

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР
Куйбышевский государственный университет
Кафедра органической химии

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методические указания и лабораторный практикум
по курсу
"Органическая химия"
Часть I
Для студентов 3 курса

Куйбышев 1988

Лабораторный практикум по органической химии /часть I/, предназначенный для студентов специальности "химия", содержит основные сведения о методах выделения, очистки, определения физических констант и анализа органических соединений. Изложение теоретических основ методов и описание техники эксперимента, включенные в настоящее пособие, предусматривают возможности обоснованного выбора методики выделения индивидуального вещества и овладения основными приемами работы при прохождении практикума.

Данное пособие может быть также рекомендовано студентам специальности "биология", изучающим курс органической химии.

Составители:

Пурыгин Петр Петрович, Дерябина Галина Ивановна, Названова Галина Федоровна, Журавлева Ирина Ивановна, Белова Инна Алексеевна.

Подписано в печать 12.12.88. Формат 60x84/16. Бумага белая оберточная. Печать оперативная. Объем 7,25 п.л., 7 уч.-изд.л.,

Тираж 300 экз. Бесплатно. Заказ № 1888.

Куйбышевский госуниверситет, 443011, г. Куйбышев, ул. ак. Павлова, 1.
Типография им. Мяги Куйбышевского полиграфического объединения,
443099, г. Куйбышев, ул. Венцека, 60.

Выделение из смесей индивидуальных соединений, освобождение их от примесей /очистка/, идентификация /установление соответствия между исследуемым соединением и уже известным/ или определение строения ранее неизвестного соединения являются обязательными этапами работы в органической химии как с синтезированными, так и с природными веществами.

Важнейшие из методов выделения и очистки органических соединений основаны на различиях компонентов смеси:

- по размеру частиц или по плотности /фильтрация, разделение с помощью мембран или молекулярных сит, центрифугирование, осаждение, декантация/;
- по способности распределяться между двумя различными фазами /перегонка: жидкость - газ, возгонка: газ - твердое вещество, перекристаллизация: твердое вещество - жидкость, экстракция: жидкость - жидкость или твердое вещество - жидкость, хроматография: газ - жидкость, жидкость - жидкость, жидкость - твердое вещество, газ - твердое вещество/.

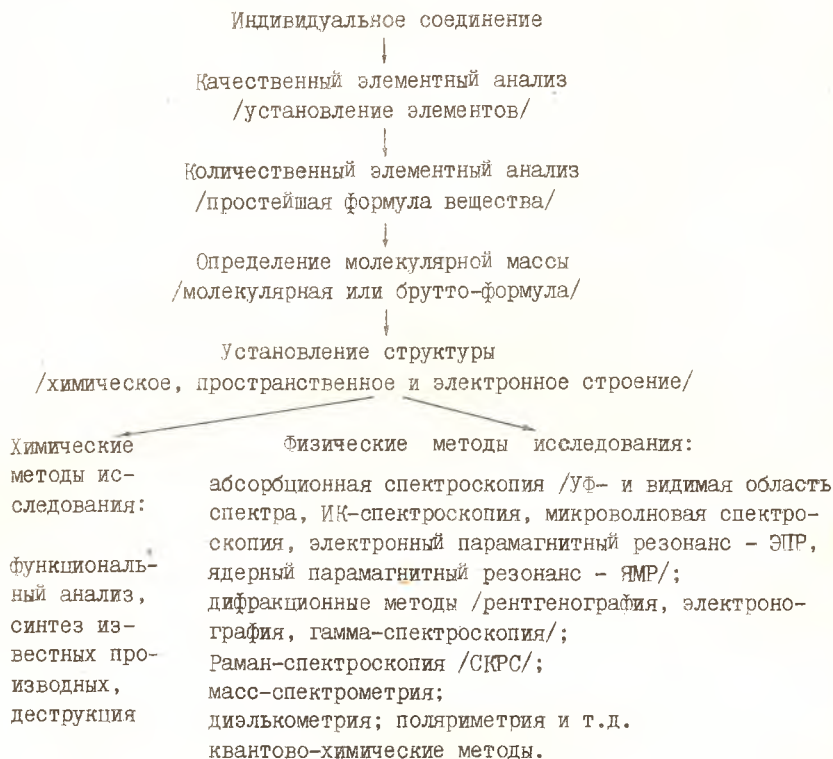
Иногда для разделения смесей используются химические реакции: ионный обмен на катионите или анионите; синтез легко разделяющихся производных /например, оксимов, гидразонов или фенилгидразонов альдегидов и кетонов, 2,4-динитропроизводных аминокислот и т.п./.

Различия в скорости движения частиц в электрическом поле позволяют разделять смеси с помощью электрофореза /например, аминокислоты/. Применяются также комплексные методы /в частности, экстракционная кристаллизация/.

Операции по очистке органических соединений проводятся многократно до достижения постоянных значений физических констант /температуры кипения и плавления, показатель преломления, плотность, хроматографическая константа R_f , ИК-спектр и т.д./.

ляют идентифицировать известные вещества с помощью литературных данных.

Структуру неизвестных или впервые синтезированных соединений устанавливают по следующей схеме:



Доказательство структуры неизвестного соединения осуществляется путем химического синтеза /встречный синтез/ и последующей идентификации продуктов. Впервые полученные соединения подвергаются проверке на биологическую активность.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими свойствами в определенных условиях /температура и давление/. Из этих физических свойств легче всего определяются и, как правило, приводятся в химической литературе при описании отдельных соединений следующие: температура плавления, температура кипения, плотность, показатель преломления, а в определенных случаях также вращение плоскости поляризации света, величина ϵ , ИК-, УФ-, ПМР- и масс-спектры.

Наиболее просто установить тождество неизвестного соединения с известным /идентификация/, а также доказать его чистоту, определив его физические константы и сравнив их с имеющимися литературными данными. Вещество можно признать чистым только тогда, когда физические константы его не изменяются после повторной очистки-перегонки, перекристаллизации, возгонки, хроматографирования и т.д.

Абсолютно чистое вещество можно представить себе лишь теоретически. В практике чистым называют вещество, содержащее примеси ниже определенного предела. Интерес к чистым веществам обусловлен потребностями современной науки и техники в материалах с особыми физико-химическими свойствами.

Температура плавления

Теоретические основы

Температура плавления /Т.пл./ является важнейшей константой, характеризующей твердое вещество.

Температурой плавления соединения называют температуру, при которой его кристаллическая фаза находится в равновесии с собст-

венным расплавом. Т. пл. соответствует также температуре, при которой давление пара над твердым веществом равно давлению пара над жидкостью.

Определить Т. пл. можно в процессе плавления или в процессе кристаллизации расплава, так как, если исключено переохлаждение, то температура кристаллизации совпадает с Т. пл. Обычно под температурой плавления подразумевают интервал температур между появлением первых капель жидкости и полным переходом твердого вещества в жидкое состояние. Для чистых индивидуальных веществ этот интервал изменяется долими градуса. Точнее определить температурный интервал плавления можно путем повторного расплавления образца после его застывания.

При наличии примеси Т. пл. всегда понижается. Этому экспериментальному факту можно дать объяснение с помощью диаграммы зависимости давления пара от температуры /рис. I/.



Рис. I. Диаграмма зависимости давления пара от температуры

Кривая АВ на диаграмме соответствует изменению давления пара чистого твердого вещества в области температур T_A – T_B . Кривая ВС отражает температурную зависимость давления пара того же вещества, но в жидком состоянии. В точке В пересечения данных кривых реализуется равновесие между твердой и жидкой фазами при давлении пара и над жидкостью, и над твердым веществом, равным P_B . Температура, соответствующая точке В, является температурой плавления индивидуального вещества T_B . Если к раствору чистого вещества добавить небольшое количество примеси, то, согласно закону Рауля, давление пара жидкости над таким раствором уменьшится во всем температурном интервале /кривая ДЕ/. Точка Д пересечения кривых АД и ДЕ смещается в область более низких температур и давлений, то есть снижение давления пара над расплавом, содержащим примеси, приводит к понижению Т. пл. загрязненного вещества ($T_D < T_B$).

Таким образом, смеси веществ должны плавиться при более низкой температуре, чем составляющие их индивидуальные вещества. Отсутствие депрессии температуры плавления смеси исследуемого веществ-

ва со стандартными рассматривается как доказательство их идентичности /или их полной взаимной нерастворимости/. Этим пользуются для идентификации химических соединений. Для этого смешивают в равных количествах /по 0,05 или 0,1 г/ исследуемое вещество и химически чистое стандартное вещество /вещество сравнения/ и определяют Т пл. смеси. Если проба смешения плавится при той же температуре, что и каждый компонент в отдельности, то идентичность исследуемого вещества со стандартным считается доказанной. Если же проба смешения плавится при более низкой температуре, чем каждый компонент в отдельности, то это значит, что исследуемое вещество не идентично стандартному.

Определение температуры плавления пробы смешения – наиболее широко используемый и легко применимый критерий идентичности, которым, однако, следует пользоваться с осторожностью. Наличие депрессии указывает на различие веществ, но отсутствие депрессии наблюдается иногда в случае двух сравнительно сложных соединений, имеющих незначительные структурные различия.

Техника эксперимента

Наиболее распространенным из всех методов определения температуры плавления органических веществ является определение Т. пл. в капилляре. Техника его исполнения несложна. Небольшое количество тонко растертого и хорошо высушенного препарата помещают в запаянный с одного конца тонкостенный капилляр длиной 45–50 мм и диаметром 1,0–1,2 мм для бесцветных и 0,8–1,0 мм для окрашенных веществ /для воскообразных веществ и волокнистых веществ можно использовать капиллярные трубки несколько большего размера/. Для заполнения капилляра его открытый конец несколько раз вдавливают в порошкообразное вещество, помещенное на часовое стекло. После этого капилляр несколько раз ударяют заполненным концом о поверхность стола. Наполненный капилляр бросают запаянным концом вниз 10–15 раз через стеклянную трубку высотой 800 мм и диаметром 15–20 мм, поставленную вертикально на стеклянную или кафельную пластинку, до уплотнения вещества в слой 2–3 мм. Температуру плавления гигроскопических веществ определяют в капиллярах, запаянных с обоих концов; при этом капилляр должен быть погружен целиком в нагревательную баню /нагревательный блок/.

Капилляр закрепляют на термометре резиновым колечком /кольцо отрезают от подходящего по размерам резинового шланга/, медной проволокой или приклеивают верхний конец каплей серной кислоты. Проба вещества должна находиться на уровне ртутного резервуара термометра.

При переходе из твердого состояния в жидкое в обычных условиях нагревания в капилляре можно наблюдать следующие явления: усадка вещества /столбик вещества меняет свою форму, сжимаясь и отставая от стенок капилляра, без видимого перехода в жидкое состояние/; отпотевание /на внутренней поверхности капилляра появляются капельки жидкости, вещество спекается, не теряя своей связности/; частичное плавление /в капилляре наряду с твердыми частицами образуется мениск жидкости по всему сечению капилляра/. После этого при несколько более высокой температуре наступает состояние полного расплавления.

Температуру плавления большей частью отмечают по термометру, когда вещество полностью расплавилось, образовав прозрачный расплав.

Чтобы избежать довольно больших и порой недостаточно надежных поправок на выступающий столбик ртути, рекомендуется применять укороченные термометры из набора ТЛ-6 /по Аншютцу/.

Некоторые органические вещества плавятся с разложением /появление окраски, выделение газа/. Температура разложения обычно нечетко выражена и часто не может быть точно воспроизведена.

Определение температуры плавления в капиллярах может быть выполнено очень точно, если в предварительном опыте определить приблизительно $T_{пл.}$ вещества и затем капилляр с веществом поместить в прибор, нагретый на несколько градусов ниже этого приблизительного значения.

Известно несколько конструкций приборов для определения температуры плавления капиллярным методом. Наиболее распространены два типа приборов, выпускаемых промышленностью нашей страны.

Прибор ПТОП. Этот прибор /рис.2/ состоит из круглодонной колбы I вместимостью 100–150 мл с горлом длиной 90 мм и диаметром 30 мм. В колбу наливают на 2/3 ее объема теплоноситель, в качестве которого используют концентрированную серную кислоту, парафиновое масло, силиконовое масло. Серную кислоту, применение которой требует большой осторожности, можно использовать при определении $T_{пл.}$ до 250°C . Если концентрированная серная кислота приобретает в процессе работы буроватый оттенок, то для обесцвечивания к ней прибавляют несколько кристаллов нитрата калия или нитрата натрия. Смесь концентрированной серной кислоты /7 масс.ч./ и сульфата калия /3ч./ после 5-минутного кипячения при энергичном перемешивании превращается в прозрачную жидкость, которую можно использовать как теплоноситель до 320°C /смесь гигроскопична и ее следует предохранять от увлажнения/.

В горло колбы вставляют специальную пробирку 3 длиной 150 мм и диаметром около 15 мм со шлифом, имеющим отверстие 4, которое в процессе работы должно быть совмещено с отверстием на шлифе колбы /во избежании взрыва, возможного при нагревании герметично закрытого сосуда/; кроме того, на пробирке имеется для сообщения с атмосферой отверстие 5. Пробирку закрывают корковой пробкой 6 со вставленным в нее укороченным термометром, нижний конец которого должен находиться на несколько миллиметров выше дна пробирки. При определении $T_{пл}$ веществ, плавящихся ниже 170°C , применяют порожнюю пробирку; для веществ с $T_{пл}$ выше 170°C в пробирку наливают концентрированную серную кислоту или силиконовое масло так, чтобы ртутный резервуар термометра был погружен в теплоноситель. Для веществ с $T_{пл}$ $250\text{--}320^{\circ}\text{C}$ пробирку и колбу наполняют упомянутой выше смесью серной кислоты и сульфата калия.

Содержимое колбы нагревают до температуры на $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$ ниже предполагаемой температуры плавления препарата, измеряя температуру в приборе термометром, после чего в пробирку помещают укороченный термометр 7 с капилляром 8 так, чтобы ни термометр, ни капилляр не касались дна и стенок пробирки. Затем продолжают нагревать прибор, повышая температуру со скоростью $0,5^{\circ}\text{C}$ в минуту. Если вещество в процессе плавления разлагается, то скорость нагрева увеличивают до $2\text{--}3^{\circ}\text{C}$ в минуту или капилляр с препаратом помещают в прибор, предварительно нагретый до температуры приблизительно на 5°C ниже предполагаемой $T_{пл}$. Началом плавления считают появление первой капли расплавленного вещества или появление мениска в капилляре, а концом – момент полного расплавления вещества. Обе температуры отмечают и считают интервалом плавления исследуемого вещества.

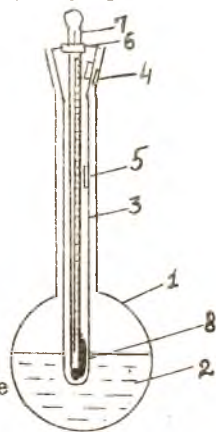


Рис.2. Прибор ПТОП:
1-круглодонная колба;
2-теплоноситель; 3-пробирка; 4, 5-отверстия;
6-пробка; 7-термометр;
8-капилляр с пробой

Прибор ПТП

В отличие от описанного выше, в приборе ПТП /рис.3/ предусмотрен электронагрев капилляра с пробой. Прибор предназначен для определения $T_{пл}$.

веществ в диапазоне от 20 до 340°C при регулируемых скоростях нагрева 1, 2, 3, 4, 6, 8 и 10°C в минуту.

Основной частью прибора является блок-нагреватель I, состоящий из двух сосудов из термостойкого стекла, вставленных один в другой. На внутренний сосуд навита бифилярно константановая проволока 2.

В блок-нагреватель помещают термометр 3 с приспособлением для установки одного-трех капилляров /4/.

Прибор снабжен номограммой 5, позволяющей при определенной фиксированной глубине погружения термометра установить напряжение, необходимое для заданной скорости нагревания.

Для удобства наблюдения за плавлением вещества и шкалой термометра на приборе установлены приспособление 6 с фокусировкой и два осветителя 7 с рефлекторами.

Исследуемый образец тонкоизмельченного сухого вещества помещают в капилляр 4, запаянный с одного конца, который устанавливается так, чтобы столбик вещества находился на уровне середины ртутного резервуара термометра. Затем включают прибор в сеть.

По номограмме 5 определяют напряжение, соответствующее необходимой скорости нагрева, включают нагреватель I и осветители. При помощи ручки регулятора 8, следя за показанием вольтметра 9, устанавливают необходимое напряжение. За процессом плавления наблюдают при помощи оптического приспособления 6, а за показанием термометра – с помощью дополнительной лупы.

