік, щоб вони росли рівномірно.

Кристали різних солей відрізняються один від одного, але бувають кристали різного складу, що мають однакову форму (ізоморфні кристали). Наприклад, кристали алюмоамонійного галуноу не схожі на кристали мідного купоросу, але зовсім однакової форми з кристалами хромовокалієвого галуноу. Більше того, кристали білого алюмоамонійного галуноу продовжуватимуть рости в розчині фіолетово-червоного хромовокалієвого галуноу. При цьому можна створити смугастий у поперечному розрізі кристал, переміщуючи його з одного розчину в інший. Коли в розчин помістити кристал із стертими гранями, то він, хоч і повільно, але відновлює свою правильну форму.

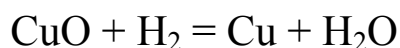
Можна також спостерігати, що великі кристали мають тенденцію до збільшення в розмірах, а дрібні кристали при цьому розчиняються.

6.3. Синтези металів і неметалів

Дослід 10. Одержання міді відновленням Купрум(II)оксиду воднем

Реактиви: Купрум(II)оксид (порошок); Цинк (гран.); сульфатна кислота (1:1).

Обладнання, хімічний посуд: Апарат Кіппа; пробірки; газовідвідні трубки; лабораторний штатив,



Невелику кількість Купрум(II)оксиду насипають у суху пробірку, яку закріплюють під витяжною шафою у штативі в злегка похилому положенні на висоті 10-15 см від основи штативу. Скласти прилад для добування водню. Зарядити його гранулами цинку і сульфатною кислотою. Перевірити водень на чистоту і його потік спрямовуємо у пробірку з Купрум(II)оксидом. Реакцію спочатку проводять при кімнатній температурі, а потім при нагріванні.

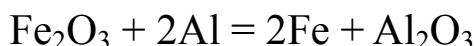
Спостерігати за змінами, що відбуваються з оксидом. Коли весь Купрум(II)оксид прореагує, вміст пробірки охолоджують у потоці водню, а потім подачу водню припиняють.

/Мідь – метал червоно-розового кольору, м'який і ковкий. $\rho = 8,94 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл.}} 1083^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип.}} 2580^{\circ}\text{C}$. Не розчинна у розведених HCl і H_2SO_4 , розчинна в HNO_3 і в концентрованій H_2SO_4 . При доступі повітря повільно розчиняється у водному розчині амоніаку/.

Дослід 11. Одержання заліза методом алюмотермії

Реактиви: Ферум(III)оксид; алюміній (ошурки); алюміній (пудра); Барію пероксид; магнієва стрічка.

Обладнання, хімічний посуд: тиглі металеві; шпатель; посудина з піском; терези технічні з різноважками.



Приготування запалювальної суміші. Існує декілька рецептів запалювальної суміші. а) 9 масових часток розтертого Барій пероксиду змішують з 1 ваговою часткою порошкоподібного алюмінію; б) змішують 3 масових частки розтертого Калій нітрату і 1,3 масових частки алюмінієвої пудри (не окисненої); в) готують суміш 4 масових часток розтертого Барій пероксиду і 1 масову частку порошкоподібного алюмінію і додавають 0,7 масових часток окремо розтертого Калій хлорату.

Заповнення реактора шихтою. Тигель заповнюють на 3/4 його об'єму сумішшю, яка складається з оксиду і відновника, утрамбовують, роблять невелике заглиблення і засипають зверху тонким шаром (1-1,5 мм) запалювальної суміші. Стрічку магнію вставляють у заглиблення, яке потім засипають запалювальною

сумішшю у формі гірки. Стрічка магнію повинна бути над поверхнею запалювальної суміші.

Відновлення оксиду. Запалювальну суміш підпалюють при допомозі магнієвої стрічки. Продукти реакції (метал і шлак) залишаються в тиглі. Інколи метал не утворює окремої кульки, а залишається в шлакові у вигляді вкраплень. У такому випадку шлак треба розбити молотком на шматочки і вибрати метал. Орієнтовний вихід продукту ~80-90%.

/Залізо – м'який сірий метал. $\rho = 7,86 \text{ г/см}^3$; Т.пл. (чистого) 1539°C ; т.кип. 2730°C ; Розчинний у розведених кислотах. При дії концентрованих сульфатної і нітратної кислот робиться "пасивним" за рахунок утворення оксидної плівки. При цьому воно втрачає здатність розчинятися у кислотах/.

Примітки: 1. При проведенні алюмотермічних реакцій необхідно дотримуватися правил техніки безпеки. Роботу слід виконувати у витяжній шафі.

2. Вихідні речовини (оксиди), а також реактор треба просушити при $150\text{-}200^\circ\text{C}$. Після чого оксиди розтирають в порошок і відокремлюють на ситі від більш крупних частинок.

3. Алюміній використовують у вигляді дрібних крупинок (алюмінієва пудра не годиться).

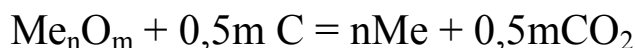
4. Вихідні речовини старанно змішують. При проведенні реакції слід брати не менше 25-30 г суміші. Алюміній беруть у кількості, рівній теоретично розрахованій.

5. Як реактор використовують магнезіальні або корундові тиглі, т.я. вони термічно стійкі і речовини при роботі з ними менше забруднюються. Фарфорові тиглі, як правило руйнуються. Тому їх потрібно ставити у пісок, щоб розплавлена маса не вилівалася.

Дослід 12. Одержання металів відновленням вугіллям

Реактиви: Деревне вугілля; Купрум(II)оксид (порошок); Станум(II)оксид (порошок); Плюмбум(II)оксид (порошок); вапняна вода.

Обладнання, хімічний посуд: сухі пробірки; фарфорові ступки; тигельні щипці; лабораторні штативи; технохімічні терези з різноважками.



Одержання міді. Невелику кількість CuO на листку паперу перемішати з рівною за об'ємом кількістю деревного вугілля. Суміш пересипати у суху пробірку, що закріплена майже горизонтально у штативі. Закрити пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опустити в пробірку з прозорою вапняною водою. Пробірку сильно нагріти до припинення виділення газу. Спостерігати зміни в пробірці з вапняною водою. Пробірку, що нагрівали, охолодити роздивитися її вміст, відмітити його колір. Написати рівняння реакції.

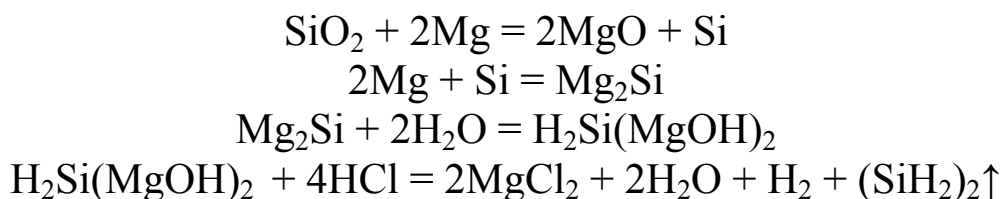
Одержання олова. Розтерти з порошком деревного вугілля невелику кількість Станум(II)оксиду. Одержану суміш покласти в попередньо підготовлене заглиблення в шматку деревного вугілля. Утримуючи цей шматок тигельними щипцями і, тримаючи його в похилому положенні, направити на суміш в заглибленні вугілля відновне полум'я паяльної трубки. Спостерігати за утворенням металу. Написати рівняння реакції.

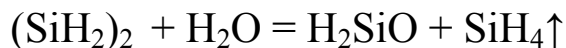
Одержання свинцю. Змішати на листку паперу рівні об'єми подрібнених порошоків деревного вугілля і і Плюмбум(II)оксиду. Одержану суміш покласти в попередньо підготовлене заглиблення в шматку деревного вугілля. Направити на суміш за допомогою паяльної трубки відновне полум'я газового пальника. Відновлення вести до того часу, поки не утвориться крапля розплавленого свинцю. Написати рівняння реакції.

Дослід 13. Одержання аморфного силіцію і силанів (Si ; SiH_4)

Реактиви: Магній (порошок); хлоридна кислота (1:1); пісок промитий річковий.

Обладнання, хімічний посуд: хімічні стакани (100 мл); пробірки сухі; форфорова ступка; скляні палички; технохімічні терези з різноважками; лабораторний штатив; фільтрувальний папір.





У суху термостійку пробірку насипати порошку магнію і дрібно-розтертого сухого річкового піску (у масовому співвідношенні 3:2). Пробірку закріпити вертикально в лабораторному штативі.

Подальшу роботу проводити в захисних окулярах!

Спочатку прогріти пальником всю суміш порошку магнію і піску, а потім сильно нагріти дно пробірки до тих пір, поки суміш не розжариться. Після цього відставити пальник, так як реакція проходить з виділенням великої кількості теплоти. Після охолодження пробірку з продуктами реакції розбити і куски її розтерти в ступці. Одержану масу вносити невеликими порціями у стакан з HCl (1:1). Можливе самозаймання силанів, які утворилися внаслідок побічних реакцій. Після закінчення реакцій, злити рідину з осаду аморфного силіцію, промити осад два рази водою, відфільтрувати і висушити. Відмітити колір осаду.

Дослід 14. Одержання хлору електролізом розчину NaCl

Реактиви: Натрію хлорид (насич.розч.); фенолфталеїн (розч.); фуксин (розч.); йод-крохмальний папір .

Обладнання, хімічний посуд: U-подібна трубка; вугільні електроди; провідники; джерело постійного струму (В-24); лабораторний штатив; фільтрувальний папір.



У U-подібну трубку наливають насичений розчин Натрій хлориду, в який занурюють вугільні електроди з припаяними до них ізольованими мідними провідниками. Електроди підключають до електровипростувача В-24 і встановлюють напругу до 12 В.

На катоді виділяються бульбашки газу (водень), і в цьому коліні трубки накопичується Натрій гідроксид. Луг виявляють шляхом додавання розчину фенолфталеїну. На аноді утворюється хлор, присутність якого доводять приливанням у коліно трубки розчину фуксину, який при цьому знебарвлюється, або внесенням йод-крохмального папірця, який при цьому набуває синього забарвлення.

Примітки: Дослід не слід проводити занадто довго, бо відбудеться змішування розчинів в трубці, утворяться гіпохлорити і

малинове забарвлення біля катода почне зникати.

Дослід 15. Електроліз розчину Купрум(II) хлориду

Реактиви: Купрум(II) хлорид (5%-й розчин);

Обладнання, хімічний посуд: U-подібна трубка; вугільні електроди; провідники; джерело постійного струму (В-24).

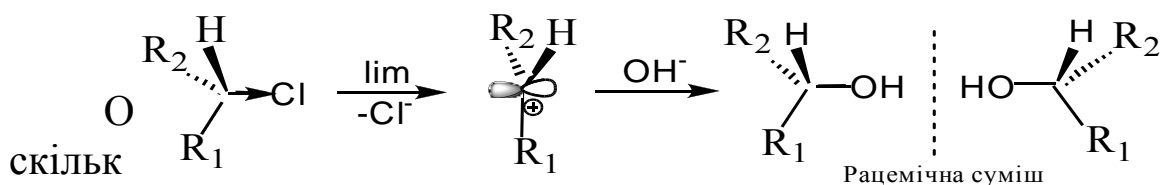


У U-подібну трубку наливають 5%-й розчин Купрум(II) хлориду, занурюють у нього чисті вугільні електроди і підключають їх, як у попередньому досліді, до електровипростувача В-22. Встановлюють напругу до 12 В. Спостерігають зміни на катоді і аноді. Чому у цьому випадку не відбувається виділення водню?

VII. СИНТЕЗИ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

7.1. Реакції нуклеофільного заміщення (S_N)

Нуклеофільне заміщення біля тетраедричного атому Карбона обумовлене наявністю позитивного заряду на атомі Карбону і може відбуватися за двома шляхами, у залежності від будови вуглеводневого радикалу. Третинні галогенпохідні вступають у цю реакцію за механізмом S_N1 :



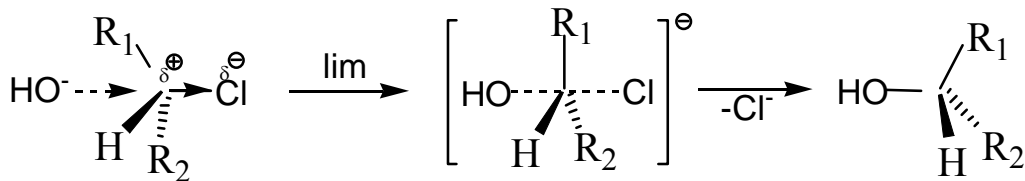
першій стадії нуклеофільний агент участі не бере, швидкість реакції в цілому не залежить від концентрації нуклеофілу і кінетичне рівняння її має вигляд:

$$V = k[R_1R_2CH-Hal]$$

На цю реакцію впливає природа розчинника і електронна природа замісників. Сприяє механізму S_N1 підвищення полярності розчинника і електронодонорний вплив замісників біля реакційного центру. Електронодонорні замісники сприяють відщепленню аніона хлору.

