

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра органической химии

Г.Ф. Названова

ОЧИСТКА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Часть I

ПЕРЕГОНКА

Методические указания

Издательство «Универс-групп»
2005

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

УДК 378.547

ББК24.2

Н 19

Названова Г.Ф.

Н 19 Очистка и идентификация органических соединений. Часть I. Перегонка: Методические указания. Самара. Изд-во «Универс-групп», 2005.-31 с.

Методические указания представлены одним из распространенных методов очистки органических соединений - различными способами перегонки. Предназначено для студентов специальности «химия» дневной и вечерней форм обучения, а также может быть рекомендовано для практической подготовки студентов специальности «биология» по общему курсу органической химии.

УДК 378.547.

ББК 24.2

Рецензент: доцент кафедры органической химии Самарского государственного университета, кандидат хим. наук А. А. Данилин

Предисловие

Основным методом органической химии является органический синтез. Для его успешного осуществления немаловажную роль играет степень чистоты исходных реагентов и растворителей. Кроме того, в ходе синтеза только в ряде случаев можно получить целевое соединение с теоретическим выходом. На практике из-за побочных реакций или же вследствие установления равновесия выходы конечных продуктов бывают значительно ниже теоретического. В связи с этим для выделения полученных веществ из реакционной смеси и дальнейшей их очистки, равно как и для очистки исходных реагентов, применяют различные методы. Задача выделения индивидуальных соединений является также обязательной при работе с природными соединениями.

Важнейшие из этих методов основаны на разделении веществ по размеру частиц или по плотности (фильтрация, осаждение) или же по способности распределяться между двумя различными фазами (перегонка, перекристаллизация, возгонка, экстракция, хроматография). Иногда для разделения смесей используют химические реакции (ионный обмен), а также различия в скорости движения в электрическом поле (электрофорез). Применяются и комплексные методы.

Обычными методами очистки можно достичь содержания основного вещества 99,9—99,95%. Специальными методами глубокой очистки можно уменьшить содержание примесей для органических веществ до 10^{-3} - 10^{-4} %.

В данных методических указаниях изложены принципы использования одного из наиболее распространенных методов очистки органических соединений - различных видов перегонки.

Перегонка органических соединений

1. Общие положения

Перегонка занимает наиболее важное место среди многочисленных методов очистки и выделения органических веществ. *Разделение смеси жидкостей перегонкой возможно тогда, когда образующийся при перегонке пар имеет другой состав по сравнению с жидкостью.* Д. П. Коновалов установил законы, характеризующие соотношения между составами равновесных жидкостей и пара. Согласно *первому закону Коновалова*, повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе вызывает увеличение относительного содержания его в парах. При этом в двухкомпонентной системе пар (по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью) относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т. е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении. В качестве примера приведены кривые зависимости состава пара от состава жидкости для смеси бензол - толуол (рис, 1а).

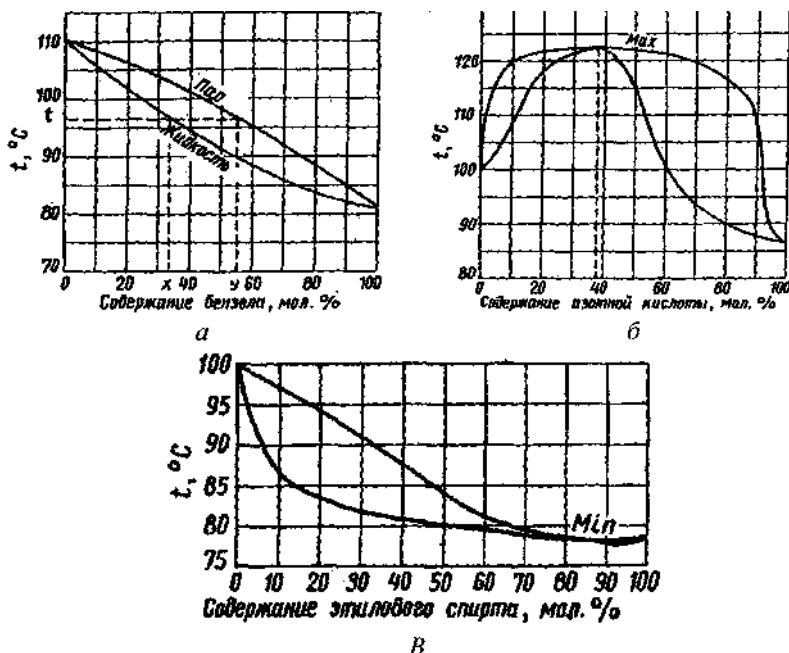


Рис. 1 Диаграмма состояния для смеси:
а - бензол - толуол; б - азотная кислота - вода;
в - этиловый спирт - вода.

Некоторые жидкости, взятые в определенных соотношениях, образуют смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости. Согласно **второму закону Коновалова**, точки максимума и минимума на кривой зависимости температуры кипения от состава как раз и соответствуют таким растворам. В качестве примера на рис. 1б приведена соответствующая диаграмма состояния для смеси с максимальной температурой кипения (азотная кислота- вода), а на рис. 1в — для смеси с минимальной температурой кипения (этиловый спирт- вода):

Растворы, неразделяемые с помощью перегонки, называются азеотропными или пераздельнокипящими, так как они перегоняются без изменения состава и температуры кипения.

Перегонка (дистилляция) представляет собой процесс, при котором перегоняемую жидкость нагреванием переводят в паробразное состояние; образовавшийся пар конденсируется в холодильнике, и чистый дистиллят поступает далее в приемник.

Над всеми жидкостями в результате их испарения устанавливается равновесие между жидкостью и паром, и, следовательно, определенное давление пара. Величина этого давления зависит от природы жидкости и температуры. С повышением температуры давление пара над жидкостью сильно возрастает. Это можно показать на примере воды (рис. 2).

Температуру, при которой давление пара становится равным внешнему давлению, называют **температурой кипения**.

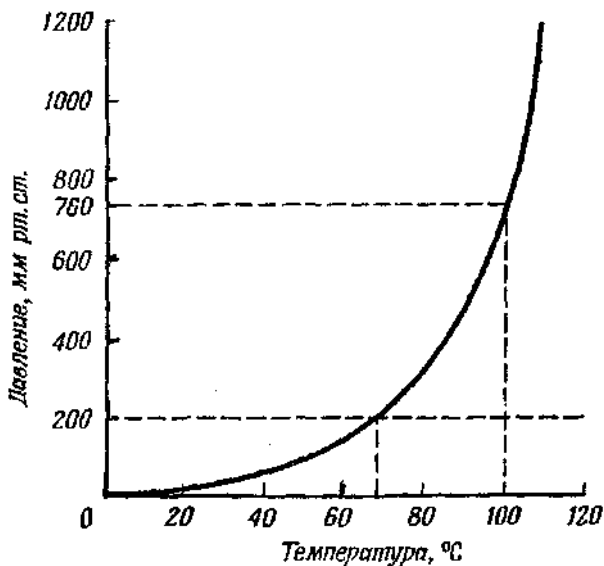


Рис. 2. Кривая давления водяного пара.

Способы перегонки разделяются на две группы:

- а) простая перегонка;
- б) ректификация.

По условиям проведения различают три вида перегонки:

- а) при атмосферном давлении;
- б) при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме);
- в) с водяным паром.

2. Температура кипения, ее определение

Физические свойства жидкого органического соединения описываются с помощью ряда констант. К ним относятся температура кипения, плотность, показатель преломления, оптическое вращение (для хиральных соединений), хроматографические характеристики, УФ, ИК и ЯМР спектры. Константы используются при идентификации веществ и служат критериями чистоты соединений. Вещество считается чистым, когда его физические константы не изменяются после очистки.