Ввиду некоторого влияния температуры окружающей среды и движения воздуха вокруг нагревателя, необходима дополнительная коррекция скорости нагрева, которая осуществляется вручную регулятором напряжения 8.

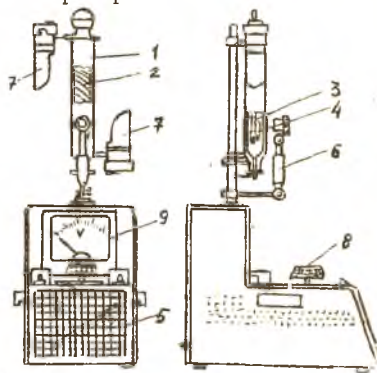


Рис.3. Прибор ПТП для определения температуры плавления: 1-блок-нагреватель; 2-константановая спираль; 3-термометр; 4-капилляр с исследуемым веществом; 5-номограмма; 6-оптическое устройство; 7-осветитель с рефлектором; 8-регулятор напряжения; 9-вольтметр

При использовании приборов ПТОП и ПТИ полезно предварительно провести грубое прикидочное определение температуры плавления вещества. Для этого на шарик термометра помещают несколько крупинок вещества, и держа термометр в горизонтальном положении, медленно нагревают его на электроплитке до расплавления вещества. При этом следят за показаниями термометра. Таким путем можно определить температуру плавления с точностью до 2-3°C.

Температура кипения

Теоретические основы

Температура кипения /Т. кип./ веществ, в отличие от температуры плавления, очень сильно зависит от давления, и ее точное определение связано со значительными трудностями. Под температурой кипения обычно подразумевают температуру жидкости, при которой давление ее насыщенного пара над плоской поверхностью раздела фаз равно внешнему давлению. При незначительном отклонении давления насыщенных паров от нормального выполняется правило:

$$\Delta T = C_0 (760 - p) T,$$

где ΔT - отклонение температуры кипения от нормальной, К;

C_0 - эмпирический коэффициент;

p - давление, при котором была измерена температура T , мм.рт.ст.

Коэффициент C_0 имеет следующие значения:

Вещества с очень низкими температурами кипения	0,00014
Большинство веществ	0,00012
Вода, спирты, карбоновые кислоты	0,00010

В большинстве случаев температуру кипения определяют при помощи термометра, погруженного в паровую фазу. Температура кипения, определяемая в парах, всегда ниже истинной, так как пар несколько переохлаждается и требуется время для достижения и установления теплового равновесия фаз жидкость-пар. Поэтому при перегонке любой жидкости первые капли дистиллята отгоняются при более низкой температуре. Наоборот, к концу перегонки, когда в колбе остается мало жидкости в результате перегрева, дистиллят отгоняется при более высокой температуре.

В связи с этим по существующему стандарту температуру кипения определяют как интервал между начальной и конечной температурами кипения при нормальном давлении (760 мм рт.ст., или 1013 гПа). При этом начальной температурой кипения считают температуру, при которой в приемник перегоняются первые пять капель жидкости, а конечной – температуру, при которой в приемник переходит 95% жидкости. Но, строго говоря, температурой кипения жидкости является такая температура, которую показывает термометр, соприкасающийся одновременно с жидкой и паровой фазами; в этом случае температура измеряется в условиях равновесия.

Величина температуры кипения вещества в значительной степени зависит от размеров его молекул и вклада межмолекулярных взаимодействий. Так, для нормальных алканов (C_4 – C_{12}) характерно возрастание температуры кипения на 20–30°C для каждого последующего члена гомологического ряда. Усиление межмолекулярных взаимодействий /при одинаковом количестве атомов углерода/ в ряду: простые эфиры < альдегиды < спирты – приводит к росту температур кипения в той же последовательности. Весьма существенно увеличивается температура кипения вещества в случае образования межмолекулярных водородных связей /спирты, амины, карбоновые кислоты и т.п./.

Влияние загрязнений на температуру кипения сильно зависит от характера примесей. Так, значительное влияние оказывают остаточные количества легколетучего растворителя. Напротив, примесь вещества с той же самой температурой кипения вообще не изменяет /при идеальном поведении/ температуры кипения в соответствии с законом Рауля. Как правило, примеси в незначительных количествах оказываются для температуры кипения гораздо менее существенными, чем для температуры плавления.

Таким образом, можно сделать вывод, что температура кипения не может иметь такого же значения в качестве критерия чистоты вещества, которое имеет температура плавления.

Техника эксперимента

Для точного определения температуры кипения используют приборы – эбулиометры. Принцип действия эбулиометра основан на том, что исследуемое вещество нагревается с обратным холодильником до кипения и измеряется температура конденсирующихся на специальной ячейке паров. При соответствующей конструкции исключаются тепловые

потери и перегрев паров. Однако для работы с такими приборами обычно необходимы большие количества вещества /от нескольких мл до десятков миллилитров/.

Если имеется достаточное количество жидкости ≥ 10 мл/, то температуру кипения можно определить, проведя перегонку, по кривой кипения /в координатах: температура – объем дистиллята/. При этом следует обратить внимание на то, чтобы ртутный резервуар термометра полностью омывался парами, был смочен сконденсированной жидкостью и не был погружен слишком глубоко в перегретый пар /см. стр 23, раздел "Перегонка"

При работе с малыми количествами вещества используют микрометод определения температуры плавления по Сиволобову.

Маленькую стеклянную пробирку длиной 50 мм и диаметром 3-5 мм наполняют испытуемой жидкостью на высоту 10 мм и помещают в нее открытым концом капилляр /длиной 55 мм, диаметром 1-1,2 мм/, запаянный на расстоянии 8-10 мм от нижнего края /поверхность жидкости, температуру кипения которой необходимо определить, должна быть выше точки заплавления/.

Пробирку прикрепляют резиновым или металлическим кольцом к термометру /рис.4/, помещают в прибор для определения температуры плавления /типа ПТОП/ и нагревают.

За 10-15°C до предполагаемой температуры кипения скорость нагревания уменьшают до 1°C в минуту. Вблизи точки кипения из капилляра начинают выделяться отдельные пузырьки воздуха, число которых очень быстро увеличивается, а затем появляется непрерывная цепочка маленьких пузырьков пара испытуемой жидкости. Этот момент считают точкой кипения вещества и отмечают показания термометра. Определение повторяют несколько раз, применяя каждый раз новый капилляр и новую порцию испытуемого вещества. Скончательным результатом считают среднее арифметическое из всех определений. Эту величину, приведенную к нормальному давлению, принимают за температуру кипения вещества. Для приведения температуры кипения к нормальному давлению сначала наблюдаемое давление приводят к температуре 0°C, вычи-



Рис. 4. Определение температуры кипения по Сиволобову

тая из показаний барометра:

2 мм рт.ст. при температуре окружающей среды 13-20°C

3 мм рт.ст. -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- 21-28°C

4 мм рт.ст. -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- -"- 29-35°C

Затем, пользуясь табл. I., в значение наблюдаемой температуры кипения вносят поправку на каждый миллиметр ртутного столба разности между нормальным давлением /760 мм рт.ст./ и наблюдаемым, приведенным к 0°C.

При давлении ниже 760 мм рт.ст. поправку прибавляют, в противном случае вычитают.

Таблица I

Поправки для приведения наблюдаемой температуры кипения к нормальному давлению

Температурные пределы кипения, °C	Поправка, °C на каждый мм рт.ст.	Температурные пределы кипения, °C	Поправка, °C на каждый мм рт.ст.
10-30	0,035	130-150	0,050
30-50	0,038	150-170	0,052
50-70	0,040	170-190	0,054
70-90	0,042	190-210	0,057
90-110	0,045	210-230	0,059
110-130	0,047	230-250	0,062

Плотность

Теоретические основы

Определение плотности газообразных, жидких и твердых веществ осуществляется с целью определения степени их чистоты и идентификации, исследования свойств, определения концентрации двухкомпонентных растворов спиртов, кислот и оснований.

Плотность чистого вещества ρ - физическая величина, равная отношению массы m вещества к занимаемому им объему V :

$$\rho = m/V$$

Единицей плотности в Международной системе единиц /СИ/ является килограмм на кубический метр; в единицах СГС плотность выражается в граммах на кубический сантиметр.

Относительная плотность вещества - величина, равная от-

ношению его плотности к плотности некоторого другого вещества при определенных физических условиях. Такими стандартными веществами служат вода при температуре 3,98°C и нормальном атмосферном давлении 760 мм рт.ст. или 1013 гПа/ или сухой воздух при 20°C и нормальном атмосферном давлении:

$$d = \rho / \rho_0,$$

где ρ - плотность вещества,

ρ_0 - плотность стандартного вещества.

Относительная плотность - безразмерная величина. Относительную плотность жидкости принято относить к температуре 20°C и к плотности воды при 3,98°C /4°C/. В этом случае относительная плотность обозначается d_4^{20} .

Если плотность жидкости по условиям опыта определяют не при 20°C, а при другой температуре t , ее значение d_4^t может быть пересчитано на нормальное значение по формуле:

$$d_4^{20} = d_4^t + a(t - 20),$$

где d_4^t - относительная плотность исследуемой жидкости при температуре испытания $t^\circ\text{C}$; a - средняя температурная поправка на 1°C. Значения поправок a представлены в таблице 2.

Таблица 2

Температурные поправки при определении плотности

Относительная плотность	Поправка <u>a</u>	Относительная плотность	Поправка <u>a</u>
0,810-0,820	0,000752	0,880-0,890	0,000660
0,820-0,830	0,000738	0,890-0,900	0,000647
0,830-0,840	0,000725	0,900-0,910	0,000633
0,840-0,850	0,000712	0,910-0,920	0,000620
0,850-0,860	0,000699	0,920-0,930	0,000607
0,860-0,870	0,000686	0,930-0,940	0,000594
0,870-0,880	0,000673	0,940-0,950	0,000581

Относительная плотность является одной из важнейших физико-химических характеристик веществ /особенно жидкостей/, наряду с температурой плавления и кипения.

Для определения относительной плотности обычно пользуются двумя приемами. По одному из них сопоставляют массу исследуемого тела при определенном объеме с массой равного объема стандартной жидкости /пикнометрический метод/; другой прием основан на законе Архимеда и установлении так называемой "плавучести", или "силы выталкивания"/определение с помощью ареометров и гидростатическим взвешиванием/.

Пикнометрами можно определить плотность газов, жидкостей и твердых тел. Это стеклянные тонкостенные сосуды с меткой на горловине или с капиллярным отверстием в пробке, закрывающей горловину пикнометра. Пикнометры для определения плотности газов представляют собой стеклянные сосуды, снабженные двумя кранами.

Определение плотности жидкостей. В лабораторных условиях плотность органических жидкостей обычно определяют в пикнометре емкостью от 1 до 20 мл в зависимости от имеющегося количества вещества. Пикнометр предварительно моют ацетоном, спиртом, эфиром, после чего его просушивают в сушильном шкафу или продуванием воздуха с помощью резиновой груши и трубки с капилляром, который вводят внутрь пикнометра. Сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах при комнатной температуре. Затем определяют "водное число пикнометра", которое является постоянным для каждого пикнометра и соответствует массе воды в объеме пикнометра при 20°C, приведенной к массе воды при 4°C. Предварительно дистиллированную воду кипятят в небольшом стаканчике в течение 10-15 мин. для удаления растворенного в ней воздуха. Затем заполняют ею пикнометр выше метки на шейке пикнометра с помощью резиновой груши, снабженной трубкой с капилляром. Наполненный пикнометр закрепляют в держателе и помещают в водяной термостат при $20^{\circ} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ на 20 мин так, чтобы уровень жидкости в шейке пикнометра был ниже уровня воды в термостате /рис.5/. Затем, не вынимая пикнометр из термостата, доводят уровень воды в шейке пикнометра до метки, отбирая лишнюю воду капилляром или свернутой в жгутик фильтровальной бумагой. Затем пробку и шейку пикнометра тщательно вытирают фильтровальной бумагой. Пикнометр снова закрывают пробкой и выдерживают в термостате еще 10 мин, проверяя положение мениска по отношению к метке. Затем пикнометр

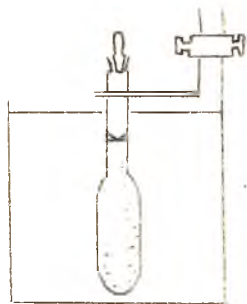


Рис. 5. Определение плотности жидкостей

вынимают из термостата, вытирают снаружи мягкой тканью досуха, составляют под стеклом аналитических весов 15-20 мин и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Полученную массу воды в объеме пикнометра при 20°C приводят к массе воды при 4°C. Для этого решают пропорцию: находят массу воды в объеме пикнометра x при 4°C /0,99823 - плотность воды при 20°C/.

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

Полученная величина $/x/$ является "водным числом" или "водной константой" пикнометра.

Для определения плотности исследуемой жидкости взвешивают сухой, чистый пикнометр и сверяют его с массой, определенной при вычислении "водного числа". Затем пикнометр наполняют исследуемой жидкостью и производят операции, описанные выше для воды. Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине "водного числа" соответствует плотности данного вещества:

$$\alpha \frac{20}{4} = \frac{m - m_0}{B}$$

где B - водное число пикнометра; m - масса пикнометра с веществом; m_0 - масса пустого пикнометра.

В простейших случаях плотность жидкостей может быть приближенно определена с помощью ареометров. Этот метод находит практическое применение, например, при определении плотности серной и азотной кислот. Однако для измерения плотности ареометром требуются большие количества жидкости.

Показатель преломления

Теоретические основы

Показатель преломления - важная константа, позволяющая определить степень чистоты вещества, уточнить его химическую природу, а также определить концентрацию растворов.

При пересечении лучом света границы раздела двух проз-

рачных сред направление луча изменяется, происходит преломление луча. Это явление носит название рефракции, то есть преломления света. Угол α , образованный направлением падающего луча света с нормалью /рис.6/, называется углом падения, а угол β , образованный направлением преломленного луча с продолжением этой нормали – углом преломления.

Согласно закону преломления света, для оптически однородных сред отношение синусов углов падения и преломления есть величина постоянная, называемая показателем преломления или коэффициентом преломления n :

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad /1/$$

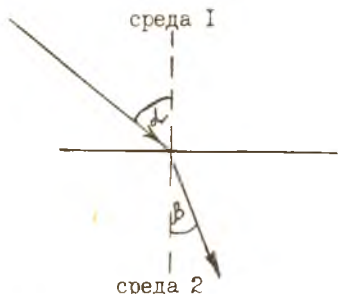


Рис.6. Преломление света на границе двух сред

Показателем преломления называют также отношение скорости распространения света в воздухе к скорости распространения света в испытуемом веществе.

Совокупность методов физико-химического исследования жидкостей, минералов и растворов, основанных на измерении их показателей преломления, называется рефрактометрией. Основными достоинствами рефрактометрии являются быстрота измерений, малый расход вещества и высокая точность /около 0,01%/.

Приборы, служащие для измерений показателя преломления, называются рефрактометрами.

Наибольшее распространение получил метод определения показателя преломления по предельному углу преломления или полного внутреннего отражения.

Когда луч света падает из среды I с показателем преломления n_1 в среду 2 с показателем преломления n_2 , то между углом падения α и углом преломления β существует зависимость:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{или} \quad n_2 \sin \beta = n_1 \sin \alpha \quad /2/$$

Если среда I оптически плотнее среды 2, то угол падения луча α меньше угла преломления /рис.7/. Когда угол падения приближается к своему предельному значению 90° , то и угол преломления

может стать 90° . В этом случае луч $\underline{в}$ не входит во вторую среду, а скользит по поверхности раздела фаз. При дальнейшем увеличении угла падения луч $\underline{с}$ отражается от среды 2. Это явление называется полным внутренним отражением, а угол падения, при котором оно наступает, — предельным углом падения $\mathcal{Y}$. В этом случае уравнение (2) принимает вид:

$$n_2 \sin 90^\circ = n_1 \sin \mathcal{Y}$$

Так как $\sin 90^\circ = 1$, то $n_2 = n_1 \sin \mathcal{Y}$

Если показатель преломления одной среды n_1 известен, то достаточно измерить предельный угол $\mathcal{Y}$, чтобы определить показатель преломления анализируемой среды n_2 .