У чистому вигляді механізм S_N1 реалізується лише у третинних галогенпохідних.

Якщо для реакції нуклеофільного заміщення було взято первинне галогенпохідне, утворення вільного карбокатиону стає маловірогідним через його дуже великий запас внутрішньої енергії. У цьому випадку нуклеофільний агент атакує електрофільний центр молекули-субстрату з боку, протилежного тому, де розташована група, що відщеплюється. При цьому утворюється перехідний комплекс, в якому атом Карбону, біля якого відбувається заміщення, знаходиться у стані sp^2 -гібридизації:



Утворення перехідного комплексу на лімітуючій стадії відбувається при активній участі нуклеофільного агента, тому кінетичне рівняння цього процесу має вигляд

$$V = k[R_1R_2CH-Hal][OH^-]$$

Це вже рівняння II порядку і, за пропозицією Інголда, позначається S_N2 .

Після відщеплення аніона хлору утворюється спирт, що має конфігурацію, протилежну галогенпохідному алкілу (а при наявності хірального центру і протилежний знак обертання). Таке *обертання конфігурації* одержало назву *вальденівського обертання* на честь російського фізико-хіміка П.І. Вальдена, який ще у 1896 році відкрив явище обертання конфігурації у оптично активних речовин.

Якщо нуклеофільне заміщення відбувається за механізмом S_N2 , швидкість реакції буде сильно залежати від зміни концентрації

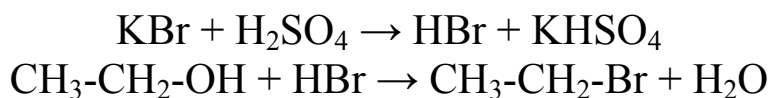
нуклеофільного агента, але добавка в розчин йонів, що утворюються при відщепленні, не впливає на швидкість реакції. Швидкість таких реакцій (на відміну від S_N1 -реакцій) залежить і від природи нуклеофільного агента. Чим більша нуклеофільна сила (менша електронегативність) агента, тим більшу перевагу одержує механізм S_N2 . Із зменшенням нуклеофільної сили, наприклад в ряду $\text{HO}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{O}^-\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^-$, для перших двох нуклеофільних агентів реакція відбувається переважно за механізмом S_N2 , але швидкість її зменшується від першого до другого. Для інших швидкість практично не міняється, оскільки реакція відбувається за механізмом S_N1 . Сприяють механізму S_N2 також і електроноакцепторні замісники біля реакційного центру, які утруднюють дисоціацію зв'язку C-Cl і полегшують підхід до реакційного центру нуклеофільного агента.

У чистому вигляді механізм S_N2 реалізується лише у первинних галогенпохідних. Вторинні галогенпохідні вступають у реакцію нуклеофільного заміщення за змішаним механізмом.

Дослід 1. Одержання брометану

Реактиви: Етиловий спирт (ректифікат); Калій бромід (крист.); сульфатна кислота (концю); Кальцій хлорид (безводний).

Обладнання, хімічний посуд: колба круглодонна (250 мл); колба Вюрца (100 мл); дефлегматор; холодильник Лібіха; алонж; колба конічна (250 мл); колба конічна (100 мл); пісочна баня; водяна баня; технічні терези з різноважками; циліндр мірний; термометр на 100°C ; лід.



У круглодонну колбу місткістю 250 мл наливають 40 мл етилового спирту (ректифікату) і швидко, постійно перемішуючи без охолодження, додають 40 мл концентрованої сульфатної кислоти. Гарячу суміш охолоджують до кімнатної температури і при постійному зовнішньому охолодженні обережно додають 25 мл дуже холодної води, після чого всипають 37 г дрібно розтертого Калій броміду. Колбу сполучають з дефлегматором і довгим холодильником Лібіха, до якого приєднують алонж (див. рис.4.2.). Щоб запобігти

втратам (брометан – летка речовина), кінець алонжу занурюють у приймач, наповнений водою з льодом.

Реакційну суміш нагрівають на пісочній бані, доки на дно приймача не перестануть падати маслянисті краплини. Якщо реакційна маса в колбі буде пінитись, треба на деякий час припинити нагрівання (стежити за тим, щоб з колби-приймача через холодильник не засмоктало воду в реакційну колбу, в разі потреби опустити приймач).

Закінчивши відгонку, відокремлюють за допомогою ділильної лійки брометан, який утворює нижній шар, і переливають його в невелику суху колбу. Для звільнення від домішок діетилового етеру (побічний продукт реакції) і води, добутий продукт обробляють концентрованою сульфатною кислотою, яку додають краплями постійно перемішуючи і охолоджуючи колбу водою з льодом. Після утворення на дні колби шару сульфатної кислоти, який містить етер і воду, брометан відокремлюють за допомогою ділильної лійки (брометан утворює верхній шар) і переливають його в колбу Вюрца. (див.рис.4.1.). Нагріваючи колбу на водяній бані переганяють брометан у сухий приймач, що охолоджується зовні водою з льодом.

Брометан перегоняється в інтервалі 35-40⁰С (основна маса при 38-39⁰С).

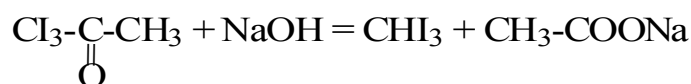
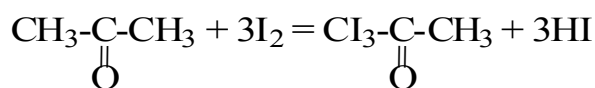
Мірним циліндром визначають кількість одержаного брометану, обраховують вихід продукту і міряють показчик заломлення речовини. Орієнтовний вихід 32 г (81%).

/ Брометан – летка рідина з ефірним запахом. У воді практично не розчиняється. Т.кип. 38,4⁰С; показник заломлення $n_D^{20} = 1,4248$; $\rho = 1,4555$ г/см³/.

Дослід 2. Одержання йодоформу

Реактиви: Йод (крист.); Калій йодид (крист.); ацетон; Натрію гідроксид (10%-й розчин).

Обладнання, хімічний посуд: стакан хімічний (250 мл); бюретка на 10 мл; колба мірна (50 мл); колба Бунзена; лійка Бюхнера.



У мірну колбу на 50 мл вміщують 8 г Калій йодиду, приливають 15 мл води і після розчинення солі додають 4 г йоду. Після повного розчинення йоду, доливають воду, об'єм якої доводять до мітки.

Виготовлений розчин йоду виливають у хімічний стакан і до нього додають 10 мл ацетону. Краплинами, добре перемішуючи реакційну масу, додають з бюретки 10%-й розчин Натрію гідроксиду до моменту зникнення червонуватого забарвлення розчину (витрачається приблизно 8,5-9 мл розчину лугу).

Йодоформ, який при цьому випадає в осад у вигляді жовтих кристалів, після 30-хвилинного стояння на холоді відфільтровують на лійці Бюхнера, промивають невеликою кількістю холодної води і висушують на повітрі. Вихід майже кількісний.

Висушений йодоформ перекристалізують з невеликої кількості етилового спирту. При охолодженні спиртового розчину йодоформ випадає в осад у вигляді жовтих кристалів, які відфільтровують, сушать на повітрі і зважують.

Обчислюють теоретичний і практичний вихід, визначають температуру плавлення.

/ *Йодоформ* – кристалічна речовина жовтого кольору з специфічним запахом. У воді практично не розчиняється. Т.пл. 119⁰С/.

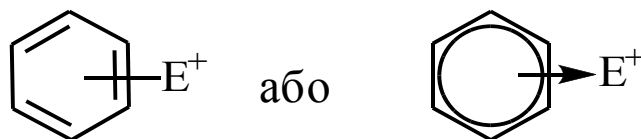
Примітки: Йодоформ легко гідролізується розчином лугу, особливо при нагріванні, ось чому при синтезові слід запобігати сильнолужному середовищу.

7.2. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ряду (S_E)

Електрофільні *реакції заміщення* є типовими реакціями для ароматичного ряду. Наявність підвищеної густини негативного заряду по обидва боки від плоского кільця є відмінною рисою ароматичних молекул, зокрема – бензену. Таке екранування електронами атомів Карбону ароматичного кільця захищає їх від атаки нуклеофільними агентами і, навпаки, полегшує можливість атаки катіонами E⁺ або електронodefіцитними (тобто електрофільними) агентами.

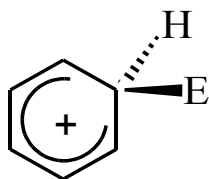
На першій стадії реакції електрофільного заміщення відбувається взаємодія між відповідним електрофілом і

делокалізованою π -електронною системою ароматичного ядра. Утворюється так званий π -комплекс, структуру якого можна зобразити так:

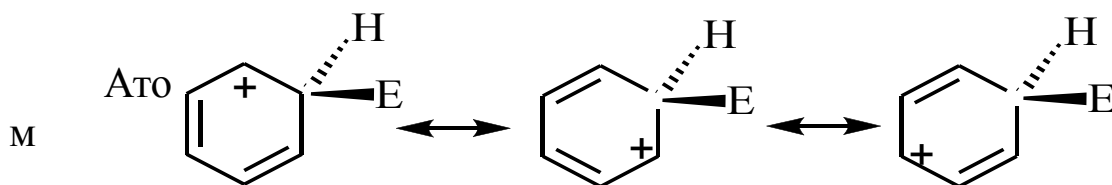


Утворення π -комплексу є процес швидкий і оборотний. Він є наслідком електростатичної взаємодії позитивно зарядженого електрофілу і негативного заряду π -електронної системи. На цій стадії формально немає хімічної реакції, бо не відбувається розриву і утворення хімічних зв'язків, але ця стадія важлива тим, що на ній відбувається зближення часток, що реагують, на таку відстань, на якій можливо утворення хімічного зв'язку. Наявність в ароматичному ядрі електродонорних замісників полегшує процес утворення π -комплексу.

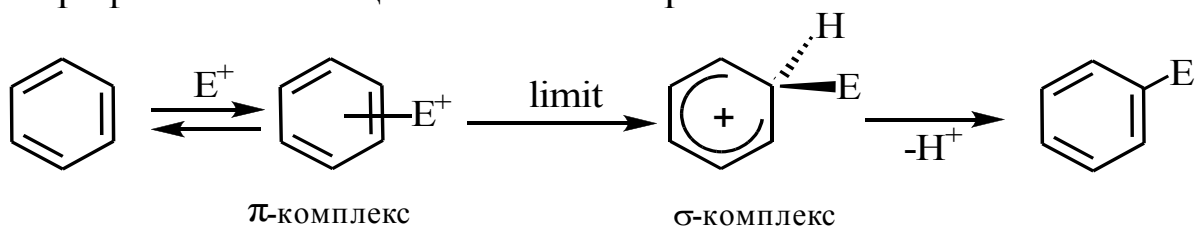
π -Комплекси при певних умовах переходять у σ -комплекси, в яких електрофільний агент утворює σ -зв'язок з одним із атомів Карбону (як правило із тим, на якому буде більша електронна густина) ароматичного кільця. Якщо на стадії π -комплексу позитивний заряд був зосереджений на електрофільному агенті, то на стадії σ -комплексу він переходить на ароматичне ядро, так як новий зв'язок утворюється за рахунок двох електронів з ароматичного «секстету»:



Використовуючи формули Кекуле, можна показати, де саме зосереджується позитивний заряд на ядрі:

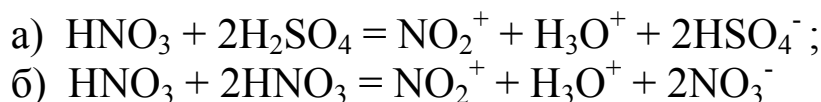


Карбону, з яким електрофіл утворює σ -зв'язок, переходить у стан sp^3 -гібридації. Ароматичність порушується, внаслідок чого σ -комплекс має значний запас внутрішньої енергії і може вважатися перехідним комплексом. Стабілізація його відбувається за рахунок швидкого відщеплення протону і відновлення ароматичного характеру кільця. У більшості реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ряду стадія утворення σ -комплексу є лімітуючою. Таким чином, процес електрофільного заміщення можна зобразити такою схемою:

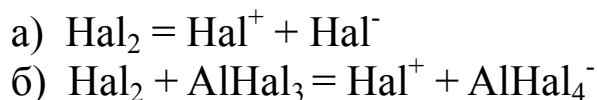


Ця схема є загальною для багатьох реакцій заміщення в ароматичному ряду (алкілування, галогенування, нітрування тощо). У кожному конкретному випадку необхідно лише визначитись з тим, яким чином утворюється електрофільний агент.