Абсолютно чистое вещество можно представить себе только теоретически. В практике чистым называют вещество, содержащее примеси ниже определенного предела. Этот предел, как правило, составляет доли процента и менее. Проверить чистоту вещества можно по его химическому составу (количественный анализ) и по физическим свойствам.

Температуру, при которой давление пара становится равным внешнему давлению, называют **температурой кипения**.

Температура кипения зависит от молекулярной массы и строения органического соединения, от характера и степени межмолекулярного взаимодействия (дисперсионные, ион-дипольные, диполь-дипольные взаимодействия). Температура кипения очень сильно зависит от давления. Так, точка пересечения (рис. 2) горизонтальной прямой, отвечающей давлению 760 мм рт. ст., и кривой давления пара соответствует температуре кипения чистой воды при нормальном атмосферном давлении. Любая жидкость, не разлагающаяся при нагревании до температуры, при которой давление пара становится равным 760 мм рт. ст., имеет свою характерную температуру кипения. Из рис. 2 видно также, что при давлении 200 мм рт. ст. вода кипела бы примерно при 66 °С.

Поскольку температура кипения сильно зависит от давления, рядом с температурой кипения всегда надо указывать и давление, при котором эта температура наблюдалась. Для упомянутого примера необходимо было бы записать: т. кип. 66 °С (200 мм рт. ст.). Если давление не указано, то подразумевается нормальное атмосферное давление, 760 мм рт. ст.

Влияние загрязнений на температуру кипения в большой степени зависит от характера примесей. Легколетучие вещества понижают темпера-

туру кипения, а примесь с той же самой температурой кипения, что и основное вещество, не изменяет температуру его кипения. Незначительные загрязнения оказывают на температуру кипения гораздо меньшее влияние, чем на температуру плавления. Поэтому температура кипения не имеет такого значения в качестве критерия чистоты вещества, какое имеет температура плавления.

Что касается температуры кипения различных классов органических соединений, то можно выявить ряд определенных закономерностей. Так, изомерные соединения, отличающиеся друг от друга расположением атомов в молекуле и характером химических связей, имеют разные молярные объемы и кипят при различных температурах. Чем больше молярный объем изомера, тем меньше его плотность и тем ниже его температура кипения. Наличие алкильных заместителей препятствует межмолекулярным ван-дер-ваальсовым взаимодействиям углеводородных цепей, поэтому у разветвленных алканов более низкие относительные плотности и температуры кипения, чем у линейных изомеров (например, т. кип. пентана- 36 °С, а т. кип. изомерного ему изопентана-28 °С).

Такая же закономерность наблюдается и в других классах органических соединений, например, в углеводах и спиртах. Причем в ряду изоологов алканы - алкены - алкины температуры кипения последовательно возрастают. *транс-Изомеры* кипят при более низкой температуре, чем соответствующие им *г/ис-изомеры*. Температуры кипения циклоалканов на 10-20 °С выше, чем у линейных алканов с тем же числом атомов углерода. Например, т. кип. гексана 69 °С, а т. кип. циклогексана - 81 °С. В ароматическом ряду температура кипения выше у тех изомеров, у которых имеется вицинальное расположение заместителей в бензольном ядре. Симметричное построение молекулы приводит к понижению температуры кипения.

При одинаковом числе атомов углерода температура кипения увеличивается в ряду простые эфиры < альдегиды < спирты, так как межмолекулярное взаимодействие (ассоциация) возрастает в том же порядке.

За счет образования межмолекулярных водородных связей у спиртов и карбоновых кислот температуры кипения их выше, чем у соответствующих углеводородов и галогенопроизводных. Амины образуют слабые водородные связи и непрочные ассоциаты, поэтому их температуры кипения ниже, чем у спиртов и карбоновых кислот с тем же числом атомов углерода.

Температуры кипения тиолов (серные аналоги спиртов - RSH) на 40-60 °С ниже, чем у соответствующих спиртов, что объясняется их невысокой склонностью к образованию водородных связей.

Температуру кипения можно определить как в паровой, так и жидкой фазе в обычном приборе для простой перегонки. Для чистых веществ определение температуры кипения в парах дает более точные результаты, так как температура пара не зависит от незначительных колебаний темпе-

ратуры внутри жидкости, неизбежных при ее непосредственном нагревании. Действительно, в нижних слоях жидкость всегда несколько перегрета, так как находится под дополнительным гидравлическим давлением. Во избежание сильных перегревов, при определении температуры кипения необходимо применять бани и поддерживать равномерное и непрерывное кипение жидкости. При определении температуры кипения в парах требуется некоторое время для установления теплового равновесия.

Температуру кипения можно точно определить при помощи *эбулиометров*. Принцип их действия основан на том, что жидкость нагревается с обратным холодильником до кипения и измеряется температура кипения. При соответствующей конструкции исключаются тепловые потери и перегрев паров. Однако для работы в таких приборах обычно необходимы большие количества вещества (по меньшей мере, несколько миллилитров).

Если в распоряжении имеется достаточное количество жидкости (>10 мл), то проще снять в приборе для перегонки кривую кипения. При этом надо обратить внимание на то, чтобы шарик термометра полностью омывался парами, был смочен сконденсировавшейся жидкостью и не был погружен слишком глубоко в перегретый пар.

Температуру кипения малого количества вещества (0,2-1 мл) удобно определять методами Сиволобова и Эмиха. Согласно *методу Сиволобова*, на дно широкого тонкостенного заплавленного снизу капилляра диаметром 3-4 мм помещают каплю исследуемой жидкости. Затем в эту жидкость погружают другой, очень тонкий капилляр, заплавленный сверху (рис. 3).

Капилляры прикрепляют к термометру и нагревают в приборе для определения температуры плавления. Вначале из внутреннего капилляра выделяются редкие пузырьки воздуха. Когда будет достигнута температура кипения, образуется цепочка пузырьков, поднимающаяся равномерной струей.

Согласно *методу Эмиха* температуру кипения определяют в капилляре для определения температуры плавления (рис. 4). Предварительно оттягивают капилляр с одного конца (рис. 4а), длина вытянутой части ~2 см. Затем засасывают туда капельку исследуемой жидкости и заплавляют конец капилляра таким образом, чтобы в конце его под жидкостью находился пузырек воздуха (рис. 4б). При нагревании в приборе для определения температуры плавления этот пузырек расширяется (рис. 4в) и поднимает каплю исследуемой жидкости. При достижении температуры кипения эта капля находится на уровне жидкости в нагревательной бане (рис. 4г).

Для обоих методов точность определения температуры кипения составляет примерно $\pm 1-2$ °С.



Рис. 3. Определение температуры кипения по Сиволобову.

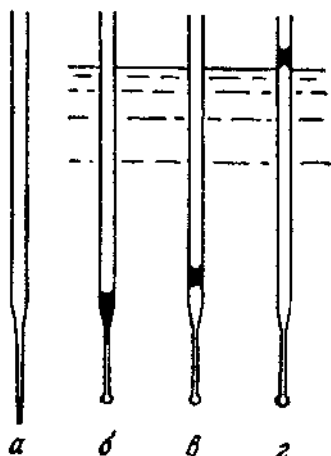


Рис. 4. Определение температуры кипения по Эмиху.

3. Простая перегонка при атмосферном давлении

Как правило, простую перегонку применяют для разделения жидких веществ, значительно различающихся по своей летучести, например, для отгонки растворителя от нелетучего остатка или для разгонки жидкостей, сильно отличающихся друг от друга по своим температурам кипения. *Удовлетворительное разделение возможно при условии, что разница в температурах кипения перегоняемых жидкостей составляет не менее 80 °С.* При меньшей разнице в температурах кипения разделение может быть достигнуто при помощи дефлегматора.