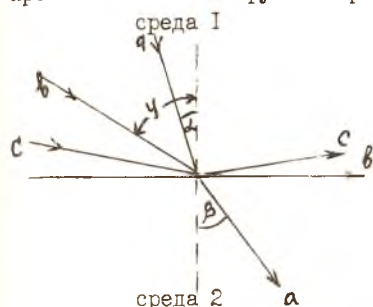


Рис. 7. Полное внутреннее отражение света: $\underline{а}$ — луч, падающий под углом α преломляется под углом β и входит в среду 2; $\underline{в}$ — луч, падающий под предельным углом $\mathcal{Y}$, преломляется под углом 90° ; $\underline{с}$ — луч, падающий под углом, большим, чем предельный угол, не входит в среду 2

Лучи разных длин волн преломляются по-разному. Зависимость показателя преломления света в веществе от длины волны света называют дисперсией света, или рефракционной дисперсией. В качестве меры дисперсии принята разность показателей преломления для спектральных линий водорода $C/653,3 \text{ нм/}$ и $F/486,1 \text{ нм/}$, охватывающих среднюю часть видимого спектра, называемую средней дисперсией $1/n_F - 1/n_C$.

Для определения показателя преломления как константы вещества используется монохроматический свет. Поэтому в рефрактомет-

Важной деталью рефрактометров, основанных на определении предельного угла, является измерительная призма из оптического стекла с точно известным показателем преломления, поэтому каждый рефрактометр пригоден для измерения показателей преломления только в определенном диапазоне их значений.

При рассматривании вышедших из измерительной призмы лучей, близких к предельному, поле зрения трубы рефрактометра оказывается разделенным на освещенную и темную части, граница между которыми соответствует предельному лучу. Показатель преломления зависит от длины волны излучения.

рах устанавливаются также призмы для компенсации различия в длине волны. Благодаря этому можно определять показатель преломления при длине волны желтой линии спектра натрия $D_{589,3 \text{ нм}}$, проводя измерения с использованием в качестве источников освещения дневного света или света лампы накаливания. Длину волны /или спектральную линию/ отмечают при значении показателя преломления нижним индексом - n_D .

Показатель преломления сильно зависит от температуры. Влияние температуры на преломление света в веществе определяется двумя факторами: изменением числа частиц вещества в единице объема и зависимостью поляризуемости от температуры.

Показатель преломления органических жидкостей с ростом температуры на 1°C падает на $4 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-4}$. Поэтому, чтобы можно было делать измерения с точностью до четвертого десятичного знака, жидкие образцы необходимо термостатировать с точностью до $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Температура, при которой производилось измерение показателя преломления, указывается при его значении верхним индексом /например $n_{D, 20}^{25}$ /.

Показатель преломления зависит от концентрации растворов. Поэтому рефрактометрию используют также для определения концентрации растворов, для контроля за процессами разделения; например, можно контролировать перегонку /в аналитических целях/. Показатель преломления бинарной смеси зависит от концентрации компонентов, которую можно вычислить, пользуясь формулами:

$$x = \frac{n - n_0}{F}, \text{ где}$$

x - концентрация раствора, % масс; n - показатель преломления раствора; n_0 - показатель преломления (стандартного растворителя раствора) при той же температуре;

F - фактор, равный величине прироста показателя преломления при увеличении концентрации на 1% /устанавливается экспериментально/.

В случае отклонения от линейной зависимости и для точных определений концентраций необходимо строить калибровочную кривую в координатах "концентрация - показатель преломления".

Если разница в показателях преломления составляющих раствор компонентов равна примерно 0,1, то точность определения концентрации рефрактометрическим методом может составить сотые доли процента.

Значение показателя преломления используется в органической химии для нахождения величины молекулярной рефракции M_R вещества, которая является его константой, не зависящей от температуры.

Зная показатель преломления вещества n^t и его плотность d_4^t , молекулярную рефракцию M_R рассчитывают по уравнению Лорента-Лоренца:

$$M_R = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)d} - \frac{3}{4} \pi N_L \cdot d$$

где M - молекулярная масса вещества; N_L - число Лоренца; d - электронная поляризуемость молекулы.

Молекулярная рефракция позволяет сделать ряд предположений о строении молекулы, она прямо пропорциональна электронной поляризуемости молекулы. Более подробно с этим можно познакомиться в учебниках.

Техника эксперимента

Определение показателя преломления проводится с помощью рефрактометра типа ИРФ-22 /рис.8/.

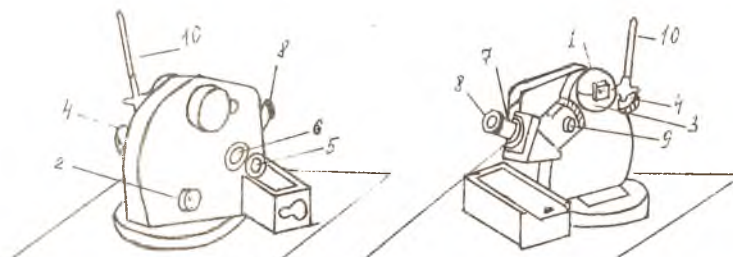


Рис. 8. Общий вид рефрактометра ИРФ-22

Работу на рефрактометре проводят в следующем порядке: открыть верхнее полушарие измерительной головки I, протереть смоченной эфиром ватой гипотенузные грани осветительной А /рис.9/ и измерительной Б /рис.9/ призмы и дать эфиру испариться. Сильно смазывать полушария эфиром не следует. Поворотом маховика 2 /рис.8/ надо привести измерительную головку в такое положение, чтобы плоскость нижнего полушария 3 и гипотенузная плоскость измерительной призмы приняли горизонтальное положение. Затем на плоскость измерительной призмы наносят с помощью оплавленной стеклянной палочки или капиллярной пипетки несколько капель исследуемого вещества / не касаясь палочкой или пипеткой поверхности призмы/ и осторожно закрывают верхнее полушарие I измерительной головки. Осветительное зеркало 4 установить так, чтобы свет поступал к осветительной призме и равномерно освещал поле зрения. Зеркало 5 для освещения шкалы ставят в такое положение, чтобы свет поступал в окошко 6, освещающее шкалу прибора. Глядя в трубу 7, нужно сфокусировать

окуляр 8 так, чтобы шкала прибора /рис.10а/ была отчетливо видна.

Вращая маховичок 2 и наблюдая в окуляр зрительной трубы 8, находят границу света и тени /рис.10б/. Если граница света и тени размыта или окрашена в желто-красный или сине-зеленый цвет, надо при помощи маховичка 9, вращая его в любом направлении, добиться по возможности более полного обесцвечивания этой границы, при этом она становится четкой. С целью поддержания постоянной температуры для окончательного измерения показателя преломления необходимо через штуцеры 10 к верхнему и нижнему полушарию измерительной головки подключить ультратермостат /например, УТ-15/,

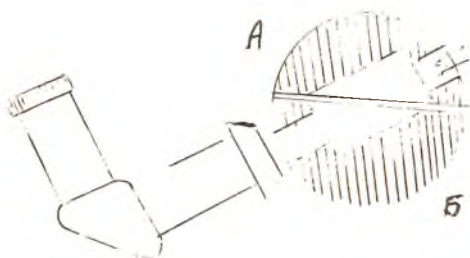


Рис. 9. Измерительная головка ИРФ-22, в разрезе

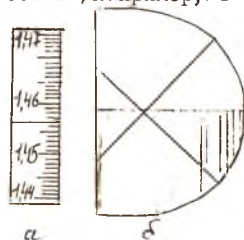


Рис. 10. Снятие показания прибора ИРФ-22

обеспечивающий циркуляцию воды при заданной температуре с точностью $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$. Обычно для измерения показателя преломления устанавливают в термостате с помощью контактного термометра температуру 20°C . Для наблюдения за постоянством температуры около измерительной головки рефрактометра вмонтирован термометр II.

Когда в измерительной головке установится температура 20°C , при помощи маховичка 2 точно совмещают границу раздела света и тени с перекрестием сетки /рис.10б/ и снимают отсчет по шкале показателей преломления. Показатель преломления измеряется с точностью до четвертого знака после запятой.

Первые две цифры /1,45.../ - это ближайшие, находящиеся ниже горизонтального штриха сетки, цифры шкалы. Третий знак после запятой соответствует числу целых мелких делений, расположенных между ближайшим мелким нижним оцифрованным делением и горизонтальным штрихом сетки. Четвертый знак после запятой получается визуально интерполяцией в пределах того деления, в котором находится горизонтальный штрих сетки. Так, в случае, изображенном на рис.10а, *показатель преломления n_D^{20} равен 1,4593.

ПЕРЕГОНКА

Перегонка занимает наиболее важное место среди многочисленных методов очистки и выделения органических веществ. Перегонка представляет собой процесс, основанный на различии состава жидкости и пара. Перегонку чаще всего применяют для очистки жидких веществ, т.е. для отделения от менее летучих примесей, или для разделения смесей жидких (или сжиженных) веществ с различной температурой кипения.

Перегонка /дистилляция/ представляет собой процесс, при котором перегоняемую жидкость нагреванием переводят в парообразное состояние; образовавшийся пар конденсируется в холодильнике, и жидкий дистиллят поступает далее в приемник.

Над всеми жидкостями в результате их испарения устанавливается равновесие между жидкостью и паром, а следовательно, и определенное давление пара. Величина этого давления зависит от природы жидкости и от температуры. С повышением температуры давление пара над жидкостью сильно возрастает.

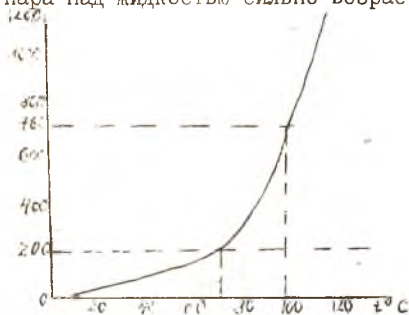


Рис. I. Кривая давления водяного пара

Точка пересечения (на рис. I) горизонтальной прямой, отвечающей давлению 760 мм рт.ст., и кривой давления пара соответствует температуре кипения чистой воды при нормальном давлении. Любая жидкость, не разлагающаяся при нагревании до температуры, при которой давление пара становится равным 760 мм рт.ст., имеет свою характерную температуру кипения при нормальном давлении. Из рис. I видно также, что при давлении 200 мм рт.ст. вода кипела бы примерно при 66°C.

Поскольку температура кипения сильно зависит от давле-

ния, рядом с температурой кипения всегда надо указывать и давление, при котором эта температура кипения наблюдалась. Для упомянутого примера необходимо было бы записать : $T_{\text{кип.}} 66^{\circ}\text{C} / 200 \text{ мм/}$. Если давление не указано, то подразумевается нормальное атмосферное давление, 760 мм рт.ст.

Температура кипения сильно зависит от давления, а содержащиеся в веществе примеси могут влиять на нее по-разному; поэтому она менее пригодна для идентификации жидкостей и характеристики их чистоты, чем температура плавления твердых веществ.

В то же время при перегонке чистого вещества температура кипения постоянна, так как состав пара и жидкости одинаков. В этом случае перегонку применяют только для определения температуры кипения и контроля чистоты вещества.

Различают несколько видов перегонки:

- а/ при атмосферном давлении;
- б/ при уменьшенном давлении, т.е. в вакууме;
- в/ с водяным паром.

Их рассмотрение открывает простая перегонка.

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°C . 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 /рис.2/. Для перегонки низкокипящих жидкостей берут колбу с высокоприсоединенной отводной трубкой для отвода паров /рис.2а/, а в случае высококипящих веществ - с низкоприсоединенной /рис.2б/.



Рис. 2. Колбы Ворца:

- а/ для перегонки низкокипящих жидкостей;
б/ для перегонки высококипящих жидкостей.

В качестве перегонной колбы можно использовать любую круглодонную колбу на шлифе с насадкой Ворца на шлифе. На рис.3 представлен прибор для простой перегонки, собранный на шлифах.

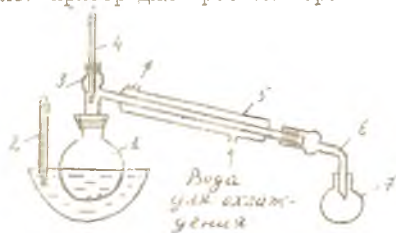


Рис. 3. Прибор для простой перегонки при атмосферном давлении.

Помещенную в колбу I жидкость испаряют, используя в качестве источника тепла один из видов жидкостных бань /водяная, масляная, металлическая/ для равномерного нагрева и во избежание перегрева. Причем всегда нужно следить за температурой в бане с помощью термометра. Температура бани не должна превышать температуру перегоняемого вещества более чем на 25–30°C. Пары поднимаются в насадку Ворца и омывают шарик термометра 4, с помощью которого следят за температурой паров. Затем пары попадают в холодильник 5, из которого конденсат через аллонж 6 стекает в приемник 7. Холодильник, из которого конденсат не попадает обратно в перегонную колбу, а направляется в приемник, называется прямым или нисходящим холодильником. В этом приборе пары и конденсат перемещаются в одном направлении.

Температура кипения контролируется термометром 4, вставленным в шейку насадки Ворца таким образом, чтобы ртутный шарик полностью омывался парами перегоняемого вещества. Верхний край

ртутного шарика должен быть на одном уровне с нижним краем отверстия отводной трубки в шейке насадки Вюрца, где он полностью омывается парами перегоняемого вещества. Если шарик расположен неправильно, то термометр необходимо сменить.

Если температура перегоняемой жидкости ниже $120-130^{\circ}\text{C}$, то в качестве прямого холодильника используют холодильник с водяной рубашкой /холодильник Либиха/. Если температура перегоняемого вещества выше $120-130^{\circ}\text{C}$, то внутренняя трубка холодильника вследствие большой разности температур на её внешней и внутренней поверхности может треснуть. Поэтому при перегонке жидкостей, температура которых выше $120-130^{\circ}\text{C}$ применяется воздушный холодильник, представляющий собой обычную стеклянную трубку диаметром $12-16$ мм. Размер холодильника должен быть таким, чтобы была обеспечена полная конденсация паров. В качестве приемников применяют плоскодонные, круглодонные или конические колбы. Приемник, в котором собирают легко испаряющиеся жидкости, обычно помещают в баню со льдом. Если перегоняемое вещество разлагается влагой воздуха, то применяется алонж с тубусом, к которому присоединяют хлоркальциевую трубку.

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

Для большинства жидкостей характерна склонность к перегреву, т.е. они нагреваются несколько 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 легко воспламеняющимися жидкостями они являются причиной пожара.

Для устранения перегрева и связанных с ним толчков всегда бросают в колбу перед перегонкой несколько "кипятильников" /кипелок/. В качестве таковых используются кусочки пористых материалов: кирпича, неглазурованного фарфора, пемзы. Для этой цели применяют и заплавленный с одной стороны капилляр, который погружается в жидкость открытым концом книзу. 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.

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°C ниже температуры кипения перего-

няемого 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 $\frac{2}{3}$. Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в течение секунды в приемник попадало не более 1-2 капель дистиллята. Практически чистыми веществами считают вещества, перегоняющиеся в интервале 1-2°C. Если жидкость содержит небольшое количество легколетучих примесей, то они предшествуют основной фракции в виде так называемого предгона. 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 падения 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 приводят к тому, что даже чистое вещество перегоняется в интервале нескольких градусов.

Перегонку прекращают, когда в перегонной колбе останется 1-2 мл жидкости /иначе колбу трудно вымыть или она лопнет/.

При простой перегонке также полезно начертить кривую кипения, т.е. построить зависимость объема дистиллята/в миллилитрах/ от температуры кипения /рис.4/:

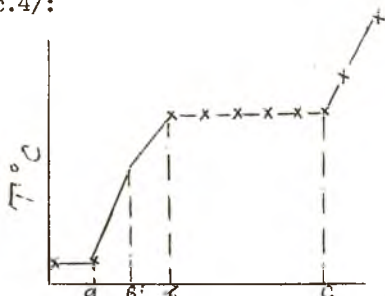


Рис. 4. Кривая перегонки

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

Если предварительно необходимо отгонять большое коли-

чество растворителя, то кривую кипения надо снимать, начиная с точки а т.е. с того момента, когда начнется рост температуры кипения. При этом меняют приемник. Когда отгонка промежуточной фракции /участок а-в/ закончится, начинают перегонять основное вещество /участок в-с/. Объем промежуточной фракции тем больше, чем ближе температуры кипения разделяемых веществ. При перегонке чистых соединений основная фракция /участок в-с/ гонится почти при постоянной температуре. В конце отгонки фракции температура обычно слегка /на 1-2°C/ 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. Однако начало перегонки новой фракции часто бывает трудно определить однозначно. В этом случае надежнее увеличить число фракций /например, а-в' и в'-в/. Эти фракции отмечают на кривой и объединяют после измерения констант /плотности, показателя преломления/.