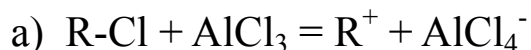
Утворення електрофільного агента (NO_2^+) при нітруванні:



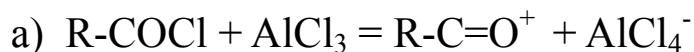
Утворення електрофільного агента (Hal^+) при галогенуванні:



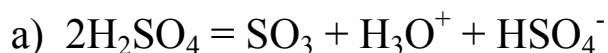
Утворення електрофільного агента (R^+) при алкілуванні:



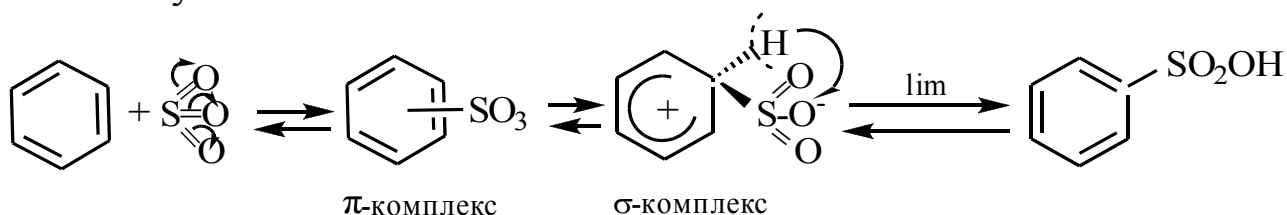
Утворення електрофільного агента (R-C=O^+) при ацилуванні:



Утворення електрофільного агента (SO_3) при сульфуванні:



Реакція сульфування дещо відрізняється від класичних реакцій електрофільного заміщення тим, що сам електрофільний агент, а значить і утворені ним π - і σ -комплекси не мають заряду. Лімітуючою стадією стає стадія відщеплення протону від σ -комплексу:



Це обумовлює те, що реакція сульфування має оборотній характер.

До реакцій електрофільного заміщення відноситься і реакція азосполучення. Роль електрофільного агенту в ній виконує діазоній катіон.

На реакції електрофільного заміщення в ароматичному ряду великий вплив має електронна природа замісників, що знаходяться в ароматичному ряду. Замісники, які за мезомерним механізмом проявляють електронодонорні властивості – полегшують реакції заміщення, а ті, що проявляють електроноакцепторні властивості утруднюють їх.

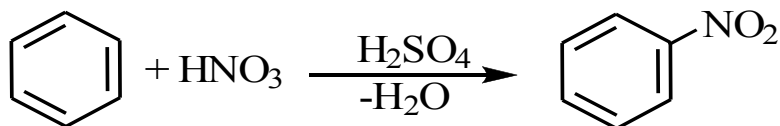
Те, що за мезомерним механізмом вплив замісників в ароматичному ядрі передається в *орто*- і *пара*-положення, пояснює і орієнтуючу дію замісників у реакціях заміщення (Див. стор.85).

Замісники, що проявляють +М-ефект, є *орто*- і *пара*-орієнтантами в реакціях електрофільного заміщення, бо саме в цих положеннях вони підвищують електронну густину на атомах Карбону. Електроноакцепторні замісники (-М) знижують електронну густину в *орто*- і *пара*-положеннях, і тому орієнтують електрофільне заміщення в *мета*-положення, де електронна густина зменшується не так сильно.

Дослід 3. Одержання нітробензену

Реактиви: Бензен; нітратна кислота ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$); сульфатна кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$); Натрій гідроксид (5%-й розчин); Кальція хлорид (безводний).

Обладнання, хімічний посуд: Колба круглодонна (250 мл); колба Вюрца (100 мл); повітряний холодильник; алонж; колба конічна (100 мл); термометр; лійка ділильна; водяна баня; циліндр мірний.



У круглодонну колбу (250 мл) наливають 32,5 мл концентрованої сульфатної кислоти і поступово при струшуванні додають 25 мл концентрованої нітратної кислоти. Нітруючу суміш охолоджують до кімнатної температури. Після цього колбу закривають пробкою з повітряним холодильником і до нітруючої суміші порціями при струшуванні додають 22,5 мл бензену (0,25 моля). Якщо при додаванні бензену температура підніметься вище 50°C , колбу охолоджують зовні проточною водою.

Після додавання всієї кількості бензену реакційну суміш нагрівають на водяній бані 30 хвилин при 60°C (перегрівання може сприяти утворенню динітробензену). Після закінчення реакції реакційну суміш виливають у ділильну лійку, відокремлюють нижній шар (кислотний) від верхнього, що містить нітробензен. Шар нітробензену струшують у ділильній лійці з водою (~ 20 мл), потім з такою ж кількістю розведеного розчину Натрій гідроксиду (5%), потім знову з водою. Нітробензен опиняється у нижньому шарі. Його відокремлюють на ділильній лійці, додають Кальцій хлорид безводний і витримують до того часу, поки нітробензен не стане прозорим. Після сушки нітробензен переганяють із колби Вюрца, застосовуючи повітряний холодильник. Збирають фракцію з т.кип. $207\text{-}211^\circ\text{C}$. Визначають вихід і показник заломлення продукту реакції. Орієнтовний вихід $\sim 80\%$.

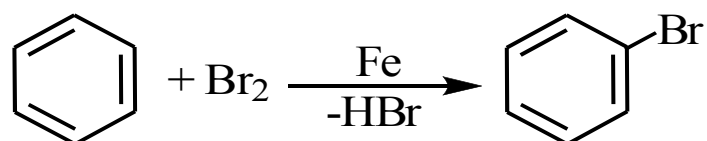
/ Нітробензен – рідина ледь жовтуватого кольору з запахом міндаля. Не розчинний у воді. Т.кип. $210,9^\circ\text{C}$; $\rho = 1,2034 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20} = 1,5530$ /

Примітки: Не слід переганяти нітробензен досуха щоб запобігти вибуху при розкладі динітробензену – можливого побічного продукту нітрування бензену.

Дослід 4. Одержання бромобензену

Реактиви: Бензен; бром; залізні ошкрки; Натрій гідроксид (10%-й розчин); Кальцій хлорид (безводний).

Обладнання, хімічний посуд: прилад для синтезу бромобензену; ділильна лійка; прилад для перегонки з водяною парою; водяна баня; прилад для перегонки бромобензену.



Першу частину роботи – бромовання бензену проводять у витяжній шафі!

Синтез бромобензену проводять у приладі, показаному на рис.1.

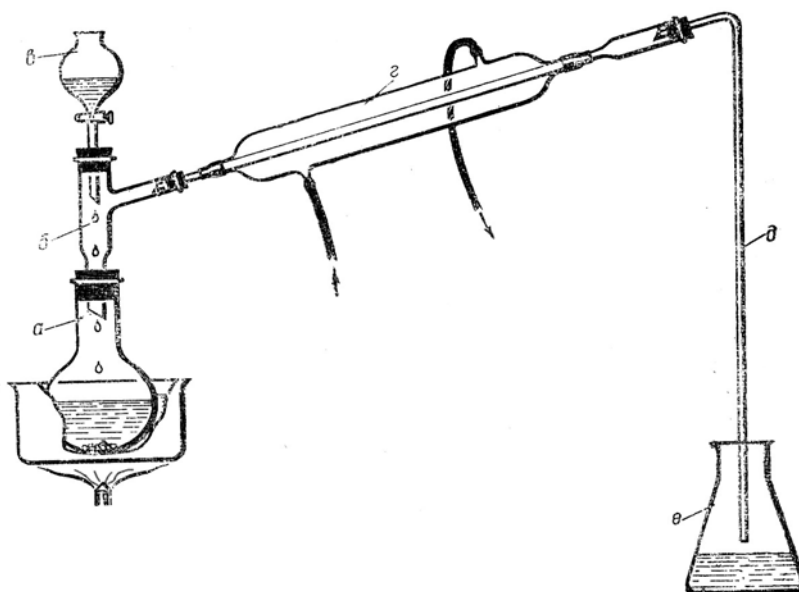


Рис.1. Прилад для синтезу бромобензену

а.- круглодонна колба; б.- дворогий форштос; в.- крапельна лійка; г.- водяний зворотний холодильник; д.- газовідвідна трубка; е.- колба-приймач з водою.

У круглодонну колбу (а) вміщують 1 г залізних ошурок і приливають 45 мл (0,5 моля) бензену. Колбу за допомогою дворогого форштоса з'єднують з крапельною лійкою (в) і зворотним водяним

холодильником (г). Кінець газовідвідної трубки (д) опускають в конічну колбу (е) з водою так, щоб він не доходив до поверхні води на 0,5 см. Ця трубка відводить газоподібний HBr , який розчиняється у воді.

З крапельної лійки, в яку налито 26,5 мл (0,5 моля) бромоводню, спочатку приливають у реакційну колбу приблизно 1 мл бромоводню і чекають, поки почнеться реакція, про що свідчить поява дрібних бульбашок бромоводню на поверхні рідини. Коли починається виділятися бромоводень, додають повільно, краплями решту бромоводню, стежачи за тим, щоб реакція проходила не дуже бурхливо. Швидке додавання бромоводню призводить до підвищення температури, що сприяє утворенню дибромобензену.

Під кінець реакції колбу деякий час підігрівають на водяній бані, поки весь бром не прореагує (зникнення пари бромоводню в колбі).

Далі в реакційну колбу, яку відокремлюють від приладу, доливають приблизно 100 мл води, збовтують і обережно переливають у ділительну лійку, стежачи за тим, щоб туди не попали залізні ошурки. Після енергійного збовтування відділяють нижній шар (продукт синтезу). Добутий продукт промивають у ділительній лійці розбавленим розчином Натрій гідроксиду і ще раз водою.

Добуту суміш переганяють з водяною парою, користуючись приладом, зображеним на рис.4.3. Як тільки в холодильнику з'являються кристали *n*-дибромобензену, змінюють приймач і відганяють *n*-дибромобензен.

Бромобензен відокремлюють від верхнього шару води за допомогою ділительної лійки і зливають у суху маленьку конічну колбу, сушать Кальцій хлоридом (безводним). Сухий бромобензен перегоняють з колби Вюрца з повітряним холодильником. Збирати фракцію, що має т.кип. 140-170⁰С. Кубовий залишок, що містить *n*-дибромобензен, виливають в фарфорову чашку і після охолодження приєднують до *n*-дибромобензену, добутого при перегонці з водяною парою.

Основну фракцію з т.кип. 140-170⁰С піддають повторній перегонці, збираючи фракцію з т.кип. 152-158⁰С. Визначають вихід і позник заломлення одержаного бромобензену. Орієнтовний вихід ~50%.

Другий продукт реакції – *n*-дибромобензен сушать

фільтровальним папером і перекристалізують з невеликої кількості спирту. Якщо продукт має забарвлення, при кристалізації до розчину додають активоване вугілля і гарячим фільтрують. *n*-Дибромобензен випадає у вигляді безбарвних кристалів. Визначають вихід продукту і температуру плавлення. Орієнтовний вихід ~3-5%.

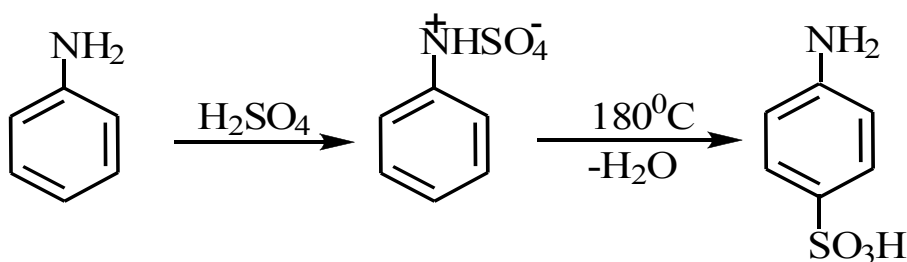
/ *Бромобензен* – важка безбарвна рідина. У воді не розчиняється. Т.кип. 156,2⁰С; ρ = 1,49 г/см³; n²⁰_D = 1,5601. *p*-Дибромобензен – кристалічна речовина, не розчинна у воді, добре розчинна в органічних розчинниках. Т.пл. 86,9⁰С /

Примітки: Якщо при додаванні бромоводню до бензену реакція довго не починається, колбу слід підігріти теплою водяною банею. Якщо ж реакція піде занадто бурхливо – колбу охолоджують водяною банею з холодною водою.

Дослід 5. Одержання сульфанілової кислоти

Реактиви: Анілін; сульфатна кислота (конц.); Натрія гідроксид; хлоридна кислота (конц.); активоване вугілля.

Обладнання, хімічний посуд: фарфорова чашка; хімічний стакан (250 мл); колба конічна (250 мл); термометр (до 250⁰С); лійка; скляні палички; пісочна баня; активоване вугілля; фільтрувальний папір.



Роботу проводять у витяжній шафі!