Наиболее простым случаем перегонки является перегонка чистого, не содержащего примесей, вещества. Перегонка жидкостей производится из колбы Вюрца*. Для перегонки низкокипящих жидкостей берут колбу с высокоприпаянной отводной трубкой для отвода паров, а в случае высококипящих веществ — с низкоприпаянной.

На рис. 5 представлен прибор для простой перегонки, собранный на шлифах.

Помещенную в колбу жидкость испаряют, используя в качестве источника тепла один из видов жидкостных бань 5 (водяная, масляная, металлическая), для равномерного нагрева и во избежание перегрева. Причем всегда нужно следить за температурой в бане с помощью термометра 2. Температура

В качестве перегонной колбы можно использовать любую круглодонную колбу на шлифе с насадкой Вюрца на шлифе.

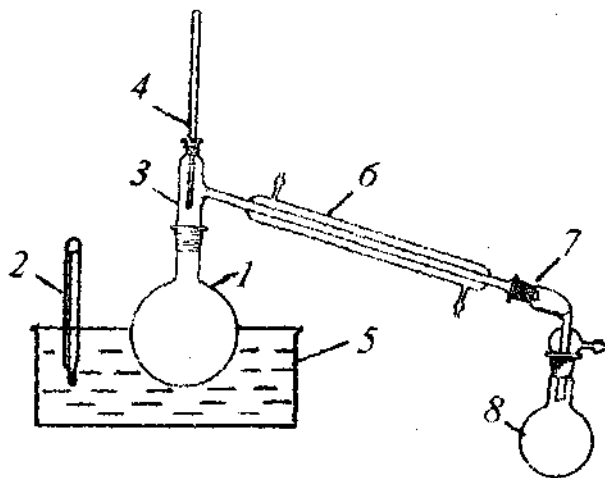


Рис. 5. Прибор для простой перегонки, собранный на шлифах.

бани не должна превышать температуру перегоняемого вещества более чем на 25-30 °С. Пары поднимаются в насадку Вюрца 3 и омывают шарик термометра 4, с помощью которого следят за температурой паров.

Затем пары попадают в нисходящий холодильник б (здесь пары и конденсат перемещаются в одном направлении), из которого конденсат через алонж 7 стекает в приемник 8.

При сборке установки следует обратить внимание на то, чтобы ртутный шарик термометра, контролирующего температуру паров, находился примерно на 0,5 см ниже отводной трубки колбы Вюрца (или насадки Вюрца). Если шарик расположен неправильно, то термометр необходимо сменить.

В зависимости от природы перегоняемого соединения применяют различные типы холодильников*.

В качестве приемников применяют плоскодонные, круглодонные и конические колбы. Приемник, в котором собирают легко испаряющиеся жидкости, обычно помещают в баню со льдом.

Если необходимо провести перегонку без доступа влаги, к отводному отверстию на алонже необходимо при помощи короткого резинового шланга присоединить набитую хлоркальциевую трубку.

* О них см. Названова Г. Ф. Введение в практикум по органической химии. Самара. Самарский университет, 2001.

В случае перегонки веществ, разлагающихся кислородом воздуха, необходимо вести дистилляцию в токе инертного газа. Для этого вместо колбы Вюрца используют колбу Кляйзена (рис. 6).

Следует строго следить за тем, чтобы внутреннее пространство приборов, не предназначенных для работ под давлением, всегда было соединено с атмосферой

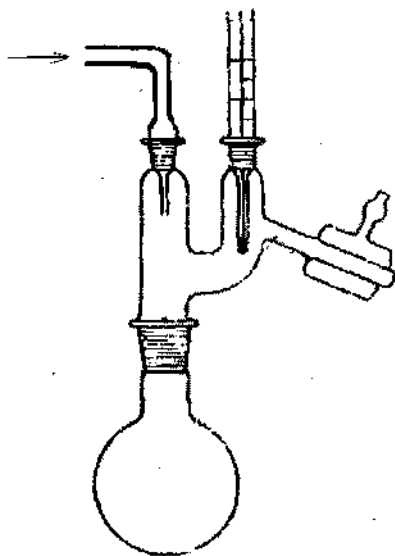


Рис. 6. Колба Кляйзена для перегонки соединений, разлагающихся кислородом воздуха. Стрелкой указана подача инертного газа.

Для большинства жидкостей характерна склонность к перегреву, т. е. они нагреваются выше температуры кипения, причем закипают с сильными толчками. В результате толчков может быть выбита насадка с термометром и холодильником или может произойти выброс жидкости из колбы через холодильник. Такие выбросы не только связаны с потерей вещества: при работе с легковоспламеняющимися жидкостями они являются причиной пожара. Для устранения перегрева и связанных с ним толчков всегда бросают в колбу перед перегонкой несколько «кипяильников» («кипелок»). В качестве таковых используются кусочки пористых материалов: кирпича, неглазурованного фарфора, пемзы величиной с пшеничное зерно. Для этой цели применяют и заплавленный с одной стороны капилляр, который погружают в жидкость открытым концом вниз. Все перечисленные «кипелки» являются источником мелких пузырьков воздуха, способствующих спокойному равномерному кипению. Если перегонка прерывается

и содержимое колбы охлаждается, поры «кипелок» заполняются жидкостью. «Кипелки» становятся неактивными и должны быть заменены новыми (в перегонную колбу вносят еще несколько «кипелок», не выбрасывая старые).

Если вы забыли в начале перегонки бросить в колбу «кипелки», то ошибку можно исправить только после того, как жидкость охладится не менее чем на 10 °С ниже температуры кипения перегоняемого вещества. При добавлении «кипелок» в горячую жидкость может произойти бурное вскипание, которое может привести к выбросу жидкости из колбы.

Перегонную колбу нужно заполнять не более чем, на 2/3. Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в приемник попадало не более 1-2 капель дистиллята в секунду. Практически чистыми считают вещества, перегоняющиеся в интервале 1-2 °С. Если жидкость содержит небольшое количество легколетучих примесей, то они предшествуют *основной* фракции (кипящей в интервале 1-2 °С) в виде так называемого *предгона* (или *головной* фракции). Предгон собирают в отдельный приемник до тех пор, пока температура не поднимется до температуры кипения главной составной части перегоняемой жидкости. Если температура перегонки поднимается задолго до ее конца, несмотря на сохранившуюся постоянную скорость попадания капель в приемник, то следует еще раз сменить приемник и собрать так называемую *хвостовую* фракцию.

Не следует усиливать нагревание к концу перегонки, а наоборот, следует даже несколько ослабить его, чтобы избежать накаливания стенок колбы и перегрева паров. Чрезмерное нагревание при перегонке и усиление нагревания к концу перегонки часто приводит к тому, что даже чистое вещество перегоняется в интервале нескольких градусов.

Пергонку прекращают, когда в перегонной колбе останется 1-2 мл жидкости (иначе колбу трудно вымыть или она даже лопнет).

При простой перегонке также полезно начертить кривую кипения, т. е. построить зависимость объема дистиллята (в миллилитрах) от температуры кипения (рис. 7).

С этой целью применяют градуированный приемник (например, мерный цилиндр); для построения графика необходимо примерно 20 точек.