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

Ректификация

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

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 кипит примерно при 93°C под атмосферным давлением /чистый этанол кипит при 78°C, чистый бутанол при 117,5°C/.

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 качестве примера 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 $p_э$ этанола равно произведению давления пара чистого этанола $P_э$ на мольную долю этанола $X_э$ 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:

$$X_э = \frac{N_э}{N_э + N_б}$$

где $N_э$ – число молей этанола в смеси; $N_б$ – число молей бутанола в смеси.

При 93°C давление пара этанола составляет около 1260 мм рт.ст., следовательно, парциальное давление этанола $P_э$ над рассматриваемой в примере смесью равно;

$$P_э = P_э \cdot X_э = 1260 \cdot 1/2 = 630 \text{ мм рт.ст.} \quad /1/$$

Для бутанола соответственно получаем:

$$P_б = P_б \cdot X_б = 260 \cdot 1/2 = 130 \text{ мм рт.ст.} \quad /2/$$

Когда общее давление паров над смесью достигает 760 мм рт.ст., она начинает кипеть. Поскольку парциальное давление этанола составляет $\frac{630}{760} = 100\% = 83\%$ общего давления, то первоначально конденсирующийся пар содержит 83 мол % этанола и лишь 75 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 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. 5.

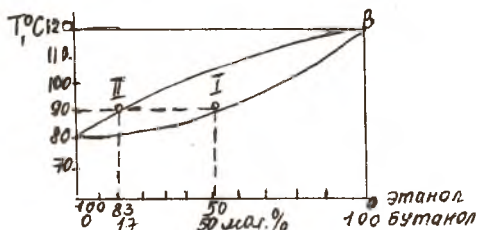


Рис. 5. Диаграмма кипения смеси этанол-бутанол

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°C /точка I/, образуя пар состава 83 моль % этанола и 17 моль % 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 В. Подвергая фракции, собранные в определенных температурных интервалах, повторной простой перегонке, можно в конечном счете осуществить разделение смеси на компоненты. Смеси, подчиняющиеся закону Рауля хотя бы в первом приближении называются идеальными. Встречающиеся на практике реальные смеси ведут себя существенно иначе, чем это предписывается законом Рауля. Так, на диаграммах могут наблюдаться минимумы и максимумы: в этих случаях говорят об азеотропно кипящих смесях, неразделимых с помощью перегонки, поскольку образующийся в этих точках пар имеет состав тот же, что и жидкость.

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/, отдельные из которых представлены на рис.6, позволяют разделять жидкости с разницей температур кипения не меньше 10°C .



Рис.6. Дефлегматоры

Ректификационная колонка должна быть термоизолирована, чтобы проходящие в ней процессы протекали в условиях, максимально приближенных к адиабатическим. 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 наколкой 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, подлежащего 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/.

Различают ректификации: а/при атмосферном давлении; б/ в вакууме /применяется для разделения высококипящих и термически нестойких жидкостей/. Рассмотрим первый случай.

Ректификация при атмосферном давлении. Разгонка смеси двух жидкостей

При выполнении этой задачи необходимо взять определенный объем одной из возможных бинарных смесей: хлороформ-ксилол /о, м-, или п-/ , четыреххлористый углерод-ксилол, циклогексан-кси-

лол /константы веществ - в "Справочнике химика"/. Необходимо определить, какие из приведенных выше веществ были в контрольной смеси и каково было их количественное соотношение /в об. %/ в смеси.

Для разгонки смеси собирают прибор, представленный на рис. 7/кипелки помещают на дно колбы до сборки прибора/. Вместо приемника в работе используется мерный цилиндр объемом 15-25 мл.

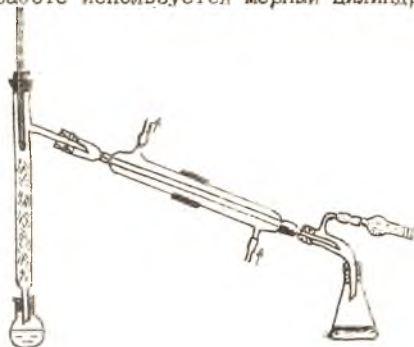


Рис. 7. Установка для перегонки смеси

После сборки прибора, вынимают пробку с термометром из дефлегматора. Вставляют воронку /конец трубки ее должен находиться ниже отвода у дефлегматора/ и наливают смесь. Колбу, наполненную разделяемой смесью не более чем на 2/3, нагревают на плитке /или бане, в зависимости от природы компонентов смеси/ так, чтобы началось медленное равномерное кипение и дистиллят переходил в приемник со скоростью 1-2 капли в секунду. При слишком быстрой перегонке пар *по-*падает в холодильник, не успевая прийти в равновесие со стекающим навстречу конденсатом, и поэтому разделение смеси становится невозможным. В ходе перегонки следует соблюдать все указания по подготовке прибора и проведению работы, данные в разделе "Перегонка при атмосферном давлении"

Когда начинается отгонка жидкости, а температура установится постоянной, производится построение кривой перегонки /рис. 4. Собрав каждые 2 мл дистиллята, записывают наблюдаемую температуру кипения и составляют график: объем отгона - температура кипения. В ходе разгонки собирают три фракции:

1. В начале перегонки температура медленно повышается до некоторого постоянного значения. Собранную до этой температуры фракцию - предгон, а также фракцию, кипящую при приблизительно постоянной температуре /1-й компонент смеси/ переливают в плоско-

донную колбу /предварительно измерив объем/.

2. Не прекращая нагревания, когда температура паров начинает подниматься, собирают промежуточную фракцию.

3. С момента прекращения быстрого роста температуры до конца перегонки /приблизительно постоянная температура/ - вторая основная фракция.

Когда в перегонной колбе останется 3-5 мл жидкости, мерный цилиндр заменяют чистой сухой пробиркой и собирают в нее остаток третьей фракции. Этот отгон впоследствии используют для определения показателя преломления и удельного веса /а также определяют его объем для определения общего объема второй основной фракции контрольной смеси/.

Перегонку прекращают, когда в перегонной колбе остается 2-3 мл жидкости. Если объем средней фракции превысит 3-4 мл, ее надо перегнать повторно в более медленном темпе с целью выделения из нее дополнительно первой и третьей фракции.

Затем высушивают весь прибор, помещают в перегонную колбу первую фракцию, отгоняют из нее и отбрасывают I мл вещества и далее медленно отгоняют еще 3-5 мл легкокипящего вещества с целью определения констант первого компонента.

Температура кипения компонентов определяется по ординатам горизонтальных участков полученной кривой разгонки /рис.4/. Количественное соотношение компонентов в смеси определяется в об.% по количествам отогнанных фракций /I-й и 3-й/.

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 становится равным внешнему давлению при более низкой температуре.

Для создания вакуума применяются водоструйные и масляные насосы. При достаточном напоре водоструйные насосы создают вакуум в 8-15 мм рт.ст. Для приблизительной оценки температуры кипения при определенном внешнем давлении достаточно знать температуру кипения при каком-либо другом известном давлении. Для грубой оценки может служить следующее эмпирическое правило: при уменьшении внешнего давления вдвое, температура кипения понижается примерно

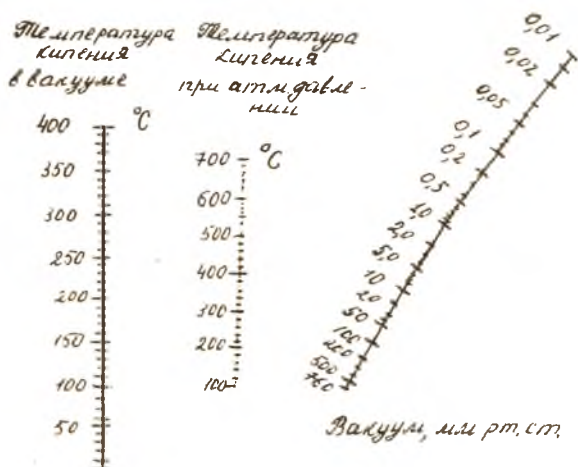


Рис. 8. Номограмма, позволяющая определять температуру кипения жидкости при любом заданном давлении.

На рис. 9 изображена установка для вакуумной перегонки.

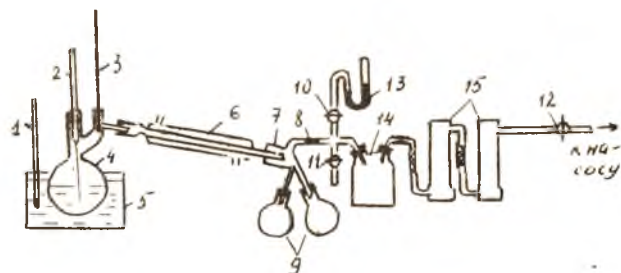


Рис.9. Установка для вакуумной перегонки:

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

на 15°C . Так, вещество с температурой кипения 180°C при нормальном давлении будет кипеть при 380 мм рт.ст. около 165°C .

Используя на рис.8 номограмму, 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 температуре 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.

Перегонные колбы, а также колбы, служащие для сбора дисиллата, должны быть только круглодонными. Никакие плоскодонные колбы при сборке вакуумной установки использованы быть не могут, они не выдерживают внешнего давления.

Перегонные колбы бывают различной формы. Некоторые образцы перегонных колб изображены на рис.10.

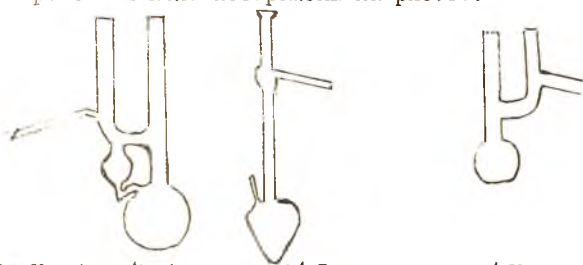


Рис.10. Колбы а/Арбузова ; б/ Фаворского; в/ Кляйзена

Все перегонные колбы должны иметь специальную горловину для капиллярной трубки, называемой просто капилляром. Чтобы кипение жидкости было равномерным, 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. Количество воздуха, поступающего в колбу через капил-

ляр, можно до некоторой степени регулировать при помощи зажима на куске шланга, насаженном на выступающий из колбы верхний конец капилляра. Следует помнить, что применяя слишком короткий капилляр, нельзя добиться хорошего вакуума, а просасывание большого количества воздуха через перегоняемую жидкость может вызвать ее разложение.

Перегонку веществ, разлагающихся в присутствии воздуха, ведут в атмосфере инертного газа. В этом случае капилляр присоединяют к системе, наполненной инертным газом.

Для того, чтобы в процессе вакуум-перегонки можно было отбирать отдельные фракции, используют разные модификации алонжей. Наиболее простые, так называемые "пауки", изображены на рисунке II. При выборе холодильника руководствуются теми же соображениями, что и при перегонке при атмосферном давлении.

Сначала установку для перегонки в вакууме проверяют на герметичность, затем загружают перегонную колбу, заполняя не более, чем наполовину. Водоструйный насос /или вакуумный насос/ включают при закрытом кране IO /см.рис.9/ на вакуумной линии, идущей к манометру, и при открытом кране II на линии, связывающей перегонную установку с атмосферой. После того, как насос /мотор/ включен, ос-



Рис. II. Модификации алонжей: а/ "паук" трехрожковый;
б/ "паук" четырехрожковый.

торожно закрывают кран II. Для измерения в системе остаточного давления на некоторое время открывают кран IO.

Перегонную колбу нагревают, как правило, на водяной бане или на масляной, или на бане со сплавом Вуда. Вакуум-перегонку ведут с такой же скоростью, как и при атмосферном давлении.

После окончания перегонки нужно дать прибору остыть и при закрытом кране IO **открыть** кран II, соединяющий перегонную ус

тановку с атмосферой. Затем, открыв кран IO, выключить насос /мотор/. Кран IO нужно открывать постепенно, чтобы не было напора атмосферного воздуха на ртуть, так как трубка манометра может разбиться под ударом ртути.

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

Вместо "паука" используют также форштрос Аншютца-Тиле, который позволяет сменить приемники, не нарушая вакуума в приборе и не прерывая перегонки.

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

ВОПРОСЫ

1. Почему объем жидкости в перегонной колбе не должен быть намного меньше половины рабочего объема колбы?

2. Почему перегонную колбу при перегонке под атмосферным давлением наполняют не более чем на $2/3$, а при вакуум-перегонке - не более чем на $1/2$?

3. Почему при достижении температуры кипения не испаряется мгновенно вся жидкость?

4. Какая ошибка вносится в измеренную температуру кипения, если шарик термометра неполностью омывается парами?

5. Органическое вещество необходимо очистить перегонкой; однако оно разлагается при нагревании выше 100°C . При этой температуре давление пара составляет лишь 30 мм рт.ст. Как надо поступить?

6. Что нужно делать, если при вакуум-перегонке дистиллят в приемнике имеет настолько высокое давление паров, что могут возникнуть потери в результате испарения?

7. Объясните, почему пар над смесью жидкостей всегда обогащен компонентом, имеющим более низкую температуру кипения?

8. Почему ректификационную колбу необходимо тщательно изолировать от потерь тепла, а иногда даже обогревать?

9. Что называется азеотропом?

Молекулярная перегонка

В органической лаборатории нередко возникает необходимость очистки веществ, которые нельзя перегнать при обычных условиях, так как они разлагаются при длительном нагревании, нельзя разделить кристаллизацией. Так, например, часто необходимо осуществить очистку фракций, полученных тем или иным хроматографическим методом, от примесей высокомолекулярных соединений, присутствие которых не позволяет провести перекристаллизацию. В таких случаях выделение чистых веществ часто удается осуществить методом молекулярной перегонки.

Теоретические основы молекулярной перегонки /М.П./

Молекулярная перегонка требует высокого вакуума, при котором значительно снижается температура перегонки веществ, так как упругость паров находится в логарифмической зависимости от обратной величины абсолютной температуры. Характерной особенностью М.П. является очень небольшое расстояние между поверхностью перегоняемого вещества и холодильником, которое должно быть меньше средней длины свободного пробега молекулы при данном разрежении. Учитывая, что средняя длина свободного пробега молекулы еще короче, расстояние между поверхностью испаряемого вещества и холодильником должно составлять 0,5 -2 см.

В условиях молекулярной перегонки большая часть молекул, оторвавшихся от поверхности жидкости, может преодолеть расстояние до поверхности холодильника только в том случае, если потеря энергии поступательного движения в результате столкновений с другими молекулами будет минимальной. При давлении меньше 0,001 мм рт.ст., при котором обычно проводится молекулярная перегонка, молекулы газов воздуха присутствуют в таком ничтожном количестве, что молекулы, оторвавшиеся от поверхности жидкости, могут двигаться к поверхности холодильника прямолинейно, практически без помех.

В отличие от обычной перегонки М.П. проходит не при какой-либо определенной температуре, а в любом интервале температур, пока между поверхностями жидкости и холодильника существует перепад температур. Обычно он составляет 60-100°C. С увеличением температуры перегоняемой жидкости растет количество испаряющихся молекул, и скорость перегонки увеличивается.

Ленгмор вывел уравнение для скорости перегонки в высоком вакууме:

$$W = 0,0583 P \sqrt{\frac{M}{T}}$$

По этой формуле можно вычислить скорость испарения жидкости W с 1 см² поверхности в граммах за 1 сек., если известно давление P в мм рт.ст., молекулярный вес перегоняемого вещества M и абсолютная температура T .

Факторы, ограничивающие скорость М.П.:

1. Остатки газов и низкокипящих веществ препятствует свободному движению молекул;

2. Скорость диффузии молекул перегоняемого вещества к поверхности жидкости может быть очень мала /для того, чтобы ее ускорить, применяют перемешивание перегоняемой жидкости, разбрызгивание и т.д./. Отношение количеств перегоняемых компонентов перегоняемой бинарной смеси при молекулярной перегонке определяется не только отношением их парциальных давлений, но также их молекулярным весом согласно формуле:

$$W_1 = \frac{P_1}{\sqrt{M_1}} ; W = \frac{P_2}{\sqrt{M_2}} \text{ и т.д.}$$

В этом заключается еще одно отличие М.П. от обычной перегонки, при которой молекулярный вес практически не имеет значения, а относительные количества перегоняемых компонентов пропорциональны их парциальным давлениям P_1, P_2 и т.д. Поэтому посредством М.П. можно разделить вещества, имеющие одинаковую упругость паров, но достаточно различающиеся по молекулярным весам.