У фарфоровій чашці невеликими порціями змішують і ретельно розтирають 9 мл аніліну з 5,5 мл концентрованої сульфатної кислоти. Одержану сіль нагрівають на пісочній бані при 185⁰С (термометр у бані!) протягом 1,5-2 години. Тверда маса набуває сіро-фіолетового забарвлення. Проба її при розчиненні у розчині лугу не повинна виділяти анілін у вигляді крапель.

Ще гарячу сульфанілову кислоту подрібнюють і поміщають у розчин 4 г Натрію гідроксиду в 36 мл води. Суміш кип'ятять 5

хвилин з активованим вугіллям, фільтрують і фільтрат підкислюють хлоридною кислотою до $\text{pH}=3$. Кристали, що випали при охолодженні розчину відфільтровують і перекристалізують з води. Продукт сушать між листками фільтрувального паперу. Орієнтовний вихід $\sim 65\text{-}70\%$.

/ Сульфанілова кислота (*n*-амінобензенсульфо кислота) – кристалічна речовина без кольору, або світло-сірого кольору. Важко розчинна у холодній воді та більшості органічних розчинників. Кристалізується при температурі $0\text{-}21^{\circ}\text{C}$ з двома молекулами води. Кристали дигідрату вивітрюються на повітрі. Т.пл. 286°C (з розкладом) /

Примітки: При нагріванні солі спочатку утворюється сульфамінова кислота, яка при нагріванні ізомеризується у сульфанілову.

7.3. Реакції окиснення і відновлення органічних сполук

Окисненням називається хімічна реакція, яка полягає у тому, що в наслідок втрати електронів збільшується електропозитивність речовини, що окиснюється. Наприклад, етанол, який має загальну кількість валентних електронів 16, при окисненні утворює етаналь з числом валентних електронів 14. Процес окиснення є протилежним процесу відновлення, під час якого відбувається приєднання електронів до речовини, що відновлюється і тим самим зменшується її електропозитивність. Дуже часто реакції окиснення органічних сполук розглядають, як процес введення до молекули атомів Оксигену, або відщеплення атомів Гідрогену.

Окиснення ведеться за допомогою реагентів (окиснювачів), дія яких полягає у відніманні електронів у речовини, що окиснюється. Мірою активності окиснювача є його електрохімічний потенціал. Дія окиснювача на органічні сполуки залежить від його природи, від природи речовини, що окиснюється, а також умов проведення реакції.

Відновлення органічних сполук розглядають, як процес приєднання до них атомів Гідрогену, або заміну ними більш електронегативних елементів.

Для відновлення органічних сполук застосовують різні відновники. Не існує реагентів, які б відновлювали тільки один клас сполук. Кожний відновник може застосовуватися для відновлення різних сполук, і, навпаки, кожен сполуку можна відновити декількома

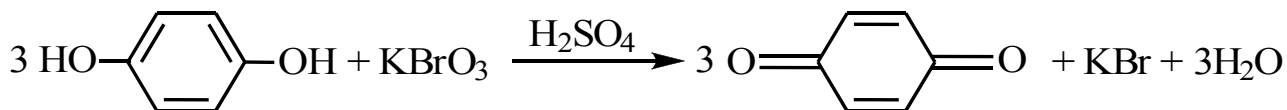
різними відновниками.

Однак, для кожного класу сполук існують один, або декілька найбільш зручних методів окиснення і відновлення, які визначаються емпіричним шляхом.

Дослід 6. Одержання *n*-бензохінону (з гідрохінону)

Реактиви: Гідрохінон; Калій бромнуватоокислий (крист.); сульфатна кислота (5 н).

Обладнання, хімічний посуд: колба конічна (250 мл) водяна баня; термометр (до 100⁰С); скляна паличка; фільтрувальний папір; лід.



У колбу (250 мл) вносять 100 мл води, 5,5 г Калію бромнуватоокислого і 5 мл 5н розчину сульфатної кислоти (виконує роль каталізатора), перемішують, додають 10 г гідрохінону і, помістивши у реакційну суміш термометр, нагрівають на водяній бані до 60⁰С. Тверді речовини розчиняються і відразу ж починається реакція з утворенням проміжної сполуки – майже чорного кристалічного хінгідрону. Без дальшого підігрівання температура підвищується до 75⁰С. Через 10-15 хвилин окиснення закінчується, при цьому чорний колір реакційної маси змінюється на яскраво-жовтий (колір хінону).

Реакційну суміш нагрівають до 80⁰С до повного розчинення хінону, потім охолоджують до 0⁰С (на бані з льодяною водою). Хінон, що випав в осад, відфільтровують на лійці Бюхнера, промивають невеликою кількістю льодяної води і короткий час сушать на повітрі. Визначають температуру плавлення. Орієнтовний вихід ~100%.

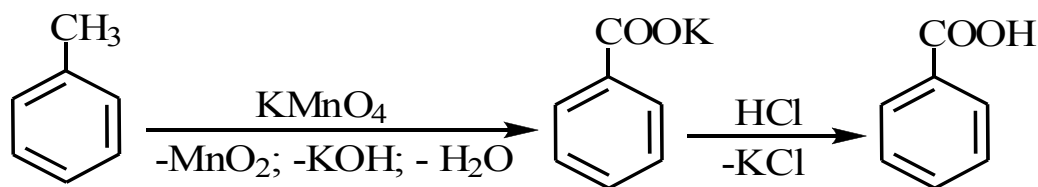
/n-Бензохінон – золотисто-жовті кристали, які погано розчиняються в холодній воді, і добре – в гарячій. Добре розчиняється в органічних розчинниках. Переганяється з водяною парою. При нагріванні сублимується. Т.пл. 115,7⁰С; ρ = 1,318 г/см³ /

Примітки: Пара хінону має специфічний (ідкий) запах і спричиняє сльозотечу. Через велику леткість хінон не можна довго зберігати на повітрі.

Дослід 7. Одержання бензойної кислоти з толуену

Реактиви: Толуен; Калій перманганат; хлоридна кислота (конц.);

Обладнання, хімічний посуд: двогорла колба (500 мл); зворотний холодильник водяний; механічна мішалка; колба конічна (500 мл); скляні палички; фільтрувальний папір.



у

тригорлій колбі (500 мл) із зворотним холодильником і мішалкою (рис.2) нагрівають (на водяній бані) до 95°C суміш 5,5 мл (0,05 моля) толуену і 300 мл води. При доброму перемішуванні до суміші частинами протягом 1 години додають через зворотний холодильник 16 г розтертого Калій перманганату. Реакційну суміш

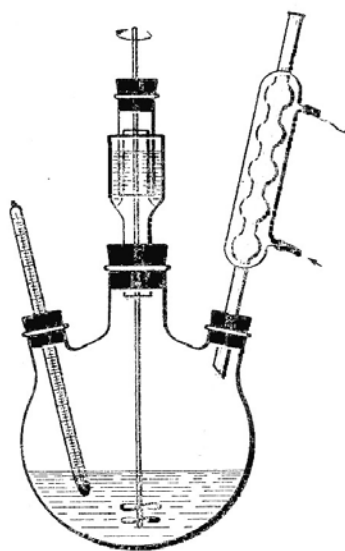


Рис.2. Прилад для одержання бензойної кислоти

при постійному перемішуванні кип'ятять 4-5 годин (поки не зникне забарвлення перманганату). Гарячий розчин фільтрують від Манган(IV) оксиду, осад промивають два рази невеликою кількістю гарячої води.

До фільтрату додають 5 мл концентрованої хлоридної кислоти і дають йому повільно охолонути.

Бензойну кислоту, що випала в осад, відфільтровують і

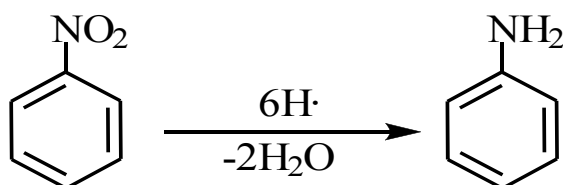
висушують на повітрі, або в сушильній шафі при 80-90⁰С. Обчислюють вихід і визначають температуру плавлення. Орієнтовний вихід ~ 80-85%.

/ Бензойна кислота – безбарвна кристалічна речовина. Погано розчиняється у холодній воді і добре – у гарячій. Т.пл. 121,7⁰С /.

Дослід 8. Одержання аніліну з нітробензену

Реактиви: Нітробензен; Залізні ошурки; Хлоридна кислота (конц.); Натрій гідроксид (крист.); Калій гідроксид (крист.); цинковий пил; Натрій хлорид (техн.); хлороформ.

Обладнання, хімічний посуд: колба круглодонна (500 мл); повітряний холодильник; ділильна лійка (500 мл); баня водяна; прилад для перегонки з водяною парою (рис.4.3.); колба Вюрца (50 мл); прилад для перегонки з повітряним холодильником; мірний циліндр (50 мл).



У круглодонну колбу (500 мл), сполучену зворотним повітряним холодильником, поміщають 18,5 г нітробензену і 30 г залізних ошурків. Через верхній отвір холодильника доливають невеликими порціями (не більш 1-2 мл) концентровану хлоридну кислоту. Суміш дуже розігрівається і починає кипіти. А після введення приблизно 30 мл кислоти решту її можна додавати більшими порціями. Після цього колбу нагрівають на водяній бані протягом 1 години. До ще гарячого розчину обережно додають невеликими порціями розчин 45 г Натрій гідроксиду в 909 мл води і відганяють анілін з водяною парою доти, поки не піде зовсім прозорий дистилят. З дистиляту анілін висолюють Натрій хлоридом, додаючи на кожні 100 мл дистиляту 20-25 г солі. Відокремивши анілін, залишки його з водного розчину екстрагують тричі хлороформом (перший раз – 50 мл, потім – по 30 мл).

Одержані витяжки змішують з аніліном і сушать над CaCl₂ (безводним), потім розчин аніліну декантують, відганяють розчинник. Замінивши водяний холодильник на повітряний переганяють анілін,

добавив до нього 0,1-0,2 г цинкового пилю, щоб запобігти окисненню аніліну. Збирають фракцію з т.кип. 182-185⁰С. Обраховують вихід продукту і визначають показник заломлення. Орієнтовний вихід ~ 50%.

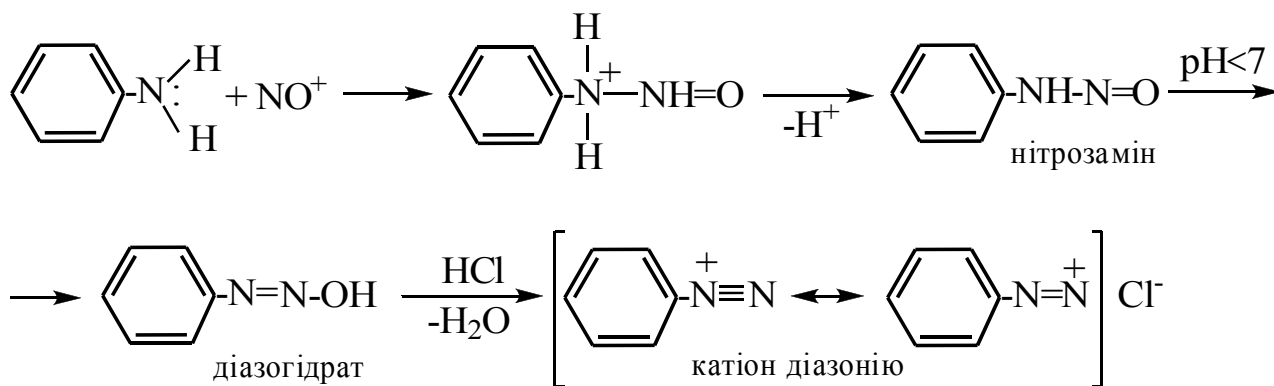
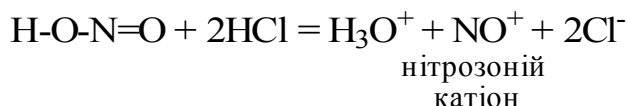
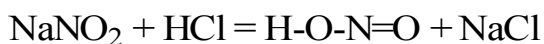
/ Чистий анілін – безбарвна рідина з своєрідним запахом, яка швидко буріє внаслідок окиснення киснем повітря. Погано розчиняється у воді (~3,5 г аніліну в 100 мл води), добре – в органічних розчинниках. Т.кип. 184,4⁰С; ρ = 1,022 г/см³; n²⁰_D = 1,5863 /.

Примітки: При використанні галогенопохідних вуглеводнів в якості розчинника при екстракції аніліну, не можна як осушувач використовувати луги!