Если предварительно необходимо отгонять большее количество растворителя, то кривую кипения надо снимать, начиная с точки *a*, т. е. с того момента, когда начнется рост температуры кипения. При этом меняют приемник. Когда отгонка промежуточной фракции (участок *a-b*) закончится, начинают перегонять основное вещество (участок *b-c*). Объем промежуточной фракции тем больше, чем ближе температуры кипения разделяемых веществ. При перегонке чистых соединений основная фракция (участок *b-c*) перегоняется при почти постоянной температуре. В конце

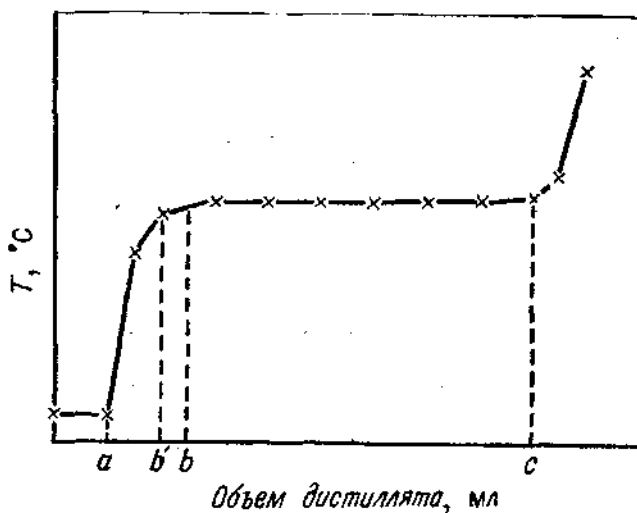


Рис. 7. Кривая перегонки

отгонки фракции температура обычно слегка (на 1-2 °С) возрастает, так как пары могут немного перегреться.

Иногда окончание перегонки одной фракции и переход к следующей можно заметить по появлению оптической неоднородности дистиллята в приемнике (при попадании капли дистиллята в приемник наблюдается как бы «струение» жидкости). Однако начало перегонки новой фракции часто бывает трудно определить однозначно. В этом случае надежнее увеличить число фракций (например, $a-B' B' - b$). Эти фракции отмечают на кривой и объединяют после измерения констант (показателя преломления и удельного веса).

По окончании перегонки определяют массу всех фракций и остатка в перегонной колбе.

Перегонку можно использовать также для очистки твёрдых веществ с низкой температурой плавления и сжиженных газов.

4. Простая перегонка в вакууме

Многие вещества разлагаются еще до достижения температуры кипения при атмосферном давлении. Другие имеют слишком высокие температуры кипения, затрудняющие перегонку. В подобных случаях следует проводить **простую перегонку в вакууме**, так как в вакууме давление пара

перегоняемой жидкости становится равным внешнему давлению при более низкой температуре.

Для создания вакуума применяются водоструйные и масляные насосы. Для приблизительной оценки температуры кипения при определенном внешнем давлении достаточно знать температуру кипения при каком-либо другом известном давлении. Существует *эмпирическое правило для грубой оценки температуры кипения: при уменьшении внешнего давления вдвое температура кипения понижается примерно на 15 °С*. Так, вещество с температурой кипения 180 °С при нормальном давлении будет кипеть около 165 °С при 380 мм рт. ст.

Используя номограмму (рис. 8), можно быстро и удобно составить себе представление о соответствии наблюдаемой температуры кипения перегоняемого при любом остаточном давлении вещества с литературными данными. Если наложить на нее короткую линейку так, чтобы она пересекла правую шкалу в точке, соответствующей наблюдаемому при перегонке давлению, а среднюю шкалу — в точке, соответствующей темпера-

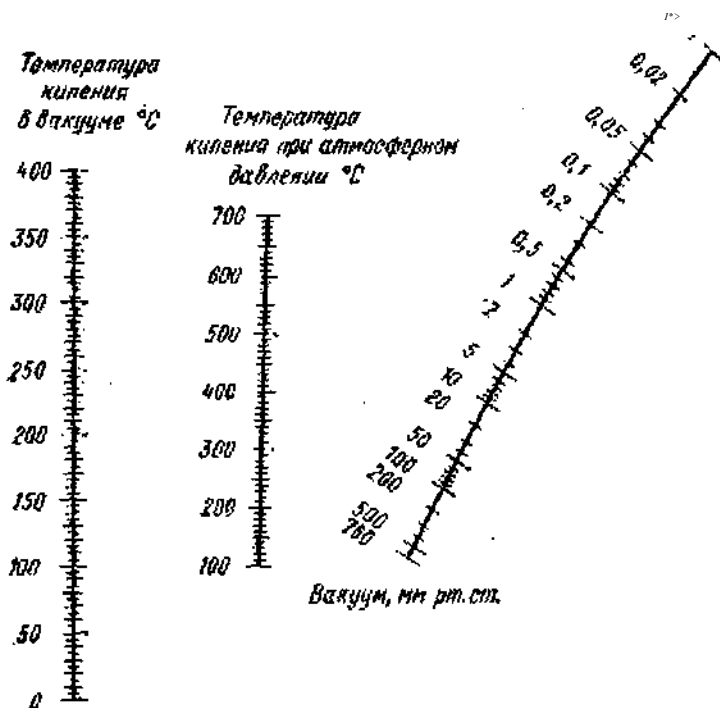


Рис. 8. Номограмма для определения температуры кипения в вакууме.

туре кипения перегоняемой жидкости при атмосферном давлении, то точка пересечения этой линейки с левой шкалой с известной степенью приближения будет соответствовать температуре кипения жидкости при достигнутом в приборе вакууме.

На рис. 9 изображена установка для вакуумной перегонки.

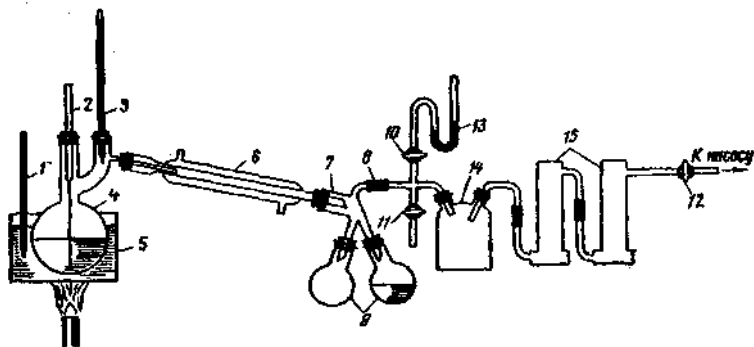


Рис. 9. Установка для вакуумной перегонки:

- 1,3— термометры; 2 — капилляр; 4 — колба Кляйзена; 5 — баня;
 6 — холодильник Либиха; 7 — аллонж-«паук»; 8 — тубус «паука»;
 9 — приемники; 10, 11, 12 — краны; 13 — манометр; 14 —
 предохранительная склянка; 15 — поглотительные колонки.

Перегонные колбы, а также колбы-приемники должны быть только круглодонными. Никакие плоскодонные колбы при сборке вакуумной установки использованы быть не могут, они не выдерживают внешнего давления. Керны и муфты шлифов отдельных деталей установки необходимо смазать вакуумной смазкой. Все детали установки для вакуумной перегонки должны обязательно проверяться на отсутствие трещин и царапин!

В качестве перегонных колб могут использоваться колбы Арбузова и колбы Кляйзена, все они должны иметь специальную горловину для капиллярной трубки, называемой просто *капилляром*. Чтобы кипение жидкости было равномерным и не происходили толчки и перебросы жидкости в холодильник, в процессе перегонки через капилляр должен непрерывно поступать воздух или какой-либо инертный газ. Капилляр изготавливают из толстостенной стеклянной трубки. Для определения пригодности капилляра узкий конец его опускают в пробирку с эфиром, а через широкий продувают грушей воздух. Если капилляр был правильно изготовлен, то тогда через слой эфира проскакивают мелкие пузырьки воздуха. Количе-

ство воздуха, поступающего в колбу через капилляр, можно до некоторой степени регулировать при помощи винтового зажима на куске шланга, насаженном на выступающий из колбы верхний конец капилляра (в шланг вставляют тонкую проволоку). Нижний конец капилляра должен заканчиваться в нескольких миллиметрах от дна, а не упираться в него. *Следует помнить, что, применяя слишком короткий капилляр, нельзя добиться хорошего вакуума, а просасывание большого количества воздуха через перегоняемую жидкость может вызвать ее разложение.*

Жидкость, предназначенная для перегонки, не должна содержать летучих растворителей типа эфира, в противном случае при подаче вакуума неожиданный спад давления приведет к неконтролируемому вспениванию содержимого колбы и его выбросу через насадку в холодильник.