Разделительная способность М.П. очень невелика, т.к. при ее проведении никогда не устанавливается равновесие между отгоняемым паром и жидкостью. Максимальное обогащение наступает, если поверхность жидкости и конденсирующего устройства расположены возможно ближе друг к другу, если нет столкновения между отгоняемыми молекулами и, наконец, если перегонка идет настолько медленно, что состав перегоняемого образца в процессе перегонки существенно не меняется. Обычно при М.П. более эффективного разделения можно добиться многократным повторением перегонки.

Необходимые условия для успешного проведения М.П. — перегоняемые вещества должны быть достаточно устойчивы при высокой температуре. В связи с этим при М.П. необходимо учитывать еще один фактор: продолжительность нагревания — оно должно быть возможно меньше по времени.

Аппаратура для молекулярной перегонки

А. Отгонка из колбы

Простейшее устройство типа "охлаждающий палец" /рис.1/.

В зависимости от размера прибора можно перегонять от 5 до 25 г жидкости.

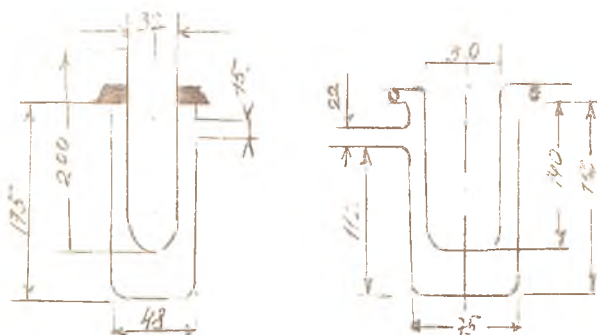


Рис.1. /а и б / Простые приборы для молекулярной перегонки

Образец помещают на дно внутренней трубки, закрывают ее резиновой пробкой и удаляют растворенные газы и остаток летучих растворителей откачиванием до глубокого вакуума. Затем вместо резиновой пробки в трубку вставляют "охлаждающий палец", заполненный сухим льдом. Сосуд вновь вакуумируют /рабочее давление 0,01-0,0001 мм рт.ст./ и быстро нагревают, погружая его в баню. Температура бани должна быть подобрана таким образом, чтобы перегонка проходила достаточно быстро без разложения перегоняемого вещества. После окончания перегонки аппарат вынимают из бани и охлаждают под вакуумом. Дистиллят, если он твердый, соскабливают с холодильника или смывают с него растворителем.

Аналогичное неразборное устройство предложили Хикмен и Сенфорд. Аппарат в этих условиях снабжен трубкой для отбора дистиллята.

В. Отгонка из падающей пленки

Принцип метода состоит в испарении жидкости, непрерывно подаваемой на обогреваемую трубку-испаритель и стекающей в виде тонкой равномерной пленки, толщина которой составляет 0,1-1 мм. Отогнанная часть жидкости конденсируется на стенках холодильника, окружающих испаритель. Предусматривается периодический возврат

остатка после перегонки и повторная перегонка. Таким образом, дистиллят можно разделить на ряд фракций, отогнанных при постепенно повышающейся температуре. На рис. 2 изображен прибор такого типа.

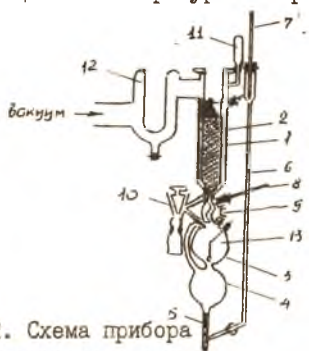


Рис. 2. Схема прибора для отгонки из падающей пленки

Прибор состоит из испарителя 1, холодильника 2, двух сосудов для сбора остатка после перегонки и дистиллята (3 и 4), перекачивающего насоса с магнитным управлением 5 и подогревателя 6. Температура перегоняемого образца контролируется термометром 7. Для измерения температуры остатка, стекающего после перегонки, служит термометр 8, а для охлаждения стекающей жидкости - маленький холодильник 9. Отбор дистиллята регулируется краном 10, который позволяет также объединить дистиллят с остатком после перегонки. Для измерения вакуума служит вакуумметр 11. Вся аппаратура через вымораживающий карман 12 соединена с вакуумным агрегатом, который состоит из форвакуумного масляного насоса и из диффузионного насоса.

Перегонку проводят в такой последовательности: сначала из образца удаляют растворенные газы. Аппаратуру подключают к масляному насосу и весь образец два или три раза перекачивают из сосуда 4 магнитным насосом через испаритель в сосуд 3; клапан 13, расположенный между обоими сосудами, позволяет задержать жидкость в верхнем сосуде и сливать ее в нижний сосуд при каждом цикле. При последнем перекачивании испаритель и подогреватель следует осторожно нагреть для более полного удаления газов. При осуществлении самой перегонки включают диффузный насос. Подогреватель и испаритель нагревают до температуры, при которой должна отбираться первая фракция. О достижении требуемой температуры судят по показателям обоих термометров. Одновременно образец непрерывно циркулирует при открытом клапане 13. Кран повернут так, чтобы дистиллят стекал обратно в перегоняемую жидкость. Цикл дистилляции начинается с закрытия клапана 13 и поворота крана на отбор дистиллята. В течение всего процесса перегонки должна поддерживаться определенная скорость подачи жидкости. Если перегоняемая жидкость подается слишком быстро, то

стекающая пленка получится слишком толстой. Наоборот, при недостаточной работе насоса слой жидкости стекает по испарителю слишком медленно, и перегоняемая смесь слишком долго находится в зоне повышенной температуры. После окончания отбора одной фракции клапан IЗ открывают, жидкость переливают в нижний сосуд. Если следующую фракцию необходимо отгонять при более высокой температуре, то испаритель нагревают и весь цикл перегонки после смены приемника повторяют.

Были сконструированы и другие устройства такого типа. В большинстве приборов для перегонки из падающей пленки перегоняемый образец стекает по вертикально обогреваемой трубке.

В. М.П. на центробежных аппаратах

Наиболее совершенное перемешивание перегоняемой жидкости осуществляется при ее подаче на середину быстро вращающегося диска, который выполняет функцию испарителя. При этом жидкость в виде очень тонкой пленки движется по поверхности диска и подвергается тепловому воздействию лишь в течение доли секунды. Обычно центробежные аппараты используют при работе в заводских условиях.

Г. Многоступенчатая М.П.

Наиболее эффективное разделение при М.П. достигается за счет орошения. На этом принципе основан прибор Воллнера, представленный на рис. 3.

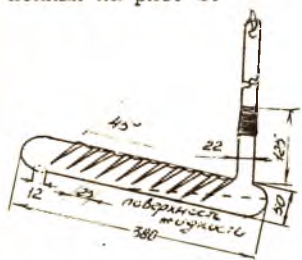


рис. 3. Стекланный прибор для молекулярной перегонки

Прибор представляет собой стеклянную трубку, внутренняя поверхность которой снабжена рядом желобков глубиной около 3 мм, расположенных под углом 45° к продольной оси и удаленных друг от друга на расстоянии 25 мм. Полоса снабжена перегородками высотой 2 мм, которые расположены на расстоянии 5 мм от конца каждого желобка. К нижней части прибора припаяна вертикальная труб-

ка, предназначенная для помещения термометра, который подвешивают на припаянный изнутри стеклянный крючок. К верхней части прибора припаяна выпускная трубка, соединенная со сборником фракций и с источником вакуума. В эту трубку и входит конец последнего самого высокого желобка. Весь прибор укреплен под углом 10° к горизонта-

ли. Обогрев осуществляют четырьмя нагревателями с независимой регулировкой.

Перегонку начинают с включением вакуумного насоса и удаления из образца растворенных газов. Затем последовательно включают отдельные отопительные сегменты. Пары конденсируются на стенках благодаря наличию температурного перепада, жидкость стекает по наклонным желобкам и скапливается у перегородок. При этом до выпускной трубки доходят лишь наиболее летучие компоненты. Повышая температуру в отдельных сегментах, можно добиться последовательной отгонки всех компонентов из смеси.

Применение М.П.

М.П. применяют во всех случаях, когда обычные методы перегонки сопровождаются термическим разложением вещества. Особое значение этот метод имеет для выделения природных соединений и некоторых продуктов из нефти. Обычно посредством М.П., как правило, не удается выделить химически индивидуальные вещества — она лишь позволяет осуществить обогащение смесей. Тем не менее она нашла широкое применение не только в лабораториях, но и в заводских масштабах.

ВОПРОСЫ

1. Применение М.П. и ее отличие от обычной перегонки.
2. Условия, необходимые для проведения М.П.; Разделительная способность М.П.

Азеотропная и экстрактивная перегонка

Необходимым условием разделения смеси веществ перегонкой является наличие разницы в температурах кипения компонентов. Если эта разница невелика $/1-4^{\circ}/$, то разделение такой смеси затруднительно, занимает много времени и требует очень эффективных колонок.

Азеотропная и экстрактивная перегонки основаны на добавлении к перегоняемой смеси нового вещества, которое меняет соотношение летучестей компонентов и тем самым облегчает их разделение. На этом же принципе основана часто применяемая в лаборатории перегонка с водяным паром или с парами других веществ /петролейный эфир, ртуть/.

Однако в целом эти виды перегонки не получили широкого применения, т.к. правильный выбор дополнительного компонента часто представляет собой трудную задачу.

Азеотропная перегонка /А.П./

Растворы, значительно отличающиеся по свойствам от идеальных, могут образовывать смеси, кипящие под определенным давлением и при постоянной температуре – так называемые азеотропные смеси. В случае идеального раствора, подчиняющегося закону Рауля, парциальное давление компонентов прямо пропорционально их молярной концентрации в смеси.



Рис. 4. Упругость паров бинарных смесей: идеального раствора /а/, раствора со значительным положительным /б/ и со значительным отрицательным /в/ отклонением от закона Рауля.

На рис.4 представлена упругость паров бинарных смесей, идеального раствора /а/, раствора со значительным положительным /б/ и со значительным отрицательным /в/ отклонением от закона Рауля. Как правило, растворы /б/ и /в/ – реальные растворы жидкостей.

Если отклонения от закона Рауля достаточно велики, то кривая давления паров раствора имеет максимум или минимум. В случае

максимума сначала отгоняется смесь постоянного состава /azeотропная/, имеющая наиболее низкую температуру кипения – более низкую, чем температура кипения обоих компонентов. А затем начинает отгоняться тот компонент, который присутствует в перегоняемой смеси в избытке по сравнению с составом азеотропной смеси. Такой азеотроп называют минимальным. В случае минимума сначала отгоняется компонент, присутствующий в избытке по отношению к составу смеси, кипящей при постоянной температуре. После этого отгоняется азеотроп, имеющий минимальную упругость паров, т.е. максимальную температуру кипения /максимальный азеотроп/. В настоящее время более 90% всех известных азеотропных смесей являются минимальными азеотропами.

Определенные затруднения связаны со взаимной растворимостью компонентов смеси. Если компоненты смешиваются друг с другом во всем температурном интервале перегонки, то образуется гомогенный азеотроп, состоящий из одной фазы. Полная взаимная нерастворимость компонентов смеси, например, H_2O и алкана, является другим крайним случаем. При этом азеотроп состоит из двух фаз /негомогенная азеотропная смесь/. Смесей жидкостей, ограниченно растворимых друг в друге, при перегонке ведут себя так же, как смеси взаимно нерастворимых жидкостей, если при температуре перегонки они состоят из двух фаз. В противном случае поведение смеси, представляющей первую фазу, также значительно отклоняется от поведения идеального раствора.

Выбор добавляемой жидкости при азеотропной перегонке

Необходимым условием успешного проведения азеотропной перегонки является правильный подбор природы и количества добавляемого компонента.

Для выделения из смеси компонента, присутствующего в небольшом количестве, при перегонке целесообразно добавлять такое вещество, которое образует с ним азеотроп с минимальной температурой кипения. При выделении из смеси преобладающего компонента можно добавить вещество, образующее с этим компонентом азеотропную смесь с максимальной температурой кипения. В этом случае после отгонки примеси, не образующей с добавленным веществом азеотропа, в колбе остается основной компонент. Иногда добавляемое вещество образует азеотропную смесь только с одной составляющей смеси, т.е. действует избирательно. Задача максимально упрощается, если при этом перегоняемый азеотроп расслаивается на две фазы, одна из которых состоит, в

основном, из добавляемого вещества, а вторая – его почти не содержит.

Однако такие простые случаи встречаются сравнительно редко. Чаще всего добавленное вещество образует с одним из компонентов смеси азеотроп с низкой T кип., а с другим – высококипящую азеотропную смесь.

Необходимым условием А.П. является наличие значительной разницы между температурами кипения азеотропа и других компонентов смеси.

Очень существенным фактором при выборе добавляемого вещества является возможность его удаления из дистиллята. Часто само охлаждение дистиллята способствует его расслаиванию, как было упомянуто выше. Иногда разделения фаз можно добиться за счет добавления третьего компонента, например, минеральных солей $/\text{NaCl}$, CaCl_2 и др./ . Эта операция называется высаливанием. В других случаях добавляют небольшое количество легколетучего углеводорода парафинового ряда /например, для разделения азеотропа H_2O – метилэтилкетон/.

Добавленное вещество можно удалить из дистиллята и химическим путем. Так, органические кислоты или фенолы взбалтывают со щелочью и таким образом отделяют их от нейтральных продуктов /углеводородов/, аналогично амины удаляют при помощи минеральных кислот.

Иногда компоненты азеотропа удается разделить экстракцией. Так, например, спирты можно отделить от углеводородов разбавлением смеси водой и многократным промыванием слоя водой. Наконец, для разделения компонентов азеотропа можно прибегнуть еще к одной азеотропной перегонке с другим добавленным веществом, которое образует с исходным азеотропом легко разделяющуюся азеотропную смесь.

Если состав перегоняемой смеси известен и известен состав образующегося азеотропа, то требуемое количество добавляемого вещества можно определить посредством стехиометрических вычислений.

Аппаратура для А.П. и ее проведение

А.П. широко применяется в лабораторной практике, например, при обезвоживании растворителей, азеотропной ректификации и т.д. При этом обычно пользуются простой насадкой, изображенной на рис. 4а.

Водную фазу собирают в калиброванную делительную воронку и спускают ее периодически через кран. Такую насадку можно присоединять непосредственно к перегонной колбе.

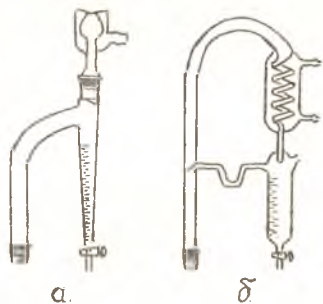


Рис. 4. Насадки для азеотропной перегонки

В тех случаях, когда азеотроп необходимо более тщательно отделить от остальных компонентов смеси, насадку используют в качестве головки колонки. Иногда для разделения обеих фаз требуется интенсивное охлаждение. В этом случае целесообразнее применять насадку, изображенную на рис. 4б.

В промышленности, как правило, А.П. проводят непрерывным способом. В лабораторном масштабе А.П. бинарных или более сложных смесей можно осуществить на обычной аппаратуре для фракционной перегонки. В случае гомогенного азеотропа ход процесса ничем не отличается от обычной перегонки. Единственное различие заключается в том, что при А.П. в перегонную колбу, кроме перегоняемой смеси добавляют вещество, образующее с одним из компонентов смеси азеотроп. О ходе перегонки азеотропов и фракций, не содержащих добавляемого вещества, судят по изменению физических констант, которые, как правило, изменяются в широком диапазоне.

При образовании негомогенного азеотропа часто применяют устройство, позволяющее непрерывно возвращать один из слоев в колонку. На рис. 5а представлена схема приборов, возвращающего в колонку нижний слой дистиллята, а на рис. 5б – схема прибора, позволяющего возвращать верхний слой. Трубку, по которой пары поступают из колонки в холодильник, в обоих случаях тщательно термоизолируют или подогревают при помощи электрического нагревателя.

Положение границы фаз зависит от соотношения их плотностей; его можно регулировать, снижая или повышая высоту сливной трубки А, которую присоединяют к прибору гибким шлангом из материала типа хлорпреновый каучук (устойчивого к действию перегонной жидкости).