7.4. Одержання діазосполук та їх перетворення

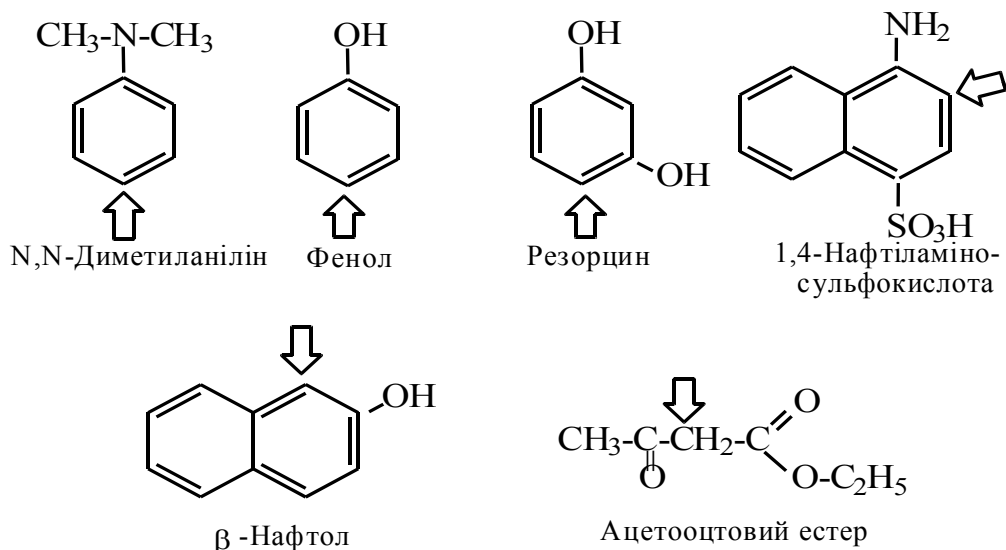
Діазосполуками називають речовина, що містять характерне угруповання з двох атомів Нітрогену, яке має позитивний заряд і зв'язане лише з одним вуглеводневим радикалом. В ароматичних діазосполуках, які мають загальну формулу ArN₂⁺X⁻, X – це залишок сильної мінеральної кислоти (Cl⁻, Br⁻, HSO₄⁻ тощо).

Утворення діазосполук відбувається за схемою:



Механізм реакції:

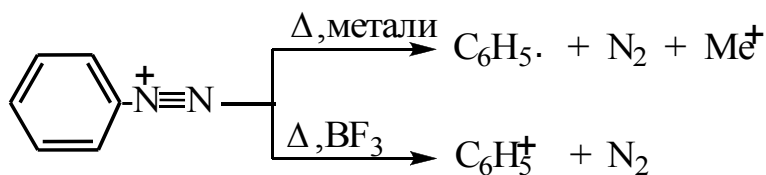
Діазоній-катион є дуже реакційно здатною сполукою. Він може бути використаний, як електрофільний агент в реакціях заміщення (S_E), якщо в якості молекул-субстрату використовуються сполуки ароматичного ряду з електронодонорними замісниками, або сполуки аліфатичного ряду з рухливими атомами Гідрогену (стрілками показано місце заміщення протону на діазоній-катион):



Т
акі
реакції
віднося
ться до
реакцій
діазосп
олук
без
виділе
ння

азоту. У результаті таких реакцій одержують, як правило, азосполуки. Ароматичні азосполуки часто є якісними барвниками (азобарвники).

У певних умовах діазогрупа може бути замінена на інші замісники. При цьому розклад солей діазонію може відбуватися за двома напрямками:



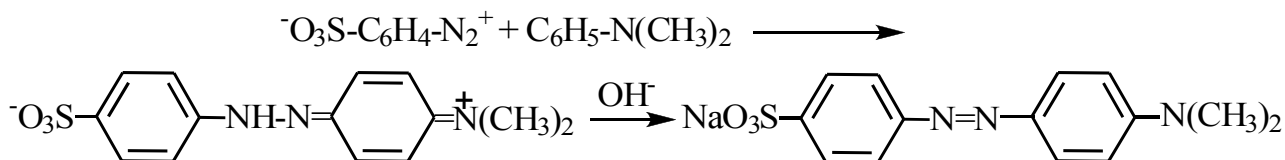
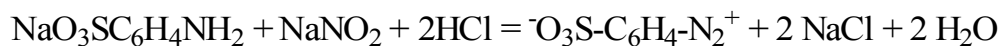
Реакції такого типу відносять до реакцій діазосполук з виділенням азоту. У результаті таких реакцій діазогрупу можна замінити на Гідроген, атоми галогену, гідроксигрупу, алкоксигрупу, ціаногрупу, роданогрупу, нітрогрупу, метали тощо.

Завдяки своїй реакційній здатності діазосполуки дуже широко використовуються в органічному синтезові.

Дослід 9. Одержання геліонтину (метилоранжу)

Реактиви: N,N-Диметиланілін; сульфанілова кислота; Натрій нітрит; хлоридна кислота (1н); хлоридна кислота (2н); Натрій гідроксид (2н).

Обладнання, хімічний посуд: хімічні стакани; скляні палички; водяна баня; технохімічні терези з різноважками; фільтрувальний папір.



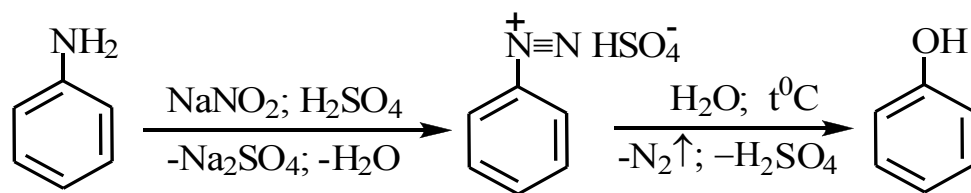
У хімічному стакані (50 мл) розчиняють 2 г N,N-диметиланіліну в 20 мл 1н хлоридної кислоти (розчин азоскладової). У другому стакані (100 мл) розчиняють 2 г сульфанілової кислоти в 5 мл 2н розчину Натрій гідроксиду, додають розчин 0,8 г Натрій нітриту в 10 мл води. Одержаний розчин охолоджують льодом і невеликими порціями приливають до нього 5 мл 2н розчину хлоридної кислоти (розчин діазоскладової).

До розчину діазоскладової приливають розчин азоскладової і потім додають 2н розчин Натрій гідроксиду до явно лужного середовища. Суміш нагрівають на водяній бані до повного розчинення твердих речовин і дають йому повільно охолотитися. Натрієва сіль барвника випадає у вигляді оранжево-жовтих листочків. Барвник відфільтровують і перекристалізують з невеликої кількості води. Орієнтовний вихід ~95-100%.

Дослід 10. Одержання *p*-нітроанілінового червоного

Реактиви: *p*-Нітроанілін; хлоридна кислота (20%); Натрій нітрит; Натрій гідроксид (30%); β-нафтол; Натрій ацетат; Натрій хлорид.

Обладнання, хімічний посуд: хімічні стакани; скляні палички; технохімічні терези з різноважками; йодкрохмальний папір; фільтрувальний папір.



У хімічний стакан з 100 мл води поступово, перемішуючи, додають 20 мл концентрованої сульфатної кислоти. До ще гарячого розчину сульфатної кислоти, енергійно перемішуючи, в декілька прийомів додають 18,6 г аніліну. Якщо спостерігається утворення осаду, розчин нагрівають, поки він не стане прозорим, охолоджують до кімнатної температури і додають у стакан при енергійному перемішуванні 140 г подрібненого льоду. При цьому утворюється осад сірчаноокислої солі аніліну. Стакан вміщують у водяну баню з льодом і далі весь процес ведуть при охолодженні.

Коли температура розчину буде близько 0°C , до нього при перемішуванні додають невеликими порціями охолоджений розчин 14,5 г Натрій нітриту в 60 мл води, контролюючи процес за допомогою йодкрохмального папірця. Якщо реакція на вільну нітритну кислоту буде негативною (папірець не набуває синього кольору) додають ще розчину Натрій нітриту. Не допускати підвищення температури вище $+5^{\circ}\text{C}$! У разі потреби до суміші додають кусочки льоду. Утворюється жовто-оранжевий розчин сірчаноокислого фенілдіазонію.

Одержаний розчин, періодично перемішуючи, нагрівають в круглодонній колбі (500 мл) на водяній бані при $40\text{-}50^{\circ}\text{C}$ до повного закінчення виділення азоту. Добутий розчин фенолу з тієї ж колби піддають перегонці з водяною парою. Коли кілька взятих крапель дистиляту при додаванні бромної води не даватимуть помутніння, перегонку припиняють.

Дистилят добре насичують Натрій хлоридом (~ 25 г солі на 100 мл дистиляту) і 3-4 рази екстрагують фенол хлороформом (порціями по 40-50 мл). Об'єднані витяжки фенолу сушать безводним Натрій сульфатом.

Хлороформ відганяють з колби Вюрца, після цього водяний холодильник замінюють на повітряний і переганяють фенол.

Збирають фракцію, що відганяється при температурі 180-183⁰С. При охолодженні водою з льодом або потиранні скляною паличкою по стінках приймача фенол кристалізується. Орієнтовний вихід ~60%.

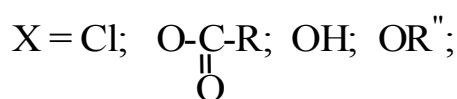
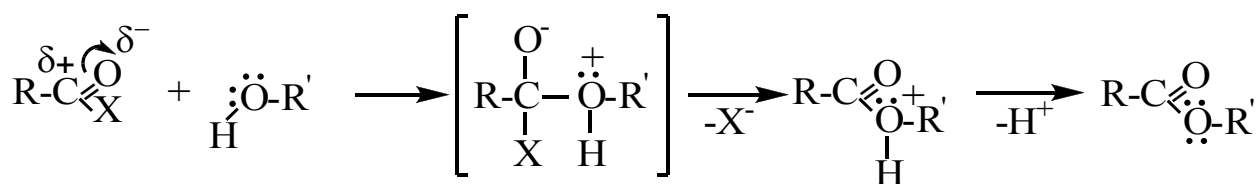
/ Фенол – безбарвна кристалічна речовина з специфічним запахом. Помірно розчинна у воді і добре – в органічних розчинниках. Т.пл 42-43⁰С; т.кип. 181,4⁰С; ρ = 1,300 г/см³. При зберіганні фенол внаслідок окиснення киснем повітря набуває рожевого забарвлення. При попаданні на шкіру фенол викликає опіки! /

7.5. Реакції ацилування

Реакцією ацилування називається введення кислотного залишку (ацилу) замість атому Гідрогену в гідроксильну, або аміногрупу.

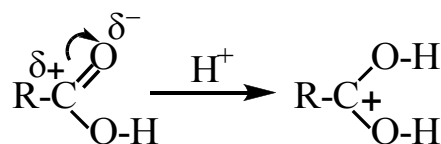
До ацилування вдаються або з метою добування ацильних похідних, які мають самостійне практичне значення (одержання естерів, які застосовуються в парфумерії, в якості медичних препаратів, в харчовій промисловості, як розчинники в інших галузях промисловості), або з метою захисту гідроксильних і аміногруп від дії електрофільних і нуклеофільних агентів під час реакцій, які відбуваються з участю інших функціональних груп молекули. Як правило, після проведення головної реакції захисні ацильні групи видаляють методом гідролізу. Так, наприклад при нітруванні аніліну необхідно захистити аміногрупу від дії нітроній катіону, щоб запобігти утворенню вибухонебезпечного нітроаміну, і захистити аміногрупу від окиснювальної дії нітратної кислоти.

При ацилуванні гідроксильної групи спиртів і фенолів утворюються відповідні складні ефіри (естери):



Ацилювання хлорангідридами і ангідридами кислот проходить до кінця. У той же час, реакція гідроксисполук з самими кислотами (реакція *естерифікації*) є оборотним процесом. При еквімолекулярних кількостях вихідних речовин – спирту і кислоти – через деякий час після початку реакції встановлюється стан рухомої рівноваги. Щоб збільшити вихід естеру вдаються до різних методів, суть яких полягає у розділенні продуктів реакції: естеру і води.

Реакція естерифікації каталізується йонами Гідрогену. Як каталізатор найчастіше використовують сульфатну кислоту або сухий хлороводень. Каталізуюча дія протону полягає у збільшенні величини позитивного заряду на атомі Карбону карбоксильної групи кислоти (підвищенні електрофільності реакційного центру):

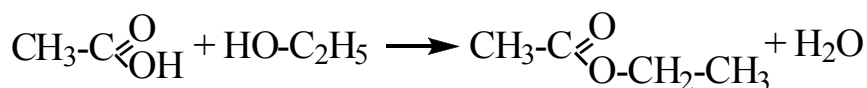


Ацилювання амінів галогенангідридами і ангідридами кислот – процес практично необоротний (вихід майже кількісний) і для його здійснення беруть еквімолекулярні кількості речовин. Реакція ацилювання амінів карбоновими кислотами, подібно до реакції естерифікації, до кінця не проходить. Ось чому для якнайбільшого виходу аніліду треба брати надлишок кислоти, або відганяти воду, що утворюється під час реакції.