Перегонку веществ, разлагающихся в присутствии воздуха, ведут в атмосфере инертного газа. В этом случае капилляр присоединяют к системе, наполненной инертным газом. Если же перегоняемое вещество разлагается влагой воздуха, то на капилляр надевают хлоркальциевую трубку.

Для того чтобы в процессе вакуум-перегонки можно было отбирать отдельные фракции, используют специальные устройства. Наиболее часто используют так называемый «паук» (трехрожковый), представленный на рис. 10. «Пауки» представляют собой модификацию алонжа и позволяют поворотом сменить приемник.

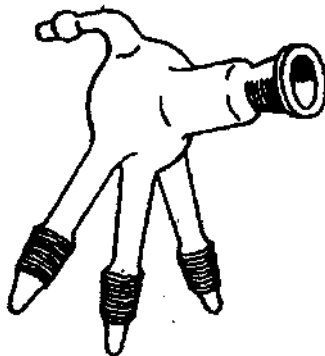


Рис. 10. Трехрожковый «паук».

Вместо «паука» используют также форштос Аншютца-Тиле (рис. 11), который позволяет сменить приемники, не нарушая вакуума в приборе и не прерывая перегонки. Открывая кран 3, переводят собранный в градуированной части форштоса 4 дистиллят в приемник. После того, как повышение температуры перегонки (при постоянном значении разре-

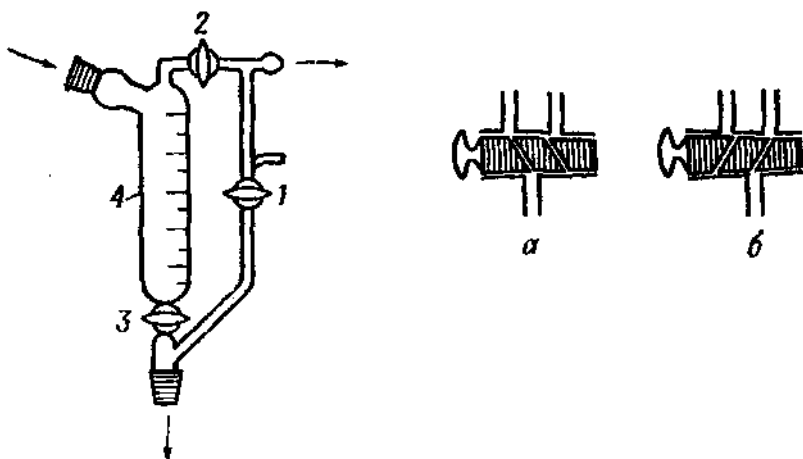


Рис. 11. Форштос Аншютца – Тиле.

жения!) укажет на необходимость перехода к сбору промежуточной или следующей основной фракции, закрывают кран 3, а кран / поворотом на 180° переводят в положение б.

При выборе холодильника руководствуются теми же соображениями, что и при перегонке при атмосферном давлении.

Перед проведением вакуумной перегонки соединения установку проверяют на герметичность, после чего загружают перегонную колбу, заполняя ее не более чем наполовину. Водоструйный насос (или масляный насос) включают при закрытом кране 10 (см. рис. 9) на вакуумной линии, идущей к манометру, и при открытом кране // на линии, связывающей перегонную установку с атмосферой. После того, как насос (мотор) включен, осторожно закрывают кран 11. Для измерения в системе остаточного давления на некоторое время открывают кран 10.

Перегонную колбу нагревают, как правило, на одной из жидкостных бань (включая и баню со сплавом Вуда). Вакуум-перегонку ведут с такой же скоростью, как и при атмосферном давлении.

После окончания перегонки нужно дать прибору остыть и стравить вакуум в системе, для чего при закрытом кране 10 открыть кран //, соединяющий перегонную установку с атмосферой. Затем; открыв кран 10, выключить насос (мотор). Кран 10 нужно открывать постепенно, чтобы не было напора атмосферного воздуха на ртуть, так как трубка манометра может разбиться под ударом ртути.

Необходимо принять меры, чтобы приемные колбы не упали при стравливании вакуума.

Перегонку нельзя продолжать досуха. Ее заканчивают в тот момент, когда температура кипения окажется на 2-3 °С выше той, при которой проходила основная фракция. Это повышение температуры связано с перегревом паров.

Вакуум-перегонку ведут в защитных очках или с защитным щитком. Категорически запрещается при наличии вакуума в системе делать какие-либо исправления в перегонной установке.

5. Ректификация

5.1. Введение

Ректификацией называют фракционную (или дробную) перегонку с использованием ректификационных колонок. Ректификация применяется для разделения смесей жидкостей, температуры кипения которых отличаются менее, чем на 80 °С, т. е. жидкостей со сравнимыми давлениями паров. В этих случаях разделить смесь однократной простой перегонкой не удастся.

В противоположность обычной, простой перегонке, во время которой пар и конденсат проходят через прибор один раз в одном направлении, **при ректификации поднимающиеся пары взаимодействуют со стекающей навстречу им жидкостью (флегмой), образующейся в результате частичной конденсации паров.** В результате многократно повторяющихся частичных испарений и конденсаций пары обогащаются легкокипящим компонентом, а высококипящий компонент стекает вместе с флегмой в перегонную колбу.

Аналогично поведению чистой жидкости бинарная смесь двух полностью смешивающихся друг с другом жидкостей начинает кипеть при температуре, при которой общее давление паров обоих компонентов становится равным внешнему давлению. Так, например, эквимольная смесь этанола и бутанола-1 кипит примерно при 93 °С под атмосферным давлением (чистый этанол кипит при 78 °С, а бутанол-1 — при 117,5 °С) (далее в тексте — бутанол). Однако первые порции полученного дистиллята будут содержать больше этанола, чем его содержится в перегоняемой смеси.

Рассмотрим процесс накопления в дистилляте низкокипящего компонента — процесс, который лежит в основе разделения ректификацией.

Оба компонента смеси (в нашем примере — этанол и бутанол), имеют при некоторой температуре определенное давление паров. В данном случае говорят об их **парциальном давлении**, причем сумма парциальных давлений создает общее давление паров над смесью. По **закону Рауля**, парциальное давление p_j этанола равно произведению давления чистого этанола P_j на мольную долю этанола x_j в смеси.

Мольная доля x является мерой концентрации. Для бинарных смесей она равна частному от деления числа молей данного компонента на общее число молей смеси (т. е. число молей обоих компонентов), например, для этанола:

$$x_3 = n_3 / (n_3 + n_2),$$

где n_3 - число молей этанола в смеси; n_2 — число молей бутанола в смеси.

При 93 °С давление пара этанола составляет около 1260 мм рт. ст., следовательно, парциальное давление этанола p_3 над рассматриваемой в примере смесью равно:

$$p_3 = P_3 \cdot x_3 = 1260 \cdot 1/2 = 630 \text{ мм рт. ст.} \quad (1)$$

Для бутанола соответственно получаем:

$$p_2 = P_2 \cdot x_2 = 260 \cdot 1/2 = 130 \text{ мм рт. ст.} \quad (2)$$

Когда общее давление паров над смесью достигнет 760 мм рт. ст., она начинает кипеть. Поскольку парциальное давление этанола составляет $630/760 \cdot 100\% = 83\%$ общего давления, то первоначально конденсирующийся пар содержит 83 мол. % этанола и лишь 17 мол. % бутанола.