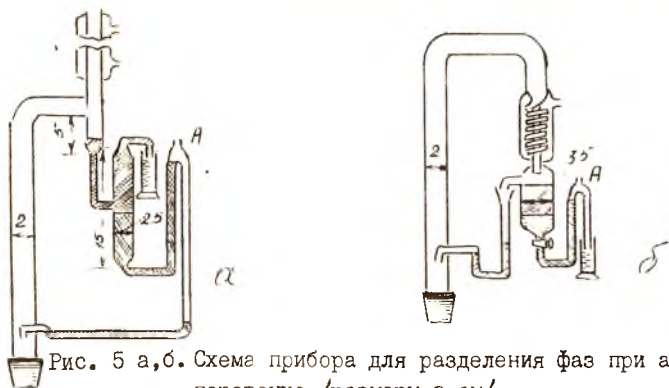


Рис. 5 а,б. Схема прибора для разделения фаз при азеотропной перегонке /размеры в см/

Перегонка с водяным паром

В органической химии перегонку с водяным паром применяют для выделения, очистки или разделения веществ, мало растворимых в воде /или легко отделяющихся от воды/ и обладающих значительной упругостью паров при температуре кипения воды. Перегонка с водяным паром позволяет отгонять вещества, которые при обычной перегонке в той или иной степени разлагаются и является разновидностью А.П. В результате этого температура кипения смеси, как при А.П., должна быть ниже кипения воды при данном давлении.

Зная упругость паров данного вещества при $T_{\text{кип.}}$ его смеси в водой $/p_A/$ и его молекулярный вес $/M_A/$, можно вычислить состав образующегося азеотропа из соотношения:

$$\frac{W_A}{W_{H_2O}} = \frac{p_A \cdot M_A}{p_{H_2O} \cdot 18,016};$$

где $\frac{W_A}{W_{H_2O}}$ — весовые количества вещества и воды, а

$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}}$ — упругость паров воды при $T_{\text{кип.}}$ рассматриваемой смеси.

Для того, чтобы установить летучи ли вещество с водным паром, небольшое его количество надо нагреть в пробирке с двумя миллилитрами 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.

Вместо водяного пара можно применять и пары других веществ, обладающих следующими свойствами: малой взаимной растворимостью с выделяемым веществом, упругостью паров, близкой к парам воды, и низким молекулярным весом.

Перегонку с водяным паром можно осуществить как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Подводимый пар должен быть насыщен или перегрет. Перегретый водяной пар позволяет отгонять вещества с довольно низкой упругостью паров. С насыщенным водяным паром такие вещества отгонялись бы слишком медленно. Давления паров несмешивающихся веществ независимы друг от друга, в противоположность тому, что наблюдается для растворимых друг в друге веществ. Общее давление паров P над смесью равно сумме давлений паров обоих компонентов. P_A и P_B не зависит от соотношения компонентов:

$$P = P_A + P_B$$

Температура кипения такой гетерогенной смеси достигается тогда, когда суммарное давление становится равным атмосферному.

Прибор для перегонки с водяным паром изображен на рис. 6 /а и б/. Он состоит из парообразователя, трубки, по которой пар поступает в колбу перегонной колбы и холодильника. В качестве парообразователя может служить круглая или плоскодонная колба, а также колба Эрленмейера. Для получения большого количества водяного пара применяют металлические, лучше всего медные колбы и сосуды, снабженные водомерной трубкой /б б/. Парообразователь должен быть снабжен входящей почти до самого дна предохранительной трубкой, через которую при охлаждении парообразователя может поступать воздух. Чтобы избежать значительного увеличения объема перегоняемой жидкости за счет конденсации водяных паров, между парообразователем и перегонной колбой иногда помещают водоотделитель.



Рис. 6 /а и б/. Прибор для перегонки с водяным паром

В большинстве случаев более целесообразно подогревать перегонную колбу, следя за тем, чтобы содержимое колбы имело постоянный объем. Во избежание переброса перегоняемой жидкости в приемник перегонную колбу следует располагать наклонно, как показано

на рис. 6 а. Трубка, по которой пар поступает в колбу, должна доходить до самого ее дна, что позволяет наиболее экономно расходовать водяной пар. Для равномерного распределения водяного пара в перегоняемой жидкости конец трубки снабжают крупнопористым стеклянным фильтром.

Для перегонки небольших количеств хорошо зарекомендовал себя прибор, изображенный на рис. 7.

Для перегонки с водяным паром в вакууме можно пользоваться прибором, аналогичным изображенному на рис. 6 а. При этом резиновый шланг между парообразователем и перегонной колбой должен быть снабжен винтовым зажимом, при помощи которого можно регулировать расход водяного пара. Пар из парообразователя следует отводить через Т-образную трубку, один конец которой соединен с перегонной колбой, а другой остается открытым для отвода избыточного пара. В другом варианте прибора для перегонки с водяным паром в вакууме парообразователь /круглодонную колбу/ присоединяют к вакуумной линии, вместо предохранительной трубки помещают в него тонкий капилляр. В этом случае парообразователь одновременно является перегонной колбой.



Рис. 7. Прибор для перегонки небольших количеств вещества с водяным паром

При перегонке с перегретым водяным паром между источником пара и перегонной колбой включают пароперегреватель, в качестве которого используют спиральную металлическую трубку /лучше всего медную/, изображенную на рис. 8.

Перегретый пар поступает в перегонную колбу через металлическую трубку /резиновые шланги под действием перегретого пара выходят из строя/.



Рис. 8 а. Перегонная колба с саблевидным холодильником

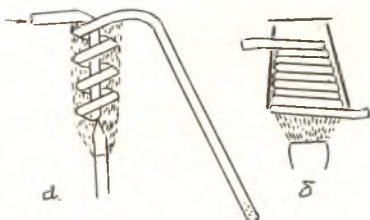


Рис. 8. Медные пароперегреватели

При перегонке с водяным паром иногда образуются устойчивые эмульсии. В этом случае продукт можно выделить высаливанием или экстрагированием органическим растворителем. Многие вещества при перегонке с водяным паром кристаллизуются в холодильнике. Кристаллы целесообразно расплавить в процессе перегонки, прекращая временно подачу охлаждающей воды. Если температура плавления перегоняемого вещества выше температуры пара, то

следует использовать достаточно широкий холодильник /саблевидный/ или же конденсировать пары в колбе, охлаждаемой снаружи водой. После окончания перегонки вещество извлекают из холодильника растворителем, в котором оно хорошо кристаллизуется.

О конце перегонки с водяным паром веществ, нерастворимых в воде, судят по отгону чистой воды, не содержащей маслообразных или твердых примесей. При перегонке с водяным паром веществ, смешивающихся с водой, судят по физическим, химическим или другим свойствам дистиллята.

Экстрактивная перегонка /Э.П./

Э.П. в лаборатории используют реже, чем А.П. Широкое применение находит этот метод в промышленности при выделении чистых компонентов из нефти и продуктов ее переработки.

При Э.П. летучесть одного из компонентов смеси изменяют, добавляя третье вещество, гораздо менее летучее, чем компоненты смеси, и не образующее с ними азеотропов. Добавляемая жидкость действует преимущественно как растворитель одного из компонентов смеси, что вызывает значительное снижение упругости паров этого компонента.

Выбор подходящего растворителя для экстрактивной перегонки – задача еще более сложная, чем в случае А.П. Выбранный растворитель должен иметь значительно более высокую температуру кипения, чем наиболее высококипящий компонент смеси, а при добавлении его к разделяемой смеси должен образовывать раствор, значительно отличающийся от идеального. Растворитель должен хорошо смешиваться с разделяемой смесью, чтобы во время перегонки не наступало расслаивания фаз. В процессе перегонки и последующей обработки дистиллята добавленный растворитель не должен химически изменяться, реагировать с компонентами смеси или образовывать

с ними азеотропную смесь. Образование азеотропа маловероятно, если T кип. добавленного растворителя превышает T кип. компонентов более чем на 50°C .

В качестве экстрагентов используют эфир, хлороформ, бензол, амиловый спирт и другие органические вещества.

Вещество распределяется между обеими фазами в соотношении, определяемом растворимостью в каждой из фаз. Это соотношение постоянно, оно подчиняется закону распределения Нернста:

$$\frac{C_A}{C_B} = K;$$

где C – концентрация вещества в фазах А и В. Константа равновесия, коэффициент распределения K зависит от температуры.

Если вещество растворимо в экстрагенте намного лучше, чем в другой фазе, то его экстрагент' удастся легко, в этом случае K сильно отличается от единицы.

Однократной экстракцией можно извлечь максимально лишь такое количество вещества, которое определяется коэффициентом распределения и объемом использованного экстрагента. При многократной экстракции, разделив то же количество экстрагента на несколько частей, результаты гораздо лучше.

ВОПРОСЫ

1. Какое различие в давлении паров над смесью: а/ двух взаимнорастворимых веществ; б/ двух взаимнонерастворимых веществ?

2. А и В – два вещества взаимно нерастворимые. Смесь их кипит при атмосферном давлении при 65°C . Давление пара вещества А при этой температуре равно 355 мм рт. ст. В дистилляте вещество А находится в количестве 43 вес. %. Каков молекулярный вес вещества В, если для вещества А он равен 92?

3. По какому закону распределяется растворенное вещество между двумя растворителями?

4. Почему более целесообразно проводить экстракцию многократно, небольшими объемами экстрагента, чем сразу использовать весь объем экстрагента?

Низкотемпературная перегонка /Н.П./

Границей между низкотемпературной и обычной /высокотемпературной/ перегонкой можно считать температуру 25°C . Для конденсирования паров веществ, температуры которых лежат выше этой температуры, пригодны водяные пары или воздушные холодильники. В случае веществ, кипящих ниже 25°C , необходимо более глубокое охлаждение.

Теория низкотемпературной перегонки

По своей физической сущности /испарение и конденсация паров/ Н.П. не отличается от обычной перегонки.¹

Аппаратура. Н.П., как правило, осуществляется на колонках. Прибор для Н.П. состоит из перегонной колбы, колонки, головки колонки и приемника.

Чаще всего используют обычные перегонные колбы, соединяемые с колонкой при помощи пробок или шлифов. Наиболее эффективным типом колонок для Н.П. являются колонки со спиральными насадками /рис.1/. Поскольку перегонка наиболее эффективно протекает в адиабатических условиях, колонка для Н.П. должна быть хорошо изолирована асбестовым шнуром, ватой или другим изоляционным материалом. В случае небольших колонок достигается очень хорошая термоизоляция, если их поместить в сосуды Дьюара /рис.2/:



Рис.1. Колонка со спиральной насадкой

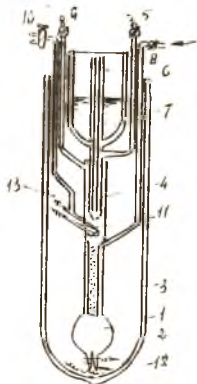


Рис.2. Колонка для низкотемпературной перегонки

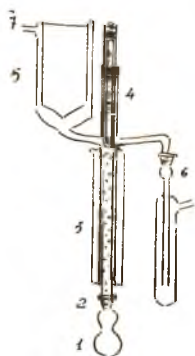


Рис.3. Колонка для НТП с головкой частичной конденсации

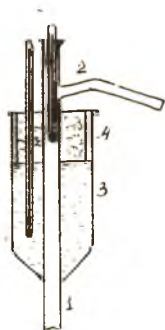


Рис.4. Дефлегматор, погруженный в баню со льдом

Прибор состоит из перегонной колбы I, обогреваемой спиралью 2; колонка 3 снабжена дефлегматором 4, охлаждаемым током воздуха, который просасывается при помощи водоструйного насоса, присоединяемого к трубке 5 посредством медной трубки 6, помещенной в холодильник 7 с жидким воздухом. Продукт перегонки отводится через трубку IO, снабженную гильзой II для термопары и соединенную с приемником. I2 и I3 - термопары для измерения температуры в колбе и паров.

Наиболее совершенные колонки снабжаются посеребренной рубашкой, закрывающей также и перегонную колбу /рис.3/. Прибор состоит из перегонной колбы I, колонки 2, эвакуированной рубашки 3, дефлегматора 5 и приемника 6. Термометр помещен в гильзу 4; 7 - отвод к насосу. Прибор 4 состоит из колонки I, отводной трубки 2 дефлегматора, погруженного в баню 3 с сухим льдом 4.

Охлаждающие устройства

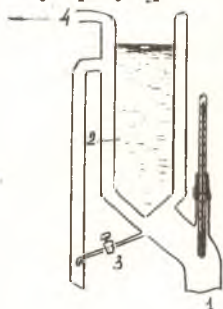
Пары перегоняемой жидкости конденсируются в головке колонки. Головка состоит из холодильника и приспособлений для отбора фракций. При перегонке жидкостей, кипящих ниже 0°C , необходимо пользоваться более эффективными охлаждающими агентами - сухим льдом / - 80°C /, жидким воздухом - / - 190°C или жидким азотом (- 195°C) и специальными головками. Их конструкция зависит от того, в каком виде отбирают дистиллят: в парообразном (частичная конденсация) или жидком (полная конденсация). При использовании головок частичной конденсации дистиллят отбирают перед дефлегматором, либо за ним.

Соотношение между количеством отбираемого продукта и количеством конденсата, стекающего обратно в колонку /флегмовое число/, регулируют интенсивностью нагревания перегонной колбы и интенсивностью охлаждения дефлегматора /рис.4/.

Более удобны головки полной конденсации, в которых конденсируется вся жидкость, поступающая в верхнюю часть колонки. Часть конденсата отбирают, а остальную часть возвращают в колонку в виде флегмы. Преимуществом таких головок является легкость регулирования флегмового числа. Более универсальна в этом головка, показанная на рис. 5, ее можно охладить сухим льдом или жидким воздухом, а отбор дистиллята головки регулируют при помощи крана.

Еще точнее регулировать отбор дистиллята позволяют дефлегматоры с постоянным флегмовым числом, которые к тому же, мо-

гут регулировать его в определенных пределах.



Прибор 5 состоит из колонки 1, дефлегматора 2 и крана 3, регулирующего флегмовое число.

Рис. 5. Головка полной конденсации

Приемники - это вакуумированные сосуды или сосуды с жидкостными затворами. Регулирование охлаждения. В начале процесса перегонки, когда в колонке устанавливается равновесное состояние, необходимо осуществить максимальное охлаждение дефлегматора. Если отгоняемое вещество при охлаждении не кристаллизуется, то рекомендуется работать при самой низкой температуре, которой позволяет достигнуть охлаждающий агент. При работе с веществами, кристаллизующимися при таких температурах, охлаждение следует регулировать так, чтобы температура дефлегматора не была ниже $T_{пл}$ перегоняемого вещества.

Флегмовое число является важным фактором разделения: разделительная способность колонки с увеличением флегмового числа часто увеличивается в несколько раз. С высоким флегмовым числом рекомендуется работать, главным образом, при перегонке смеси веществ с близкими $T_{кип}$.

Измерение температуры. При Н.П. осуществляют низкотемпературными термометрами, термометрами сопротивления или терморезисторами.

Проведение Н.П. На рис.6 изображена схема простой лабораторной колонки для низкотемпературной ректификации. Перед началом перегонки приемник 1, соединенный с дефлегматором, помещают в сосуд Дьюара 2, который наполнен кусочками сухого льда, после чего осторожно приливают спирт, ацетон или какой-нибудь другой растворитель. Тем же способом заполняют карман дефлегматора 3. Когда головка колонки охладится, в перегонную колбу 4

загружают перегоняемую смесь. При более тщательной работе перегонную колбу, соединенную с колонкой, охлаждают на бане 5 сухим льдом, вынимают термометр 6 и наливают перегоняемую низкокипящую жидкость через отверстие для термометра. При этом пары жидкости конденсируются в головке колонки, и жидкость стекает в охлажденную колбу. Как только вся перегоняемая смесь стечет в перегонную колбу, вставляют термометр и начинают перегонку. Как и при обычной перегонке, в перегонную колбу помещают "кипелки" для равномерного кипения. Отбор дистиллята регулируют краном 7 так, что большая часть конденсата идет на орошение колонки. Чаще всего работают с флегмовым числом $1:5-1:10$. Отводные трубки 8, соединяющие аппаратуру с атмосферой, снабжают хлоркальциевыми трубками.

Оценку эффективности низкотемпературных колонок проводят, как и в случае обычных ректификационных колонок, при помощи калибровочных смесей: бензол - CCl_4 при температуре, намного превышающей их рабочую температуру.