Дослід 12. Одержання оцтовоетилового естеру

Реактиви: Етиловий спирт (ректифікат); оцтова кислота (льодяна); сульфатна кислота (конц.); Натрій карбонат (насич.розч.); Кальцій хлорид (50%-й розчин); Натрій сульфат (безводний).

Обладнання, хімічний посуд: Прилад для синтезу (Рис.3.); піскова баня; водяна баня; ділильна лійка (150 мл); колба конічна (100 мл); колба Вюрца (50 мл).



У колбу Вюрца місткістю 100 мл (Рис.3.) наливають 15 мл етилового спирту, а потім обережно, перемішуючи і охолоджуючи колбу зовні, додають 15 мл концентрованої сульфатної кислоти. Колбу закривають пробкою, в яку вставлено крапельну лійку і термометр. Кулька термометру повинна бути занурена в рідину. Колбу сполучають з холодильником Лібіха. Суміш нагрівають на пісковій бані до температури 110-120⁰С. У нагріту рідину з крапельної лійки повільно додають суміш 30 мл етилового спирту і 30 мл льодяної оцтової кислоти з такою швидкістю, щоб кількість суміші, яку додають, приблизно дорівнювала кількості оцтовоетилового естеру, що відганяється у приймач.

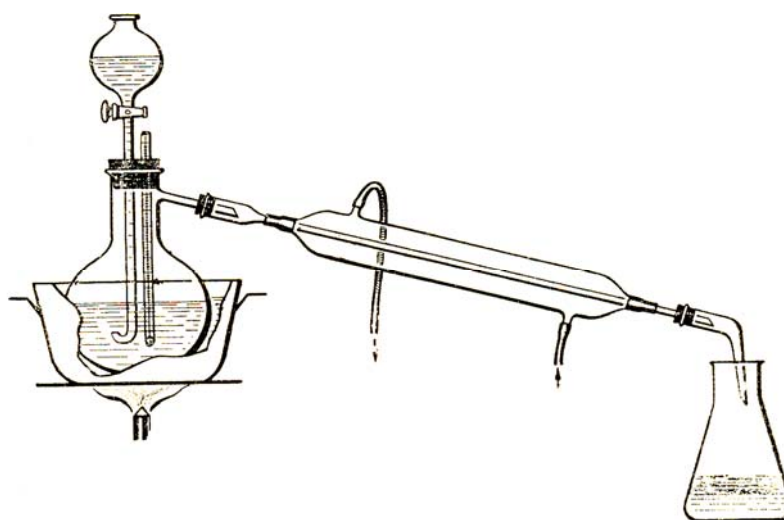


Рис.3. Прилад для синтезу оцтовоетилового естеру.

Після закінчення реакції дистилят переливають у ділильну лійку і додають (*Обережно! Рідина піниться!*) однаковий об'єм насиченого розчину Натрій карбонату. Суміш енергійно збовтують і після відстоювання визначають реакцію верхнього шару індикаторним папірцем. Реакція не повинна бути кислою. Якщо реакція кисла, додають ще розчину Натрій карбонату до повної нейтралізації кислоти. Шар естеру відокремлюють і збовтують з 15 мл 50%-го розчину Кальцій хлориду (для видалення із добутого оцтовоетилового естеру залишків етилового спирту).

Естер відокремлюють і сушать безводним Натрій сульфатом (приблизно 10 г). Висушений оцтовоетиловий естер переганяють з невеликої колби Вюрца, сполученої з довгим холодильником Лібіха.

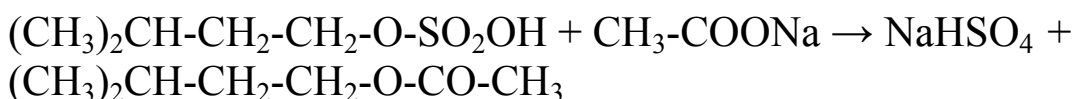
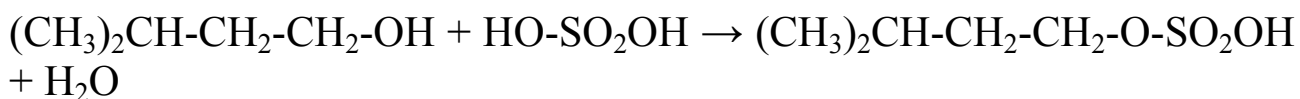
Збирають фракцію з т.кип. 77-78⁰С. Обчислюють вихід продукта і визначають показник заломлення. Орієнтовний вихід ~70%.

/ *Оцтовоетиловий естер* – безбарвна рідина з приємним специфічним запахом. У воді розчиняється погано (8,5 г на 100 г води), з органічними розчинниками змішується у будь яких співвідношеннях. Т.кип. 77,1⁰С; $\rho = 0,901 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20} = 1,3728$ /.

Дослід 13. Одержання оцтовоїзоамілового естеру

Реактиви: Ізоаміловий спирт; Натрій оцтовокислий (безводний); сульфатна кислота (конц.); Натрій карбонат (10%); Кальцій хлорид (безводний).

Обладнання, хімічний посуд: Колба Вюрца (250 мл); колба Вюрца (50 мл); крапельна лійка (100 мл); хімічний стакан (200 мл); термометр (250⁰С); холодильник Лібіха; алонж; ділильна лійка (20 мл); електроплитка; мірний циліндр; фарфорова ступка; фарфорова чашка.



У фарфорову чашку вміщують кристалічний Натрій ацетат і нагрівають над електроплиткою. Спочатку сіль плавиться в кристалізаційній воді, а потім, коли вся вода випариться, затвердіє. При подальшому нагріванні безводний Натрій ацетат знову плавиться. Тоді чашку знімають з плитки і дають трохи охолонути, виймають з чашки тверду, але ще гарячу сіль, розтирають у ступці і зсипають у колбу Вюца, до якої під'єднаний холодильник Лібіха з надітим на нього алонжем.

До 43,3 мл (0,4 моля) ізоамілового спирту обережно при перемішуванні додають 22 мл концентрованої сульфатної кислоти. Добуту ізоамілсульфатну кислоту вміщують у крапельну лійку, що вставлена в гумову пробку. Потім пробкою з лійкою закривають колбу Вюрца і нагрівають колбу на пісковій бані при 150-155⁰С (термометр у бані!) до припинення відгонки дистиляту. Продукт переливають у

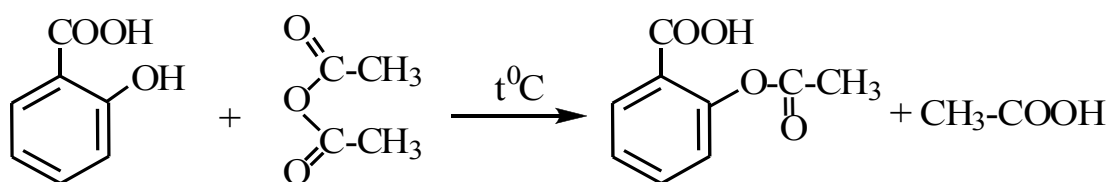
ділительну лійку, зливають нижній водний шар, а верхній шар – суміш оцтовоізоамілового естеру і ізоамілового спирту – промивають розчином Натрій карбонату, потім двічі водою, висушують над безводним CaCl_2 і піддають фракційній перегонці. Збирають фракцію з т.кип. $138-142^\circ\text{C}$. Обчислюють вихід продукту і визначають показник заломлення. Орієнтовний вихід $\sim 60\%$.

/ *Оцтовоізоаміловий естер* – безбарвна рідина з приємним специфічним запахом ("грушева есенція"). У воді майже не розчиняється, з органічними розчинниками змішується у будь яких співвідношеннях. Т.кип. 142°C ; $\rho = 0,8699 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20} = 1,4014$ /.

Дослід 14. Одержання ацетилсаліцилової кислоти (аспірину)

Реактиви: Саліцилова кислота (крист.); оцтовий ангідрид; сульфатна кислота (конц.); оцтова кислота (1:1).

Обладнання, хімічний посуд: колба конічна (50 мл); стакан хімічний (50 мл); термометр (100°C); водяна баня; скляні палички; фільтрувальний папір.



у
коні

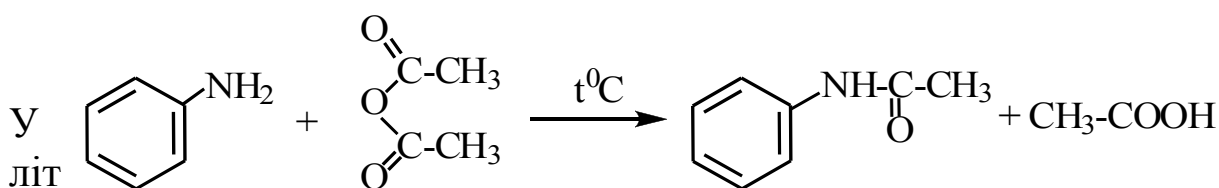
чну колбу (50 мл) вміщують 5 г сухої саліцилової кислоти, 7 мл оцтового ангідриду і 0,2 г концентрованої сульфатної кислоти. Речовини добре перемішують скляною паличкою і нагрівають на водяній бані до 60°C . Витримують при цій температурі 20-25 хвилин, весь час помішуючи. Після цього реакційну суміш охолоджують і переносять у хімічний стакан з 10 мл води і ретельно перемішують. В осад випадає ацетилсаліцилова кислота, яку відфільтровують. Добутий продукт перекристалізують з розведеної (1:1) оцтової кислоти. Обчислюють вихід і визначають температуру плавлення. Орієнтовний вихід $\sim 95-100\%$.

/ Ацетилсаліцилова кислота (аспірин) – речовина, яка кристалізується у вигляді безкольорових голок. Кисла на смак. Т.пл. 135°C . Чистий аспірин не повинен давати забарвлення з FeCl_3 /.

Дослід 15. Одержання ацетаніліду

Реактиви: Анілін; оцтовий ангідрид; хлоридна кислота (конц.); Натрій ацетат (крист.).

Обладнання, хімічний посуд: Хімічний стакан (1 л); термометр (100⁰С); скляні палички; мірний циліндр; фільтрувальний папір.



ий хімічний стакан наливають 500 мл води і 17 мл концентрованої хлоридної кислоти. Інтенсивно перемішуючи, до розчину додають 18,2 мл (0,2 моля) свіжоперегнаного аніліну. Суміш нагрівають до 50⁰С, приливають 24,5 мл (0,25 моля) оцтового ангідриду і перемішують до повного розчинення. Після цього негайно приливають розчин 30,3 г (0,22 моля) Натрій ацетату в 100 мл води, добре перемішують реакційну суміш і охолоджують льодом. Кристали, що виділяються в значній кількості, відфільтровують, промивають на лійці Бюхнера невеликою кількістю холодної води і добре відсмоктують. Продукт сушать на повітрі. Обчислюють вихід і визначають температуру плавлення. Орієнтовний вихід ~75-80%.

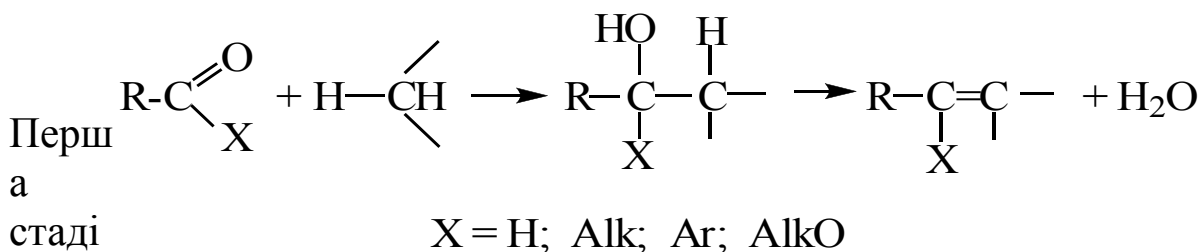
/ *Ацетанілід* (анілід оцтової кислоти) – безбарвна кристалічна речовина. Погано розчинна у холодній і добре – у гарячій воді. Добре розчиняється у спирті. Т.пл. 114,2⁰С /.

7.6. Реакції конденсації

Реакціями конденсації називають реакції, в наслідок яких утворюються речовини з більшою молярною масою, а в якості побічних продуктів утворюються низькомолекулярні неорганічні речовини (вода, амоніак, хлороводень тощо).