Обогащение пара летучим компонентом, т. е. тем, который имеет большее давление пара, составляет основу разделения смеси путем ректификации. Поскольку пар содержит больше этанола, ясно, что остаток будет обогащен бутанолом, т. е. его мольная доля в остатке возрастает. Однако это приводит к тому, что в соответствии с уравнением (2) парциальное давление более высококипящего компонента повышается. По мере обогащения остатка бутанолом возрастает температура кипения, и доля бутанола в парах увеличивается.

Если в ходе обычной, простой перегонки собирать дистиллят в виде отдельных фракций, то первые из них будут обогащены этанолом, а последние из них - содержать меньше этанола, чем его было в исходной смеси. Ход перегонки изображен на рис. 12.

Нижняя кривая показывает зависимость температур кипения смесей этанол-бутанол от их состава (в мольных процентах). Верхняя кривая выражает соответствующие составы пара, определенные по закону Рауля.

Приведенная выше в качестве примера смесь 1 : 1 кипит при температуре 93 °С (точка I), образуя пар состава 83 мол. % этанола и 17 мол. % бутанола (точка II).

В результате конденсации этого пара и отвода конденсата содержимое колбы обогащается бутанолом. Перегонка продолжается с постепенным повышением температуры кипения в соответствии с нижней кривой в направлении точки Б.

Подвергая фракции, собранные в определенных температурных интервалах, повторной простой перегонке, можно, в конечном счете, осуше-

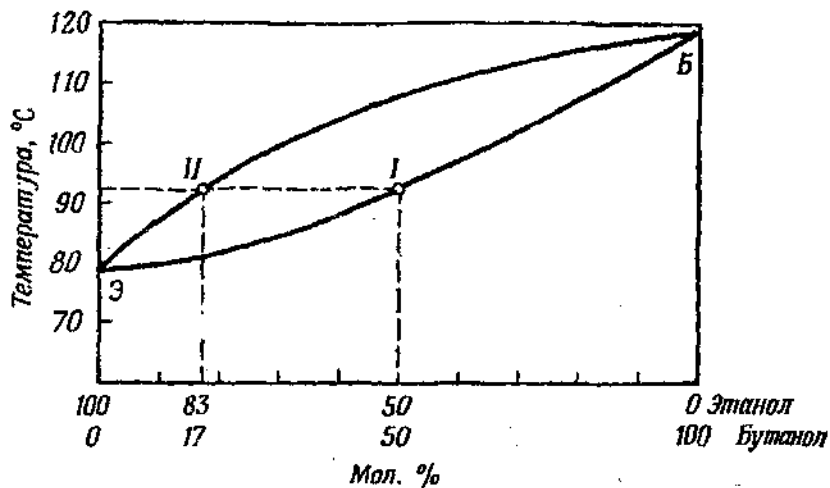


Рис. 12. Диаграмма кипения смеси этанол – бутанол-1.

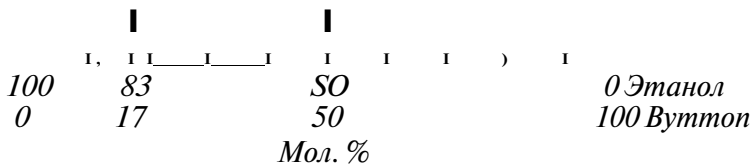


Рис. 12. Диаграмма кипения смеси этанол - бутанол-1.

ствить разделение смеси на компоненты. Смеси, подчиняющиеся закону Рауля хотя бы в первом приближении, называются *идеальными*. Встречающиеся на практике реальные смеси ведут себя иначе, чем это описывается законом Рауля.

Вместо того чтобы многократно повторять процесс простой перегонки, можно получить тот же результат при помощи *непрерывной противоточной перегонки (ректификации)* в колонке. Обычно лабораторные колонки (дефлегматоры) позволяют разделять жидкости с разницей температур кипения не меньше 10 °C. Отдельные типы дефлегматоров представлены на рис. 13.

Ректификационная колонка должна быть термоизолирована, при значительном внешнем охлаждении или перегревании стенок колонки правильная ее работа невозможна. При дистилляции веществ с температурой кипения до 80 °C бывает достаточно в целях теплоизоляции обмотать колонку асбестовым шнуром, стекловатой, надеть на нее «рубашку» из пенопласта или поместить в стеклянную трубку, чтобы создать тем самым воздушную рубашку. Чтобы обеспечить тесное соприкосновение паров с жидкостью, ректификационные колонки заполняют насадкой. В качестве насадок используют стеклянные бусы, стеклянные или фарфоровые кольца, стеклянные спирали, короткие обрезки стеклянных трубок или проволоки из нержавеющей стали. Применяются ректификационные колонки и с елочной насадкой типа «звезда».

Тип колонки выбирают исходя из трудности разделения, а также учитывая количества перегоняемого продукта и величину давления, при котором должна проводиться перегонка. Существует правило: количество каждого компонента, подлежащее выделению в чистом виде из исходной смеси, должно быть, по меньшей мере, в 10 раз больше рабочей емкости колонки. Для перегонки малых количеств веществ применяют колонки с возможно меньшей рабочей емкостью (полые трубки, колонки Вигре (рис. 14)).

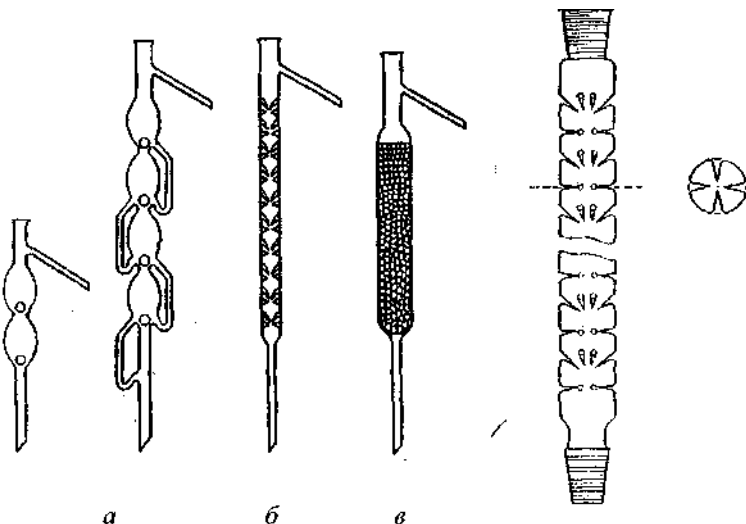


Рис. 13. Дефлегматоры:

а — шариковые; *б* — ёлочный; *в* — с насадкой.

Рис. 14. Колонка Вигре.

Различают следующие виды ректификации:

- а) *при атмосферном давлении;*
- б) *в вакууме* (применяется для разделения высококипящих и термически нестойких жидкостей).

Рассмотрим первый случай.

5.2. Ректификация бинарной смеси при атмосферном давлении.