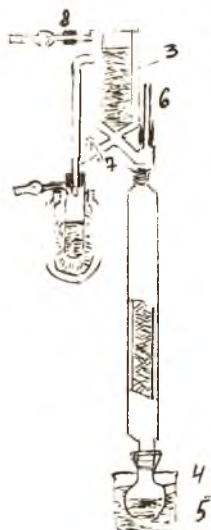


Рис. 6. Прибор для низкотемпературной перегонки с головкой, полной конденсации

ЭКСТРАКЦИЯ

Теоретические основы

Экстракция – один из методов разделения смеси веществ, основанный на различной способности компонентов смеси к распределению между двумя несмешивающимися фазами: жидкость – жидкость, твердое тело – жидкость. Экстракция заключается в переводе вещества из одной фазы /жидкой или твердой/ в другую жидкую фазу, называемую экстрагентом. Распределение вещества, в частности между двумя жидкими фазами, определяется законом распределения Нернста:

$$\frac{C_A}{C_B} = K ,$$

т.е. в состоянии равновесия отношение концентраций C вещества, которое растворено в двух несмешивающихся фазах А /экстрагент/ и В /экстрагируемая жидкость/, при определенной температуре является постоянной величиной K /коэффициент распределения/. В приведенной форме закон Нернста применим только для небольших концентраций /идеальные условия/ и в тех случаях, когда растворенное соединение имеет в обеих фазах одинаковую степень ассоциации.

Экстракция легко осуществима, если коэффициент распределения K значительно больше единицы, т.е. растворимость данного соединения в экстрагенте гораздо выше, чем в фазе исходного растворителя.

Целью экстракции является возможно более полное выделения вещества из фазы, в которой оно содержится. Как лучше добиться этой цели: провести экстракцию однократно, пользуясь значительным объемом экстрагента, или то же количество экстрагента разделить на несколько частей и провести несколько последовательных экстракций? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим следующий пример. Мало растворимое в воде вещество растворяется в экстрагенте А в 100 раз лучше, чем в воде /В/. Следовательно, соотношение концентраций вещества в экстрагенте и в воде будет составлять 100 : 1, т.е. коэффициент распределения K равен 100: $C_A / C_B = 100/1 = K$.

Принимая исходную концентрацию вещества в воде за единицу, получим после однократной экстракции равным объемом экстрагента остаточную концентрацию вещества в воде, равную $1/100$. Если после разделения обеих фаз повторить экстракцию еще дважды, используя каждый раз объем экстрагента, равный объему водной фазы, то остаточная концентрация вещества в воде составит $(1/100)^3$. Если же провести однократ-

ную экстракцию тройным объемом экстрагента, то остаточная концентрация вещества в воде будет составлять

$$\frac{I}{100} \cdot \frac{I}{3} = \frac{I}{300}.$$

Таким образом, растворенное вещество извлекается гораздо полнее, если экстракцию проводить многократно небольшими объемами экстрагента. При однократной же экстракции можно извлечь максимально лишь такое количество вещества, которое определяется коэффициентом распределения и объемом использованного экстрагента.

С помощью экстракции можно не только выделить какое-либо вещество, но и разделить вещества, имеющие достаточно большие различия в коэффициентах распределения.

Два вещества /с коэффициентами распределения K_1 и K_2 / в идеальном случае распределяются между двумя жидкими фазами независимо друг от друга. Возможности разделения этих веществ определяются фактором разделения $\underline{B}$:

$$\underline{B} = \frac{K_1}{K_2}$$

Оба вещества могут быть удовлетворительно разделены простой экстракцией, если $\underline{B} \geq 100$. Для разделения смесей с $\underline{B} \leq 100$ следует применять методы дробной экстракции, основанные на противоточном распределении.

Противоточным /дробным/ распределением называют многоступенчатую экстракцию, при которой обе жидкости /экстрагируемая и экстрагирующая/ движутся в противоположном направлении и постоянно находятся в состоянии равновесия. При этом экстракт, частично обогащенный экстрагируемым веществом, смешивается с новыми порциями раствора, из которого происходит извлечение, а раствор, уже частично проэкстрагированный, смешивается со свежим растворителем. Противоточное распределение и простая экстракция относятся друг к другу так же, как ректификация к простой перегонке.

Массообмен веществ при всех способах распределения возможен только на поверхности раздела фаз. Чтобы ускорить установление равновесия, необходимо по возможности увеличить поверхность соприкосновения фаз. Жидкости для этого встряхивают или смешивают продавливанием через пористые фильтры. Твердые вещества перед экстракцией тонко измельчают. Тем не менее во многих случаях, особенно если в распределении участвует твердая фаза, равновесие так и не достигается.

Для более полного разделения двух жидких фаз, участвующих в эк-

стракции, необходимо, чтобы экстрагент и экстрагируемая жидкость различались по плотности.

Экстрагированное соединение выделяют из экстракта путем отгонки растворителя-экстрагента при атмосферном давлении или в вакууме. Легкость этой операции зависит от температуры кипения растворителя.

Техника эксперимента

1. Экстракция твердых веществ

Однократная простая экстракция. Тонкоизмельченное вещество нагревают с растворителем в колбе с обратным холодильником, фильтруют при нагревании или декантируют. С небольшими количествами вещества работают, используя пробирку с погруженным в нее "охлаждающим пальцем", который играет роль холодильника.

Многократная простая экстракция. Для более полной экстракции следует, как правило, описанную операцию повторить неоднократно. Для этого целесообразно применять специальные автоматически работающие приборы. Эти приборы состоят из колбы, насадки-экстрактора и обратного холодильника /рис. I /. Находящийся в колбе растворитель частично испаряется; конденсат стекает на экстрагируемое вещество, помещенное в гильзу, проходит через него и возвращается обратно в колбу. При этом концентрация выделяемого компонента в растворителе возрастает. Экстракционная гильза представляет собой стеклянный стакан с пористым дном /стакан Шотта/ или пакет из фильтровальной бумаги. Применяют насадки-экстракторы непрерывного (рис I а) и периодического /рис. I б/ действия.

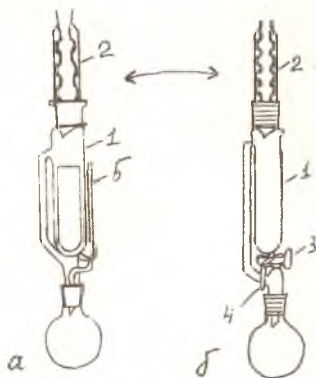


Рис. I. Приборы для многократной простой экстракции:
а - проточный экстрактор, б - экстрактор Сокслета

В проточных экстракторах /рис.1 а / вещество непрерывно промывается стекающим из холодильника сконденсированным, но еще горячим растворителем; экстракт непрерывно поступает в колбу. После окончания экстракции избыточный растворитель можно при закрытом кране 3 отогнать из колбы в насадку I и слить его, повернув кран 3, через боковой отвод 4 насадки экстрактора.

Экстрактор Сокслета является прибором периодического действия. Благодаря наличию сифонной трубки 5 экстракт сливается в колбу периодически только тогда, когда уровень жидкости в насадке поднимется до верхнего колена сифона. Вещество, подвергаемое экстракции этим способом, должно быть тяжелее, чем растворитель.

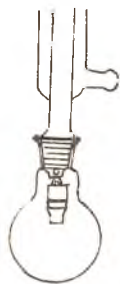


Рис.2. Прибор для полумикроэкстракции

Для экстракции в полумикромасштабе или для экстракции высококипящими растворителями в качестве экстракционной гильзы применяют пористый стеклянный фильтр /стакан Шотта/, закрепленный под холодильником таким образом, чтобы его омывали горячие пары растворителя в колбе и одновременно промывал стекающий из холодильника еще теплый растворитель /рис. 2 /. Для экстракции полумикроколичеств веществ можно использовать и вышеописанные экстракторы меньшего размера.

Многочратная простая экстракция применяется часто для выделения веществ из природного сырья /например,

получение кофеина из кофе или чая, выделение облепихового масла из ягод облепихи, гуминовых кислот /стимулятор роста растений/ из каменого угля и т.п./.

2. Экстракция жидкостей

Экстракция соединений из растворов /большая часть из водных/ является очень важной и одной из обязательных операций препаративной работы в органической химии. Различают дискретную экстракцию /встряхивание в делительной воронке/ и непрерывную экстракцию /перколяция/.

Дискретная экстракция из растворов и суспензий. Водный раствор /или реже суспензию/ смешивают в делительной воронке /рис.3/ с экстрагентом-растворителем, объем которого равен $1/5 - 1/3$ общего объема раствора. Делительная воронка должна быть заполнена не бо-

лее, чем на $2/3$ ее объема./Если растворитель огнеопасен, следует работать под тягой, погасить все близко расположенные горелки с открытым пламенем, а также выключить электронагревательные приборы. При работе с сильноокисными, щелочными или раздражающими веществами необходимо надевать защитные очки!/ Делительную воронку после заполнения закрывают пробкой и сначала осторожно взбалтывают, прочно удерживая пробку и кран. Затем воронку переворачивают краном вверх и, осторожно открывая кран, выпускают образовавшиеся пары, создающие избыточное давление. Осторожное встряхивание с периодическим выпусканьем паров продолжают до насыщения пространства над жидкостью в делительной воронке парами растворителя, и только когда давление внутри воронки сравняется с внешним, переходят к энергичному встряхиванию в течение I - 2 мин.



Рис.3. Делительная воронка

После отстаивания разделяют образующиеся два слоя. Нижний слой сливают через кран делительной воронки, а верхний всегда выливают через верхнее отверстие. Для уточнения /в сомнительных случаях/ какой из двух слоев представляет собой водную фазу отбирают по нескольку капель из каждой фазы и добавляют их в пробирку с водой.

При относительно высокой растворимости экстрагируемого вещества в воде водный слой можно насытить сернистым аммонием или поваренной солью /высаливание/. Некоторые системы склонны к образованию эмульсий. В таком случае смесь в делительной воронке не встряхивают, а только слегка взбалтывают, покачивая воронку. Образующуюся эмульсию можно разрушить, добавляя противопенивающее средство или амиловый спирт, насыщая водную фазу поваренной солью или фильтруя раствор. Однако самое надежное средство - оставить стоять смесь для расслаивания на продолжительное время.

Вещества, плохо растворимые в воде, экстрагируют двумя-четырьмя порциями экстрагента, для хорошо растворимых в воде соединений экстракцию следует повторять много раз. В подобных случаях лучше использовать непрерывную экстракцию. Для того чтобы определить, закончен ли процесс экстракции, небольшое количество последней порции экстракта помещают на часовое стекло и испаряют растворитель. Конечные извлечения окрашенных веществ обычно определяют по отсутствию окраски у очередной порции экстракта.

Экстракт, как правило, следует очистить от посторонних веществ, чаще всего кислот или оснований. Для этого его промывают, т.е. встряхивают несколько раз с разбавленными водными растворами щелочей /обычно соды или бикарбоната натрия/ или кислот, а затем несколько раз промывают водой./Всегда следует иметь в виду, что при промывании экстракта содой может выделяться углекислый газ и давление в делительной воронке превысит атмосферное, поэтому выделяющийся газ надо осторожно выпускать через кран./

После всех операций экстракт высушивают подходящими осушителями. Для выделения вещества из экстракта растворитель-экстрагент отгоняют, используя прибор для простой перегонки, или испаряют с помощью ротормного вакуум-испарителя.

Экстракция из водных растворов /эмульсий, суспензий/, как правило, сопровождается перегонку органических веществ с водяным паром.

Наиболее часто используются следующие экстрагенты:

а/экстрагенты - растворители легче воды: диэтиловый эфир /низкая температура кипения, огнеопасен, склонен к образованию взрывоопасных перекисей, слабо - примерно до 8% - растворим в воде/; бензол /огнеопасен, ядовит; работа с бензолом в учебном процессе в вузах запрещена/;

б/ экстрагенты-растворители тяжелее воды: метиленхлорид /низкая температура кипения/, хлороформ, четыреххлористый углерод /не огнеопасен/.

Непрерывная экстракция. Этим способом можно извлекать вещество из жидкой фазы небольшим количеством экстрагента. Непрерывная экстракция позволяет выделять вещества с низким коэффициентом распределения $K < 1,5$. Процесс проводят в приборах автоматического действия /перколяторах/, принципиальное устройство которых аналогично устройству экстракторов для твердых веществ /рис. I /. Экстракционные гильзы в этом случае не используются; экстракционная жидкость заливается непосредственно в насадку-экстрактор. Устройство насадки, предусматривающее слив экстракта определяется соотношением плотностей жидких фаз. Для увеличения площади контакта между фазами конденсат экстрагента из холодильника поступает в экстрагируемую жидкость через пористые перегородки в виде мелких капель. Экстрагент, проходя через раствор, постепенно обогащается экстрагируемым веществом и стекает через перелив обратно в колбу.

ВОПРОСЫ

1. Какие требования предъявляются к экстрагенту при извлечении вещества а/ из твердой фазы; б/ из жидкости ?
2. Исходя из свойств веществ, найдите экстрагент для извлечения из водного раствора а/ фенола, б/ анилина. Ответ обоснуйте.
3. Вещество растворяется в экстрагенте в 500 раз лучше, чем в воде. Рассчитайте остаточную концентрацию этого вещества в водной фазе а/ после однократной экстракции экстрагентом, взятым в количестве $1/2$ объема водного раствора;
б/ после 5-ти кратной экстракции равными порциями того же количества экстрагента.

Теоретические основы

Упругость пара твердых веществ, также как и жидкостей, растет при повышении температуры. Многие вещества можно перевести при нагревании ниже температуры плавления в газовую фазу, минуя жидкое состояние. При конденсации пара происходит непосредственно образование твердой фазы в виде оседающих на холодной поверхности кристаллов. Подобное явление называют возгонкой /сублимацией/.

Зависимость давления пара твердого вещества от температуры /давление возгонки/ изображается графически в виде кривой давления возгонки /а/ на фазовой диаграмме /рис. I/. Эта кривая расположена ниже так называемой тройной точки Т, в которой жид-

Рис. I. Фазовая диаграмма

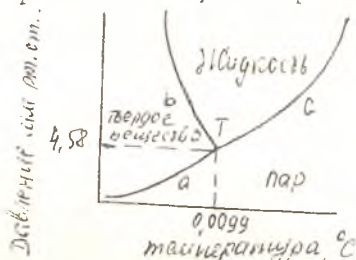
воды:

а - кривая давления возгонки;

в - кривая давления плавления;

с - кривая давления пара;

Т - тройная точка



кость и твердое вещество имеют одинаковое давление пара. Вещества, имеющие относительно высокую упругость пара, при нагревании могут приобрести давление пара, равное атмосферному, при температуре, меньшей температуры плавления. В этом случае температура плавления при нагревании вещества не достигается, и оно непосредственно переходит в парообразное состояние, т.е. возгоняется.

Температура, при которой давление пара над твердым веществом равно внешнему давлению, называется температурой возгонки. Снижая давление, можно добиться того, чтобы и у тех твердых веществ, которые при нормальном давлении плавятся, температура возгонки сдвигалась ниже температуры плавления. Это достигается при возгонке в вакууме.

Возгонка - превосходный способ очистки веществ в тех случаях, когда загрязнения обладают иной летучестью, чем само вещество, и заменяет длительную и трудоемкую кристаллизацию. Очищенное таким образом вещество свободно от примесей. Поэтому возгонку часто используют в качестве конечной операции при получении

образцов для анализа. Этот метод особенно удобен для очистки веществ, образующих сольваты или гидраты.

Техника работы

Возгонку можно проводить при нормальном давлении или в вакууме. Наиболее распространенные лабораторные приборы для возгонки изображены на рис. 2.

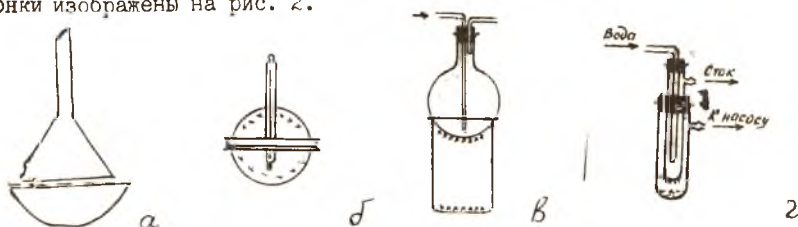


Рис. 2. Приборы для возгонки при атмосферном давлении /а,б,в/ и в вакууме /г/.