Сполуки, що містять карбонільну групу (альдегіди, кетони, ангідриди, хінони, естери тощо), здатні вступати в реакцію

конденсації з речовинами, в яких є рухливі атоми Гідрогену. Реакція відбувається в присутності лугів або органічних основ за такою загальною схемою:



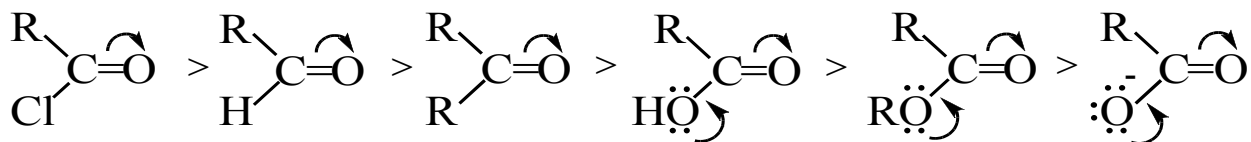
цього процесу звичайно називається альдольною конденсацією, друга – кротоною конденсацією.

Атоми Гідрогену мають підвищену рухливість тоді, коли поряд з метильною, або метиленою групою, до складу яких вони входять, розташовані сильні електроноакцепторні замісники. Особливо велику рухливість проявляють атоми Гідрогену метиленої групи, сполученої з двома електроноакцепторними замісниками

В ароматичному ряду, коли атоми Гідрогену заміщуються в наслідок реакції електрофільного заміщення, підвищена рухливість їх обумовлена дією електронодонорних замісників, які розташовані в *орто*- або *пара*-положеннях.

У карбонільній групі має місце часткова поляризація Карбон-Оксигенового зв'язку у бік атому Оксигена. Поляризація карбонільної групи в значній мірі залежить від природи атома чи групи X, сполучених з нею. Так, якщо X – електронодонорний замісник (R-; RO-; NH₂; RNH-), то він зменшує позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи у порівнянні з сполукою, де X = H. Якщо X – електроноакцепторний замісник (F-; Cl-; CCl₃-), величина позитивного заряду на атомі Карбону карбонільної групи зростає і карбонільна група буде більш активною в реакціях з нуклеофільними агентами.

Різні сполуки, які містять карбонільну групу, за зменшенням їх реакційної здатності можна розмістити у такий ряд:

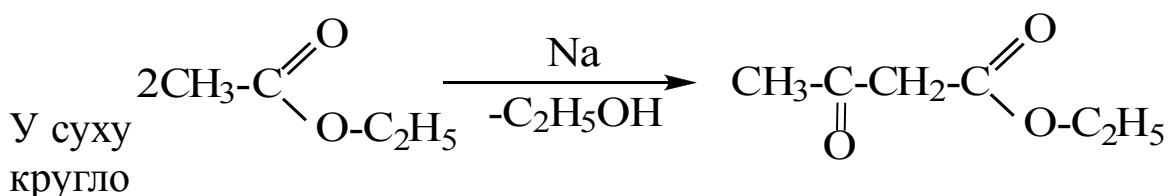


Звідси видно, що найвищу хімічну активність будуть мати галогенангідриди, потім альдегіди (серед яких найбільш активний – формальдегід), потім кетони. Алкокси- і гідроксигрупи, які проявляють +M-ефект суттєво знижують позитивний заряд на атомі Карбону. Особливо сильно знижує його іонізована гідроксигрупа (-O⁻), яка до того ж має і +I-ефект.

Дослід 16. Одержання ацетооцтового естеру

Реактиви: Оцтовоетиловий естер (висушений); натрій (мет.); оцтова кислота (50%); Натрій хлорид (насич.розч.); Натрій гідрокарбонат (насич.розч.); Кальцій хлорид (безводний).

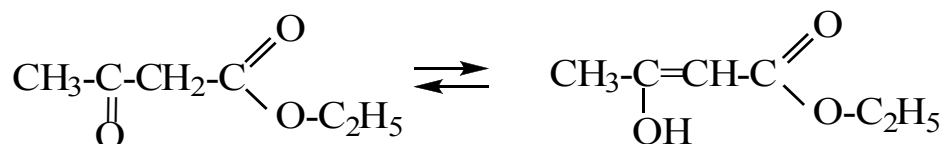
Обладнання, хімічний посуд: Колба круглодонна (200 мл); зворотний водяний холодильник; хлоркальцієва трубка; прилад для перегонки; ділильна лійка; піскова баня; електроплитка; сітка азбестова.



донну колбу (200 мл), сполучену з зворотним холодильником, верхній отвір якого закривають пробкою з хлоркальцієвою трубкою, вміщують 56 мл сухого оцтовоетилового естеру і швидко додають 5 г дрібно нарізаного металічного натрію. На початку реакції водень виділяється дуже повільно, а через деякий час – швидше. Після того, як швидкість реакції дещо уповільниться, колбу нагрівають на пісковій бані, регулюючи температуру так, щоб оцтовоетиловий естер слабо кипів (температура бані не вище 100-110⁰С, термометр у бані). Якщо реакція протікає дуже бурхливо – піскову баню прибирають. Повне розчинення натрію, як правило, закінчується через 2-3 години. Невеликий залишок натрію, який не прореагував, не заважає подальшій роботі.

Добуту реакційну суміш охолоджують і обережно підкисляють 30 мл 50-процентного розчину оцтової кислоти. Після цього додають

насичений розчин Натрій хлориду в кількості, рівній об'єму реакційної суміші (висолування!). Суміш виливають у ділильну лійку і відділяють верхній шар органічної речовини. Цей шар промивають у ділильній лійці невеликою кількістю насиченого розчину Натрій гідрокарбонату і відділяють від водного шару. Суміш ацетооцтового і оцтовоетилового естерів сушать над безводним Кальцій хлоридом, переносять у колбу Вюрца і переганяють з повітряним холодильником, збираючи фракцію з т.кип. 179-182⁰С. Обчислюють вихід і визначають показник заломлення. Орієнтовний вихід ~30-40%. / *Ацетооцтовий естер* (етиловий естер ацетооцтової кислоти) – безбарвна рухлива рідина з фруктовим запахом. Погано розчиняється у воді і добре – в органічних розчинниках. Існує у вигляді суміші двох таутомерних форм – кетонної і енольної:

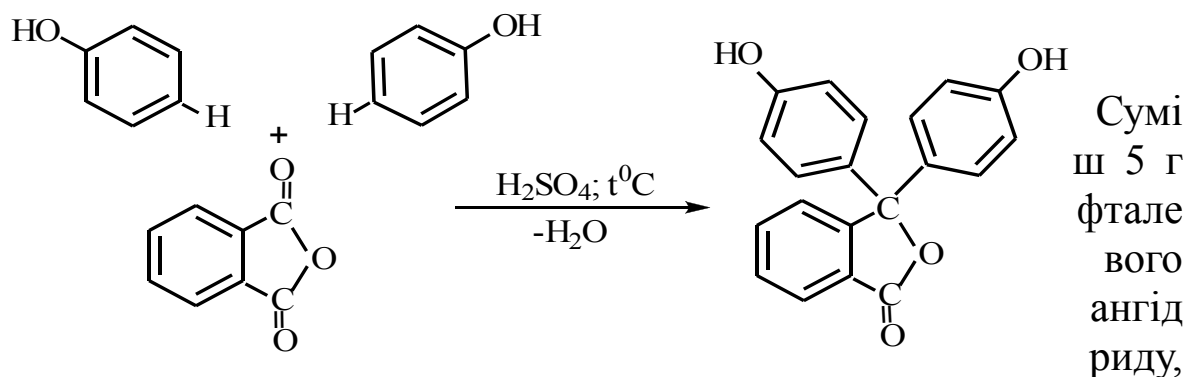


Т.кип. 181⁰С; $\rho = 1,025 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20} = 1,4198$ /.

Дослід 17. Одержання фенолфталеїну

Реактиви: Фталевий ангідрид; фенол; сульфатна кислота (конц.); Натрію гідроксид (5%-й); оцтова кислота; хлоридна кислота; етиловий спирт.

Обладнання, хімічний посуд: велика пробірка (50 мл); хімічний стакан (100 мл); фарфорова чашка; колби конічні (250 мл) - 2 шт.; баня піскова; термометр (250⁰С); скляні палички; активоване вугілля; фільтрувальний папір.



10 г фенолу і 2 мл концентрованої сульфатної кислоти поміщають у велику пробірку і нагрівають на пісковій бані протягом 1,5 години при температурі бані 130-135⁰С (термометр у бані). Пробірка повинна

бути занурена у пісок так, щоб верхній рівень плаву був на рівні піску. Вміст пробірки періодично перемішують скляною паличкою.

Після закінчення реакції гарячу суміш виливають у конічну колбу з 100 мл води і кип'ячать (у *витяжній шафі!*) до припинення запаху фенолу. Розчину дають охолонути, верхній шар води над осадом обережно декантують. Потім продукт промивають декантацією двома порціями холодної води, переносять у хімічний стакан, розчиняють у невеликій кількості теплої 5%-го розчину Натрій гідроксиду і відфільтровують залишки фталевого ангідриду, що не вступив у реакцію.

До темно-червоного фільтрату додають оцтову кислоту до повного осадження фенолфталеїну, після чого додають декілька крапель хлоридної кислоти. Через 1 годину продукт відфільтровують, сушать і перекристалізують з водного спирту з застосуванням активованого вугілля. Орієнтовний вихід ~40%.

/ *Фенолфталеїн* [2,2-біс(*n*-гідроксифеніл)фталід] – безкольорові ромбічні голки з т.пл. 261⁰С. Важко розчинний у воді, добре – в етиловому спирті. Індикатор на лужне середовище, рН переходу забарвлення = 8,2-10 /.



1. Густина розчинів мінеральних кислот

Густина розчину ρ_4^{15}	Масова доля, %			Густина розчину ρ_4^{15}	Масова доля, %		Густина розчину ρ_4^{15}	Масова доля, % H ₂ SO ₄
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HNO ₃	H ₂ SO ₄		
1,00	0,16	0,10	0,09	1,30	47,49	39,19	1,60	68,51
1,01	2,14	1,90	1,57	1,31	49,07	40,35	1,61	68,43
1,02	4,13	3,70	3,03	1,32	50,71	41,50	1,62	70,32
1,03	6,15	5,50	4,49	1,33	52,37	42,66	1,63	71,16
1,04	9,16	7,26	5,96	1,34	54,07	43,74	1,64	71,99
1,05	10,17	9,99	7,37	1,35	55,79	44,82	1,65	72,82
1,06	12,18	10,68	8,77	1,36	57,57	45,88	1,66	73,64
1,07	14,17	12,33	10,19	1,37	59,39	45,94	1,67	74,51
1,08	16,15	13,95	11,60	1,38	61,27	48,03	1,68	75,42
1,09	18,11	15,53	12,99	1,39	63,23	49,06	1,69	76,30
1,10	20,01	17,11	14,35	1,40	65,30	50,11	1,70	77,17
1,11	21,92	18,67	15,71	1,41	67,50	51,15	1,71	78,04
1,12	23,82	20,23	17,01	1,42	69,80	52,15	1,72	78,92
1,13	25,75	21,77	18,31	1,43	72,17	53,11	1,73	79,80
1,14	27,66	23,31	19,61	1,44	74,68	54,07	1,74	80,68
1,15	29,57	24,84	20,91	1,45	77,29	55,03	1,75	81,52
1,16	31,52	26,36	22,19	1,46	79,98	55,97	1,76	82,44
1,17	33,46	27,80	23,47	1,47	82,90	56,90	1,77	83,51
1,18	35,39	29,38	24,76	1,48	86,05	57,83	1,78	84,50
1,19	37,22	30,88	26,04	1,49	89,60	58,74	1,79	85,70
1,20	39,11	32,36	27,32	1,50	94,09	59,70	1,80	86,92
1,21		33,82	28,58	1,51	98,10	60,65	1,81	88,30
1,22		35,28	29,84	1,52	99,67	61,59	1,82	90,05
1,23		36,78	31,11	1,53		62,53	1,83	92,10
1,24		38,29	32,28	1,54		63,43	1,84	95,60
1,25		39,82	33,43	1,55		64,26	1,842	97,70
1,26		41,34	34,57	1,56		65,08		
1,27		42,87	35,71	1,57		66,09		
1,28		44,41	36,87	1,58		66,71		

2. Густина розчинів гідроксиду натрію (при 15⁰С)