При выполнении этой задачи необходимо взять определенный объем одной из возможных бинарных смесей: хлороформ - ксилол (*о*-, *м*- или *п*-изомер), четыреххлористый углерод - ксилол, циклогексан - ксилол (константы веществ — в «Справочнике химика»). Все перечисленные соединения должны быть абсолютными (безводными). Необходимо определить,

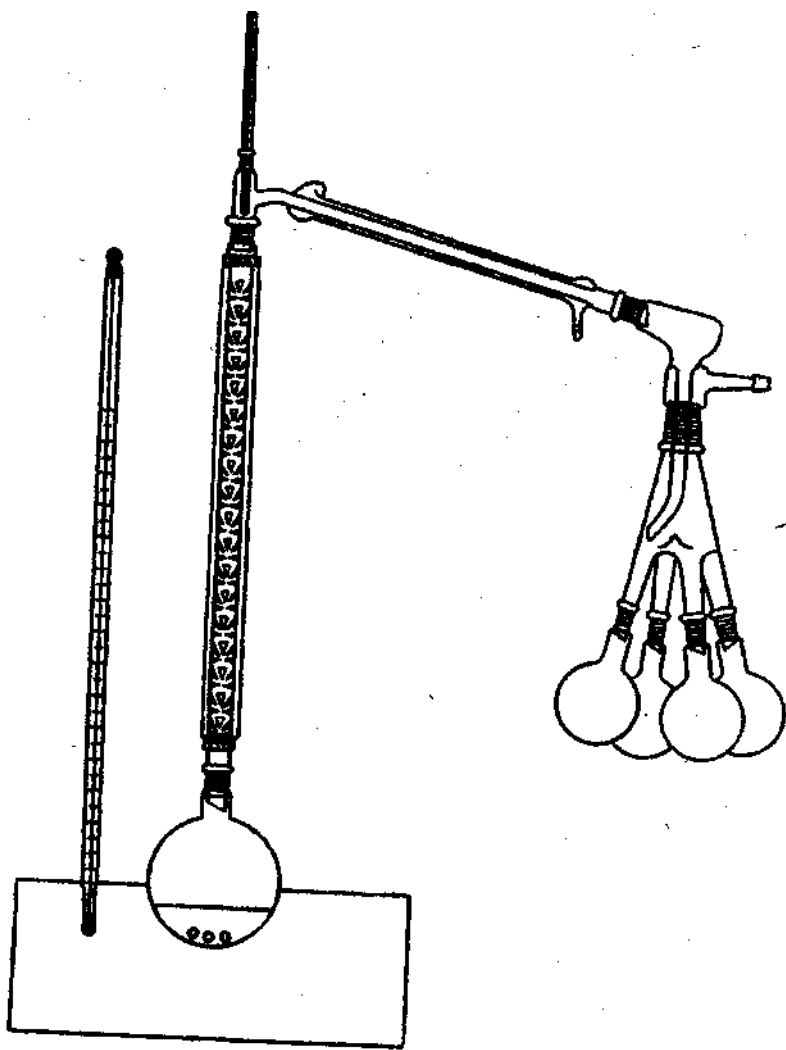


Рис. 15. Установка для перегонки бинарной смеси.

ков в работе используются маленькие мерные цилиндры на шлифах, закрывающиеся шлифованными пробками.

На конец алонжа необходимо надеть хлоркальциевую трубку.

После сборки прибора вынимают термометр из дефлегматора. Вставляют химическую воронку (конец ее трубки должен находиться ниже отвода у дефлегматора) и наливают смесь. Колбу нагревают на колбонагревателе или на одной из жидкостных бань в зависимости от природы компонентов смеси и осуществляют перегонку в соответствии с методикой проведения перегонки при атмосферном давлении.

Когда начинается отгонка жидкости, а температура установится постоянной, производится построение кривой перегонки (рис. 7). Собрав каждые 2 мл дистиллята, записывают наблюдаемую температуру кипения и составляют график: объем отгона - температура кипения. В ходе разгонки собирают четыре фракции:

1. В начале перегонки температура медленно повышается до некоторого постоянного значения. Собранная до этой температуры фракция — предгон первой фракции.
2. Затем во второй приемник собирают фракцию, кипящую при приблизительно постоянной температуре (первый компонент смеси). Для определения показателя преломления первой фракции берут пробу из второго приемника, для определения общего объема первой фракции контрольной смеси суммируют содержимое первого и второго приемников.
3. Не прекращая нагревания, когда температура паров начинает подниматься, собирают фракцию, кипящую до достижения постоянной температуры — предгон второй фракции.
4. В четвертый приемник собирают вторую фракцию контрольной смеси. Этот отгон впоследствии используют для определения показателя преломления.

Перегонку прекращают, когда в перегонной колбе остается 2-3 мл жидкости. Суммарный объем второй фракции складывается из содержимого третьего и четвертого приемников и остатка в перегонной колбе (или по разности между общим объемом контрольной смеси и первой фракции).

Температура кипения компонентов определяется по ординатам горизонтальных участков полученной кривой разгонки (рис. 5). Количественное соотношение компонентов в смеси определяется в об. % по количествам отогнанных фракций.

6. Перегонка с водяным паром

6.1. Теоретические основы

Упругость паров смеси двух растворимых друг в друге жидкостей определяется упругостью паров отдельных компонентов по закону Рауля. Упругость паров смеси, если только не образуется азеотропная смесь, лежит между значениями упругости паров чистых компонентов, а температура кипения смеси находится между температурами кипения отдельных веществ.

Если два вещества практически нерастворимы друг в друге, то они не оказывают никакого влияния на упругость паров смеси. Общая упругость P паров негомогенной смеси определяется суммой упругостей паров отдельных компонентов: $P = p_A + p_B$ где A — высококипящее соединение, B — вода, p_A и p_B — упругости паров высококипящего соединения и воды соответственно.

Таким образом, суммарная упругость паров такой смеси больше упругости паров каждого отдельного компонента, и температура кипения смеси всегда ниже температуры кипения самого низкокипящего компонента.

Температура кипения гетерогенной смеси достигается тогда, когда суммарное давление становится равным атмосферному. Поэтому температура кипения такой смеси, например, при атмосферном давлении 760 мм рт. ст., всегда будет ниже 100 °С. Состав пара, а, следовательно, и дистиллята, определяется по закону Авогадро: при температуре кипения компоненты A и B переходят в мольном соотношении, отвечающем соотношению их парциальных давлений p_A и p_B :

$$n_A / n_B = p_A / p_B,$$

где n_A и n_B — мольные доли компонентов в перегоняемом дистилляте.

Весовое соотношение m_A / m_B получают из уравнения.*

$$m_A / m_B = (M_A \cdot n_A) / (M_B \cdot n_B),$$

где M_A и M_B — молярные массы компонентов.

Наиболее важным практическим случаем двухфазной перегонки является перегонка с водяным паром. Перегретый водяной пар позволяет отгонять вещества с довольно низкой упругостью паров.

Используя последнее уравнение, можно рассчитать, например, состав дистиллята, получаемого при перегонке анилина с водяным паром.

Температура кипения смеси вода-анилин при атмосферном давлении составляет 98,5 °С. Давление пара анилина при этой температуре равно 43 мм рт. ст., давление пара воды — 717 мм рт. ст. Следовательно, весовое соотношение будет составлять:

$$m_{\text{анилин}} / m_{\text{воды}} = (93 \cdot 43) / (18 \cdot 717) = 0,31$$

Таким образом, дистиллят представляет собой смесь анилина и воды в весовом соотношении 0,31 : 1.

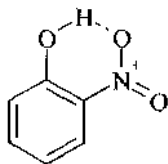
Перегонку с водяным паром применяют:

- 1) для разделения смесей веществ, из которых только одно летуче с водяным паром;
- 2) для очистки веществ от смолистых примесей;
- 3) если она обеспечивает более полное разделение летучих веществ, чем перегонка под уменьшенным давлением.

Сущность перегонки с водяным паром заключается в том, что высококипящие, не смешивающиеся или мало смешивающиеся в воде вещества улетучиваются при пропускании в них водяного пара; затем они вместе с паром конденсируются в холодильнике и попадают в приемник.

Перегонку с водяным паром можно делать как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

Летучесть с водяным паром часто зависит от строения вещества. Так, например, о-нитрофенол, не образует межмолекулярные ассоциаты и вследствие этого имеет более низкую температуру кипения в отличие от *мета*- и *пара*-изомеров. Он также не образует межмолекулярные водородные связи с водой и поэтому плохо растворим в ней. о-Нитрофенол — единственный из трех изомеров, способный перегоняться с водяным паром. На этом основано его выделение из смеси изомеров нитрофенола, образующийся в результате реакции нитрования фенола. В о-нитрофеноле может образовываться внутримолекулярная водородная связь за счет взаимодействия заместителей, находящихся в орто-положении:



6.2. Техника работы

Для того чтобы установить летучесть вещества с водяным паром, небольшое количество его надо нагреть в пробирке с 2 мл воды. Над этой пробиркой держат дно второй пробирки, в которую положен лед. Если конденсирующиеся на холодном дне второй пробирки капли мутные, то вещество летуче с водяным паром.

Прибор, обычно используемый для перегонки с паром больших количеств вещества, показан на рис. 16.

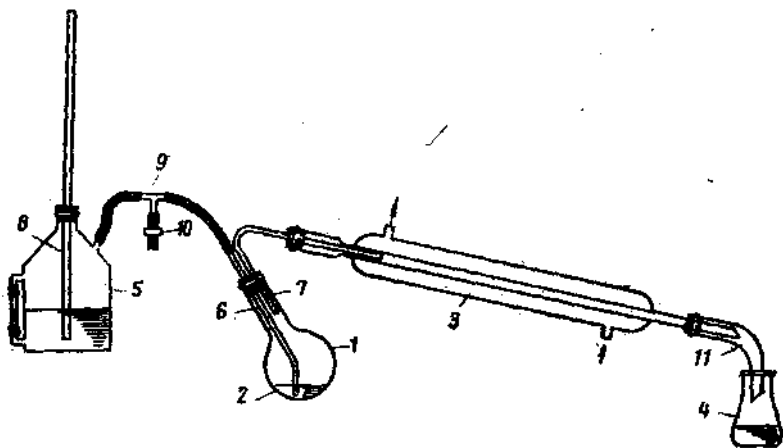


Рис. 16. Прибор для перегонки с водяным паром:

- 1 — круглодонная колба с длинным горлом; 2 — перегоняемое вещество и вода; 3 — холодильник; 4 — приемник; 5 — парообразователь; 6 — трубка, по которой поступает пар; 7 — пароводная трубка; 8 — предохранительная трубка; 9 — тройник; 10 — винтовой зажим; 11 — алонж.

В качестве парообразователя может служить круглая, плоскодонная или коническая колба. Для получения большого количества водяного пара применяют металлические парообразователи (паровики). Все парообразователи должны быть снабжены предохранительной трубкой, которая служит для выравнивания давления.

Обычно перегонку стремятся провести как можно быстрее. Так как в перегонной колбе всегда конденсируется некоторое количество водяного пара, во время перегонки, во избежание переполнения колбы водой, ее следует нагревать на плитке. Чтобы предотвратить переброс перегоняемой жидкости в холодильник и далее в приемник, перегонную колбу следует располагать наклонно.

Если перегоняемый образец является низкоплавким твердым веществом, необходимо внимательно следить за тем, чтобы холодильник не забился. Любое вещество, скапливающееся в холодильнике, можно быстро удалить из него путем отвода воды из охлаждающей рубашки на несколько минут; в результате этого пар перенесет расплавленное твердое вещество в приемник.

Перегонку, как правило, ведут до тех пор, пока дистиллят не перестанет разделяться на две фазы. Убедиться в этом можно, наблюдая отгонку чистой воды, не содержащей маслообразных или твердых примесей в отдельный приемник или на часовое стекло. После этого открывают зажим на трюнике и лишь затем прекращают нагревание парообразователя.

Для перегонки с паром микроколичеств вещества часто удобно генерировать пар *in situ* (непосредственно в колбе) кипячением водного раствора или суспензии органического соединения.

7. Азеотропная перегонка

Многие вещества, взятые в определенном соотношении, образуют друг с другом азеотропные смеси. К числу известных азеотропных смесей принадлежат, например, 96% этиловый спирт (водн.) — т. кип. 78,15 °С — минимальная температура кипения; концентрированная бромоводородная кислота, имеющая постоянную температуру кипения 126 °С — максимальная температура кипения по сравнению с обоими компонентами смеси (бромоводород и вода).

При нагревании смеси двух веществ, образующих азеотроп с максимальной температурой кипения, сначала отгоняется компонент, присутствующий в избытке по отношению к составу смеси азеотропа. После этого отгоняется азеотроп с максимальной температурой кипения (имеющий минимальную упругость паров). При перегонке смеси, образующей азеотроп с минимальной температурой кипения, сначала отгоняется азеотропная смесь, а потом компонент, имеющийся в избытке. Известно более 3000 двойных азеотропных смесей с минимумом температуры кипения и только около 250 с максимумом (как правило, это гомогенные смеси сильно полярного характера) .

Очень большое значение в практике имеет азеотропная сушка. Для этого к высушиваемому веществу добавляют соединение, образующее с водой азеотропную смесь и, желательно, не смешивающееся с водой на холоду (например, бензол). Затем смесь нагревают, отгон конденсируют в нисходящем холодильнике и собирают в градуированную емкость. Вода, образующая с бензолом азеотропную смесь (т. кип. смеси 60 °С, воды — 100 °С, бензола — 80 °С), разделяется в приемнике на два слоя. Таким способом можно не только высушить вещество, контролируя момент окончания выделения воды, но и наблюдать за течением реакций, при ко-

*** Известные азеотропные смеси приведены в кн.: Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М, Мир, 1976.

торых выделяется вода, а также отгонкой воды смещать равновесные реакции в желаемом направлении.

Наиболее часто для отделения воды при азеотропной сушке используют бензол, изомерные ксилолы, толуол, хлороформ и тетрахлорид углерода. При этом не надо забывать, что CHCl_3 и CCl_4 тяжелее воды.

Литература

1. Лабораторные работы по органической химии. Изд. 3-е. Под ред. проф. О. Ф. Гинзбурга и чл.-корр. АН СССР А. А. Петрова. М.: Высшая школа, 1974.-286 с.
2. Основной практикум по органической химии. Пер. с нем. М.: Мир, 1973. -208 с.
3. Органикум. Т. 1. М.: Мир, 1979. -453 с.
4. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1993.-240 с.
5. Лабораторная техника в органической химии. Под. ред. Б. Кейл. М.:Мир, 1966.-751 с.
6. Грандберг И. И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии: Пособие для студ. вузов. -4-изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2001.-352 с: ил.
7. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: Пособие для вузов / Н. Н.Артемяева, В. Л. Белобородое, С. Э. Зурабян и др.; Под ред. Н. А. Тюкавкиной. - 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2002. — 384 с: ил.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Перегонка органических соединений.....	4
1. Общие положения.....	4
2. Температура кипения, ее определение.....	6
3. Простая перегонка при атмосферном давлении.....	9
4. Простая перегонка в вакууме.....	13
5. Ректификация.....	18
5.1. Введение.....	18
5.2. Ректификация бинарной смеси при атмосферном давлении.....	21
6. Перегонка с водяным паром.....	24
6.1. Теоретические основы.....	24
6.2. Техника работы.....	25
7. Азеотропная перегонка.....	27
Литература.....	29

Учебное издание

Галина Фёдоровна Названова

**Очистка и идентификация органических
соединений**

**Часть I
Перегонка**

Методические указания

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 24.06.05
Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Усл.-печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 1,82. Тираж 150 экз. Заказ № 309
Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»