Густина, г/см ³	Вміст NaOH		Густина, г/см ³	Вміст NaOH	
	%	г/л		%	г/л
1,01	0,85	8,7	1,28	25,03	320,6
1,02	1,70	17,3	1,29	25,95	335,0
1,03	2,57	26,4	1,30	26,83	349,0
1,04	3,46	36,1	1,31	27,48	364,7
1,05	4,35	45,5	1,32	28,83	380,6
1,06	5,23	56,0	1,33	29,80	397,0
1,07	6,10	65,0	1,34	30,78	413,0
1,08	6,95	75,5	1,35	31,79	429,3
1,09	7,88	86,0	1,36	32,75	446,0
1,10	8,78	96,0	1,37	33,73	462,1
1,11	9,65	108,5	1,38	34,70	479,2
1,12	10,58	119,2	1,39	35,70	495,6
1,13	11,50	130,0	1,40	36,68	512,6
1,14	12,40	142,0	1,41	37,65	530,9
1,15	13,20	153,5	1,42	38,68	549,4
1,16	14,20	165,2	1,43	39,69	567,2
1,17	15,10	176,3	1,44	40,71	584,7
1,18	16,00	188,8	1,45	41,76	604,8
1,19	16,91	202,2	1,46	42,77	623,8
1,20	17,81	218,7	1,47	43,81	644,0
1,21	18,71	226,4	1,48	44,86	664,5
1,22	19,65	239,7	1,49	45,87	684,0
1,23	20,54	252,6	1,50	46,92	704,0
1,24	21,23	265,7	1,51	47,96	724,5
1,25	22,34	279,5	1,52	49,02	745,4
1,26	23,22	292,8	1,53	50,10	766,5
1,27	24,16	306,5			

3. Осушувачі та їх застосування

Осушувач	Можна сушити	Не можна сушит
Фосфор (V) оксид	Нейтральні і кислі гази, вуглеводні та їх галогенпохідні, розчини кислот	Основи, спирти, етери, хлороводень, фтороводень
Сульфатна кислота	Нейтральні і кислі гази	Ненасичені вуглеводні, спирти, кетони, основи
Калію гідроксид, Натрію гідроксид	Амоніак, аміни, етери, вуглеводні	Альдегіди, кетони
Калію карбонат	Аміни, кетони	Речовини з кислими властивостями
Металевий натрій	Вуглеводні, третинні аміни, етери	Хлоропохідні вуглеводнів (можливий вибух!), спирти, кислоти
Кальцій хлорид	Вуглеводні, етери, нейтральні гази, галогенпохідні вуглеводнів, нітросполуки	Спирти, амоніак, альдегіди, кетони
Магній сульфат, Натрій сульфат	Вуглеводні та їх галогенпохідні, кетони, альдегіди, кислоти, естери, етери	Спирти, амоніак,

4. Кислотні властивості ряду сполук

Сполука	Формула	Константа іонізації K_i	Концентрація іонів H^+ в 0,1 М водному розчині	
			Абсолютна, моль/л	Відносна до CH_3COOH
Вода	H-O-H	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-7}$	0,00007
Фенол	C_6H_5-OH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	0,003
Мурашина кислота	H-COOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$4,25 \cdot 10^{-3}$	3,2
Оцтова кислота	CH_3-COOH	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	1,0
Хлороцтова кислота	$CH_2Cl-COOH$	$155 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	9,4
Щавлева кислота	$HOOC-COOH (K_1)$	$5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	50,0
Янтарна кислота	$HOOC(CH_2)_2COOH$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	2,0
Молочна кислота	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	2,8
Фосфорна кислота	$H_3PO_4 (K_1)$	$8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	21,0
Хлоридна кислота	HCl	-	$1 \cdot 10^{-1}$	

5. Вплив орієнтації на виходи продуктів при мононітруванні

Вихідна сполука C_6H_5-X	Виходи продуктів, %			
	<i>орто-</i>	<i>пара-</i>	<i>орто-+ пара-</i>	<i>мета-</i>
<i>Орто-, пара-орієнтанти:</i>				
C_6H_5-OH	50-55	45-50	100	Сліди
C_6H_5-F	12	88	100	Сліди
C_6H_5-Cl	30	70	100	Сліди
C_6H_5-Br	37	62	99	1
C_6H_5-I	38	60	98	2
$C_6H_5-O-CH_3$	44	54	98	2
$C_6H_5-NH-CO-CH_3$	19	79	98	2
$C_6H_5-CH_3$	58	38	96	4
<i>Мета-орієнтанти:</i>				
$C_6H_5-NO_2$	6,4	0,3	6,7	93,3
$C_6H_5-N^+(CH_3)_3$	0	11	11	89
C_6H_5-CN			19	81
C_6H_5-COOH		1	20	80
$C_6H_5-SO_3H$	19	7	28	72
$C_6H_5-CH=O$	21		28	7

Орієнтуюча дія замісників при електрофільному заміщенні:

а) Замісники I роду (*орто-, пара-орієнтанти*)

$-O^-$, $-NR_2$, $-OH$, $-NH-CO-CH_3$, $-R$, $-NHR$, $-OR$, $-C_6H_5$, $-NH_2$, $-Fr$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$
(Ці замісники, окрім $-Cl$, $-Br$, $-I$, проявляють достатньо сильний +M-ефект і активують ароматичне ядро в реакціях S_E).

б) Замісники II роду (*мета-орієнтанти*)

$-N^+R_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_3H$, $-NO$, $-CCl_3$, CF_3 , $-COR$, $-CH=O$, $-COOH$ (Ці замісники проявляють $-M$ -ефект і дезактивують ароматичне ядро в реакціях S_E).

6. Вміст енольної форми ацетооцтового естеру в різних розчинниках

Розчинник	Вміст енольної форми, %	Розчинник	Вміст енольної форми, %
Вода	0,4	Діетиловий етер	27,1
Метанол	6,87	Бензен	16,2
Ацетон	7,0	<i>n</i> -Гексан	46,4

7. Охолоджуючі суміші

Сіль	Кількість солі, (г) на 100 г води (або снігу)	Температура, °C	
		води, снігу (початкова)	охолоджувальної суміші
NaCl	36	+12,6	+10,6
NaCl	33	-1	-21,3
NH ₄ Cl	30	+13,3	-5,1
NH ₄ Cl	25	-1	-15,4
CaCl ₂ ·6H ₂ O	250	+10,8	-12,4
CaCl ₂ ·6H ₂ O	164	0	-39,0
CaCl ₂ ·6H ₂ O	143	0	-54,9
CaCl ₂ ·6H ₂ O	124	0	-40,3

8. Символи деяких простих органічних замісників

Формула	Назва	Символ
CH ₃ -	Метил-	Me-
CH ₃ CH ₂ -	Етил-	Et-
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Пропіл-	<i>n</i> -Pr-
(CH ₃) ₂ CH-	Ізопропіл-	<i>izo</i> -Pr
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Бутил-	<i>n</i> -Bu-
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)-	Вторбутил-	<i>втор</i> -Bu-
(CH ₃) ₃ C-	Третбутил-	<i>трет</i> -Bu-
CH ₃ C(O)-	Ацетил-	Ac
C ₆ H ₅ -	Феніл-	Ph-
C ₆ H ₅ C(O)-	Бензоіл-	PhCO-

9. Числові префікси, що застосовуються в органічній хімії

	Префікс		Префікс		Префікс
1	Моно	8	Окта	21	Генейкоза
2	Ди	9	Нона	30	Триаконта
3	Три	10	Дека	31	Гентриаконта
4	Тетра	11	Ундека	32	Дотриаконта
5	Пента	12	Додека	40	Тетраконта
6	Гекса	13	Тридека	100	Гекта
7	Гепта	20	Ейкоза	132	Дотриаконтагекта

10. Фізичні константи деяких органічних речовин

№ пп	Назва	Мол. маса	ρ г/см ³	Т.пл.	Т.кип.	n_D^{20}	Розчинність	
							у 100 г води	в орг.розч.
1.	ізо-Амілацетат	130,19	0,8719	—	142,5	1,4054	0,2	сп., е., хл.
2.	Анілін	93,13	1,022	-6	184,4	1,5855	3,4	сп., е., бз.
3.	Аспірин	180,16	—	135	—	—	0,25	сп., е., хл.
4.	Ацетанлід	135,17	1,21	114	305	—	0,56	сп., хл. е.
5.	Ацетон	58,08	0,792	-95	56	1,3589	∞	сп., е., хл.
6.	Ацетооцтовий естер	130,14	1,025	<-45	180	1,4209	14,3	сп., е., бз
7.	Бензен	78,11	0,8790	5,5	80,1	1,5011	0,08	сп., е., ац.
8.	Бензойна кислота	122,13	1,266	122,3	250	—	0,3	сп., е., ац.
9.	Бензохінон	108,10	1,318	115,7	возг.	—	р.гор.	сп., е.
10.	Бромбензен	157,02	1,5017	-30,6	156	1,5598	0,045	сп., е. бз.
11.	Гексан	86,18	0,6594	-95	68,7	1,3751	0,0138	сп., е., хл.
12.	Гідрохінон	110,11	1,358	170,5	286,2	—	5,9	сп., е.,
13.	Гліцерин	92,10	1,2613	18,6	290	1,4740	∞	сп.
14.	<i>n</i> -Дибромбензен	235,9	—	-87,5	220,4	—	—	бз., хл.
15.	N,N-Диметиланілін	121,18	0,6804	2,5	193	1,5582	—	сп., е., бз.
16.	<i>m</i> -Динітробензен	168,11	1,575	90,4	291	—	0,045	сп. бз. хл.
17.	Етанол	46,07	0,7893	-117	78,3	1,3614	∞	∞
18.	Етилацетат	88,11	0,9006	-83,6	77,15	1,3724	8,6	сп., е., бз.
19.	Йодоформ	393,73	4,008	119	возг.	—	0,01	сп., е., хл.
20.	β -Нафтол	144,17	1,217	122	286	—	0,074	сп., е., хл.
21.	Нітробензен	123,11	1,2034	5,7	210,9	1,5526	0,19	сп., бз., е
22.	Сульфанілова к-та	173,19	—	288	розкл.	—	1,08	—
23.	Толуен	92,14	0,8669	-95	110,6	1,4969	0,047	сп., е., хл.
24.	Фенол	94,11	1,071	41	181,2	1,5403 ⁴⁵	7,9	сп., е., хл.
25.	Фенолфталеїн	318,33	1,300	254	—	—	0,18	сп., е.
26.	Хлороформ	119,37	1,4892	-63,5	61,2	1,4455	1,0	сп., е., бз

Список використаної літератури:

1. Ключников Н.Г. Практикум по неорганическому синтезу [изд. 2-е,

- перераб.] - М.: "Просвещение, 1988. – 270 с.
2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества [изд. 4-е, пер. и доп.] - М.: "Химия", 1974. – 407 с.
 3. Левченко С.Г. Основы неорганичного синтезу - Полтава : ПДПУ, 2003. – 76 с.
 4. Степин Б.Д. Техника лабораторного експеримента в химии: Учеб. пособие для вузов - М.: "Химия", 1999. – 600 с.
 5. Алексеев В.В. Практикум з органічного синтезу - К.: "Вища школа", 1970. – 288 с.
 6. Практикум по органическому синтезу. Учебное пособие для студентов пед.ин-тов - М.: "Просвещение", 1974. – 240 с.: ил.
 7. Препаративная органическая химия [изд. 2-е, исправл. и доп.] - М.: "Химия", 1964. – 908 с.: ил.
 8. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии [вып.1-2] - М.: Изд.МГУ, 1964.– 419 с.



ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	3
----------------	---

I. ПРАВИЛА З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТАХ У ХІМІЧНИХ ЛАБОРАТОРІЯХ.....	4
1.1. Загальні положення.....	4
1.2. Вимоги безпеки перед початком роботи.....	5
1.3. Вимоги безпеки під час виконання роботи.....	5
1.4. Вимоги безпеки після закінчення роботи.....	7
1.5. Вимоги безпеки в екстремальних ситуаціях	8
II. ХІМІЧНИЙ ПОСУД І ЛАБОРАТОРНЕ ОБЛАДНАННЯ.....	9
III. ОСНОВИ ТЕХНІКИ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ.....	16
3.1. Перемішування.....	16
3.2. Нагрівання, охолодження.....	18
3.3. Фільтрування.....	20
3.4. Висушування речовин.....	21
IV. МЕТОДИ ВИДІЛЕННЯ І ОЧИЩЕННЯ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН.....	23
4.1. Перегонка.....	23
4.2. Кристалізація.....	28
4.3. Зонна плавка.....	29
4.4. Препаративна хроматографія.....	30
4.5. Екстракція.....	31
V. ВИЗНАЧЕННЯ НАЙВАЖЛИВІШИХ КОНСТАНТ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН.....	33
5.1. Визначення температури кипіння.....	33
5.2. Визначення температури плавлення.....	34
5.3. Визначення показника заломлення світла.....	35
5.4. Визначення густини речовини.....	38
VI. СИНТЕЗИ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.....	39
6.1. Синтез солей оксигеновмісних кислот, галогенідів, сульфідів.....	39
6.2. Синтез подвідних солей і комплексних сполук.....	42
6.3. Синтез металів і неметалів.....	45
VII. СИНТЕЗИ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.....	49
7.1. Реакції нуклеофільного заміщення в аліфатичному ряду... ..	49
7.2. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ряду..	54
7.3. Реакції окиснення і відновлення органічних сполук.....	62
7.4. Одержання діазосполук та їх перетворення.....	62
7.5. Реакції ацилювання.....	71
ДОДАТКИ.....	81

Список використаної літератури..... 89