Часто в лабораторных условиях используют фарфоровую чашку с воронкой /рис.2,а/. Диаметр воронки должен быть несколько меньше чашки. Носик воронки неплотно закрывают ватой и закрепляют в лапке штатива. Возгоняемое вещество /г/ помещают в чашку и покрывают кружком фильтровальной бумаги, в котором сделаны отверстия: этот фильтр служит для предотвращения попадания кристаллов сублимата обратно в неочищенную массу. Фарфоровую чашку с веществом медленно нагревают на песчаной бане. Не следует повышать скорость возгонки за счет усиления нагревания, так как при этом кристаллы растрескиваются и их осколки загрязняют сублимат. При перегреве возгоняемое вещество может также расплавиться, и тогда испарение будет происходить уже из жидкой фазы, т.е. фактически вещество будет перегоняться с превращением конденсата в твердое вещество. В этом случае возможны значительные потери вещества, поэтому нагревать вещество рекомендуется медленно, чтобы налет сублимата на стенках воронки появился только через 15-20 мин, и затем лишь поддерживать на этом уровне температуру песчаной бани до окончания возгонки, периодически выключая плитку.

Для увеличения скорости сублимации стенки воронки можно охлаждать фильтровальной бумагой, смоченной небольшим количеством воды. Охлажденная поверхность должна находиться вблизи от пространства, в котором происходит возгонка, — это увеличивает скорость возгонки. Кроме того, вещество следует предваритель-

но растереть в мелкий порошок, так как возгонка происходит с поверхности и скорость процесса зависит от ее площади. Прибор можно разбирать только после полного охлаждения, избегая сотрясения. Кристаллы очищенного вещества тщательно счищают скальпелем со стенок воронки в чашку Петри или на кальку, взвешивают.

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Это метод очистки твердых органических соединений от небольших количеств примесей. Эти примеси образуются, как правило, в результате побочных процессов и загрязняют основное вещество, образующееся в ходе химической реакции. Метод получил широкое применение в лабораторной практике и в промышленности. В основе метода лежит процесс образования и роста кристаллов из раствора, расплава или газовой фазы. В процессе органического синтеза образующиеся "сырые" продукты могут выделяться в более или менее чистом виде при охлаждении реакционной смеси или после упаривания раствора, но требуют дальнейшей очистки, поэтому подвергаются перекристаллизации. Часто "сырой" продукт удается очистить только многократной перекристаллизацией, что приводит к большим потерям вещества. Поэтому желательна предварительная очистка одним из многочисленных методов перегонки или экстракции.

Суть метода перекристаллизации из раствора – различие в растворимости основного вещества и примесей в определенном растворителе или в смеси растворителей. При этом возможны два случая:

1. Растворимость примеси больше растворимости основного вещества. В этом случае после перекристаллизации основное вещество получается в чистом виде, а примесь остается в маточном растворе.

2. Растворимость примеси меньше растворимости основного вещества. В этом случае берется такое количество растворителя, чтобы примесь оставалась в растворе и не выпадала в осадок при охлаждении. Основное вещество получается в чистом виде, но значительная его часть теряется, оставаясь в маточном растворе.

Помимо указанных двух основных случаев, возможен особый случай, когда растворимости основного вещества и примеси одинаковы. В этом случае перекристаллизация как метод очистки нежелательна, т.к. слишком велики потери основного вещества. Лучше прибегнуть к другим методам очистки.

Если вещество, подлежащее перекристаллизации, легко окисляется, то перекристаллизацию лучше проводить в атмосфере инертного газа: углекислого газа, азота или водорода. Иногда с этой же целью в растворитель вводят небольшое количество восстановителя: сернистого газа, гидросульфита или цинковой пыли.

Растворение – это физико-химический процесс взаимодействия газа, жидкости или твердого вещества с жидкостью /растворителем/, в результате образуется раствор в виде прозрачной гомогенной жидкости. Для того, чтобы прошел процесс растворения, растворяемое вещество и растворитель ни в коем случае не должны вступать в глубокое химическое взаимодействие, только в этом случае можно получить исходное вещество неизменным после удаления растворителя. Процесс растворения различных веществ протекает по-разному: в одних случаях растворение сопровождается химическими реакциями /натрий в избытке спирта/, в других – образуются кристаллогидраты /растворение в воде некоторых безводных солей/. На скорость растворения влияет степень измельчения растворяемого вещества. С увеличением степени измельчения увеличивается поверхность контакта между жидкой и твердой фазами, что ускоряет процесс.

Применение растворителей

Растворители могут быть использованы для создания гомогенности среды, если реагирующие вещества взаимно растворимы; как инертные растворители /растворяют исходные вещества, но не растворяют продукты реакции/, для очистки продуктов реакции при перекристаллизации.

Выбор растворителя. Растворимость. При выборе растворителя химики обычно пользуются эмпирическим правилом "подобное растворяется в подобном", т.е. для растворения веществ используются растворители с близкими или аналогичными химическими свойствами /углеводороды – в углеводородах, карбонильные соединения – в ацетоне и т.д./. Если необходимо растворить какое-либо сложное органическое соединение, то здесь ситуация осложняется наличием конкурирующих функциональных групп, их количеством, размером и формой молекул и др. факторами.

В неполярном или малополярном растворителе хорошо растворяются неполярные или мало полярные вещества, хуже растворяются полярные и практически нерастворимы ионные соединения. Для полярных растворителей имеет место обратная зависимость.

Растворяющая способность растворителя определяется величиной его диэлектрической постоянной ϵ' , которая для различных раство-

рителей колеблется в довольно широком интервале /для петролейного эфира равна 1,8, для пиридина она равна 58 и т.д./. Большую роль при выборе растворителя играет температура кипения, она определяет верхний предел температурного режима химической реакции, легкость отделения, возможность его отгонки или испарения. Большое значение имеют также температура замерзания растворителя, его летучесть /скорость испарения/. Так, молекулы полярных растворителей ассоциированы, имеют по этой причине малое давление пара, следовательно, высокую температуру кипения и малую летучесть.

Влияние примесей. Смеси растворителей. Наличие примесей сильно влияет на растворимость вещества, обычно увеличивает ее. Чистые вещества растворяются хуже и кристаллизуются лучше, чем вещества загрязненные. Иногда применяются специально приготовленные смеси растворителей. Особенно это удобно при перекристаллизации, когда подлежащее очистке вещество очень хорошо растворимо в одном растворителе и очень плохо – в другом. Правильно подобранная смесь растворителей ликвидирует данное затруднение. Так, для уменьшения растворяющей способности, например пиридина, добавляют воду, а для увеличения растворяющей способности, например, петролейного эфира добавляют эфир и хлороформ.

Наиболее употребляемые растворители – вода, спирты, ацетон, этиловый эфир, диоксан, этилацетат, хлорсодержащие /хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, хлорбензол/, сероуглерод, алифатические и ароматические углеводороды/петролейный эфир, бензол/, карбоновые кислоты /муравьиная, уксусная/, пиридин, хиолин. Органические растворители могут быть смесью веществ. Все они могут быть охарактеризованы определенными физическими константами /температура кипения, интервал перегонки, плотность, показатель преломления/. Растворители без примеси воды называются абсолютными. Существуют различные способы очистки и абсолютирования органических растворителей.

Так, например, диэтиловый эфир абсолютируется многократным встряхиванием с концентрированным раствором хлористого кальция и последующей перегонкой над металлическим натрием. Он очень опасен в работе – легко воспламеняется, образует с воздухом взрывоопасные смеси.

Обезвоживание этанола – кипячение ректификата с окисью кальция в течение нескольких часов и последующей обработкой магниевой стружкой. Этанол легко воспламеняется и образует с воздухом взрывоопасные смеси. Метанол обезвоживают кипячением с магнием. Он очень ядовит и огнеопасен.

И наиболее часто употребляемым растворителям, кроме диэтилового эфира и спиртов, относятся также ацетон и метилэтилкетон, но их применение несколько ограничивается в связи с их реакционной способностью (наличие кетонной и енольной форм) и способностью к конденсации в присутствии кислых и щелочных агентов. Близкими по свойствам к диэтиловому эфиру являются тетрагидрофуран /ТГФ/ и диоксан, это прекрасные растворители. Высокой растворяющей способностью, доступностью и малой огнеопасностью обладают хлорсодержащие растворители: хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол, четыреххлористый углерод.

Часто в качестве растворителей применяются алифатические и ароматические углеводороды: петролейный эфир, бензин, циклогексан, бензол, толуол, ксилолы. Из других часто используемых растворителей необходимо отметить нитробензол, ацетонитрил, формамид и растворители, обладающие основными свойствами – пиридин и хиолин. Ко всем вышеперечисленным растворителям, если они используются для перекристаллизации, предъявляются также некоторые дополнительные требования.

Прежде всего необходимо, чтобы имело место значительное различие между растворимостью вещества в растворителе при нагревании и на холоде. Если это различие незначительное, приходится испарять часть растворителя. Если различие слишком велико, возможно выпадение в осадок вместе с основным веществом и всех примесей.

При выборе растворителя для перекристаллизации следует обращать внимание на то, чтобы температура его кипения была ниже температуры плавления перекристаллизуемого из него вещества на 10–15°C, иначе вещество выделится в виде масла, что затруднит очистку. Это можно объяснить образованием двухфазной системы с большой поверхностью соприкосновения, в результате вещество будет извлекаться из раствора примесь, т.к. коэффициент распределения примеси между растворителем и расплавленным веществом обычно оказывается в пользу расплавленного вещества. Маслообразное вещество извлекает, кроме примеси, и часть растворителя, вещество получается сильно загрязненным. Если перекристаллизуемое вещество очень низкоплавкое и не удастся подобрать соответствующий растворитель, то растворение нужно вести при более низкой температуре или применять разбавленные растворы, позволяющие выделять вещество при сильном охлаждении смеси.

Воду как растворитель можно использовать при перекристалли-

зации солей органических кислот и оснований, некоторых карбоновых кислот.

Из соляной кислоты хорошо кристаллизуются соли аминов, из разбавленной серной кислоты – сульфокислоты, из разбавленного аммиака – аминокислоты и амиды кислот.

Из кислот можно перекристаллизовывать самые различные органические соединения, здесь нужно следить за тем, чтобы не образовывать сложные эфиры.

Низшие алифатические кислоты можно использовать для перекристаллизации плохо растворимых карбоновых кислот. Если не удастся подобрать индивидуальный растворитель, используют двух-, трех- и более компонентные смеси. Эти смеси должны удовлетворять основному требованию процесса перекристаллизации: лучше растворять вещество при нагревании, чем на холоде. При этом можно использовать четыре основных приема:

1. Смесь готовится из растворителей в определенном соотношении.

2. Вещество растворяют при нагревании в "хорошем" растворителе и к горячему раствору добавляют горячий "плохой" растворитель. При появлении исчезающей мути смесь нагревают или добавляют немного "хорошего" растворителя до образования прозрачного раствора.

3. К кипящей суспензии вещества в "плохом" растворителе добавляют порциями "хороший" растворитель, пока не образуется однородная смесь.

4. Вещество растворяют в смеси растворителей и частично удаляют один из них /отгонкой, испарением, отмыванием/.

Растворители, используемые в смеси, должны смешиваться друг с другом во всех отношениях. Обычно применяются следующие смеси: спирт-вода; спирт-бензол; спирт-ледяная уксусная кислота; ацетон-вода; эфир-ацетон-бензол; хлороформ-петролейный эфир и др.

Проведение перекристаллизации

Чтобы перекристаллизовать какое-либо вещество, его помещают в колбу с обратным холодильником. (Рис.1).

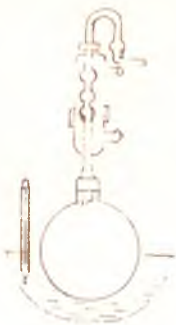


Рис.1. Прибор для растворения при нагревании

Если растворителем является вода, обратный холодильник не нужен. Чтобы не было перегрева жидкости и толчков при кипении, в колбу перед нагреванием помещают "кипелки". Затем в колбу наливают растворитель в таком количестве, чтобы не произошло полное растворение вещества и нагревают до кипения. Кривая растворимости вблизи

точки кипения растворителя резко поднимается вверх. Нагревание ведут на водяной бане /низкокипящий растворитель/ или на других источниках нагрева /кроме открытого пламени/. Через обратный холодильник порциями осторожно добавляют растворитель до полного растворения вещества при кипячении /т.е. готовится горячий насыщенный раствор/.

Если в растворе есть окрашенные примеси, добавляют активированный уголь в количестве 1-2% от количества перекристаллизуемого вещества. Перед внесением активированного угля раствор немного охлаждают, т.к. из пор угля выделяется воздух, который может привести к сильному вспениванию раствора и выбросу жидкости. После внесения активированного угля смесь кипятят 5-10 мин с обратным холодильником и горячий раствор отфильтровывают на воронке для горячего фильтрования через смоченный растворителем складчатый фильтр в приемник /колба, стакан/. Горячий фильтрат оставляют для медленного охлаждения на воздухе или быстро охлаждают холодной водой или льдом. При медленном охлаждении получают крупные кристаллы, при быстром - мелкие. И то и другое плохо, т.к. крупные кристаллы содержат в себе маточный раствор, а мелкие кристаллы адсорбируют на своей поверхности примеси из раствора. Лучше всего кристаллы среднего размера.

Скорость кристаллизации. Скорость процесса кристаллизации определяется тремя основными факторами:

1. Изменением растворимости вещества с изменением температуры, т.е. степенью насыщенности раствора;
2. Скоростью возникновения центров кристаллизации;
3. Скоростью роста кристаллов.

Последние два фактора в значительной степени зависят от тем-

пературы. При исследовании скорости кристаллизации расплавленных органических веществ было установлено, что существует определенная оптимальная температура, при которой образуется максимум центров кристаллизации. Эта температура обычно ниже температуры плавления вещества. Выше и ниже ее рост кристаллов замедляется. Так, например, кристаллы глицерина быстрее всего растут при $-3,5^{\circ}\text{C}$. Наибольшее же число центров кристаллизации у глицерина образуется при 60°C . Таким образом, часто температура образования центра кристаллизации и температура роста кристаллов не совпадают. Такие вещества кристаллизуются плохо. Обычно быстрее всего кристаллизация происходит при температуре на $20-50^{\circ}\text{C}$ ниже температуры плавления. Слишком сильное охлаждение ухудшает кристаллизацию, что объясняется увеличением вязкости раствора, тормозящей правильную ориентацию молекул вещества.

Примеси и загрязнения также тормозят процесс кристаллизации, они адсорбируются на центрах кристаллизации. Например, сахара с 30% примесей кристаллизуется в 30 раз медленнее чистой сахарозы. Иногда присутствие примеси, наоборот, ускоряет кристаллизацию. Например, скорость кристаллизации лактозы возрастает в 3 раза при добавлении небольшого количества аммиака.

Стимулирование кристаллизации. Часто кристаллическое вещество не выделяется из раствора, даже при длительном охлаждении. Для ускорения процесса кристаллизации существуют различные приемы.

1. "Введение затравки" или "заражение". Этот прием заключается в том, что в раствор вносят кристаллы чистоперекристаллизуемого вещества, т.е. искусственно создаются центры кристаллизации. Если чистого вещества нет, можно смочить раствором стеклянную палочку и резко охладить ее, опустив в пустую охлаждаемую снаружи пробирку. В тонкой пленке жидкости на поверхности стеклянной палочки образуются кристаллы. Можно также оставить раствор на несколько дней при температуре на 100°C ниже ожидаемой температуры плавления, затем температуру постепенно повышать, чтобы образовавшиеся активные центры дали рост кристаллов. Иногда "затравкой" могут быть кристаллы другого химического вещества, или изостера /вещество, отличающееся от кристаллизуемого наличием геометрически близкой группировки: $-N=N-$ вместо $-CH=CH-$ /транс/ и т.д./.

2. Трение стеклянной палочкой о стенки сосуда. Этот прием заключается в том, что берут неоплавленную стеклянную палочку, вносят ее в раствор и осторожно потирают о стенки сосуда. При этом образуется мелкая стеклянная пыль, отдельные пылинки могут оказать-

ся подходящими центрами кристаллизации. Такими же центрами кристаллизации могут оказаться и пылинки, содержащиеся в воздухе. Кристаллизация всегда начинается от стенок и от поверхности к центру, на твердых поверхностях или на границе раздела фаз. Электрическое и магнитное поля, ультразвук способствуют процессу кристаллизации.

Дробная кристаллизация. Это способ систематического и последовательного выделения отдельных фракций кристаллов. Основными приемами дробной кристаллизации являются :

1. Последовательная перекристаллизация,
2. Постепенное удаление растворителя,
3. Постепенное охлаждение,
4. Дробное выделение из раствора.

Последовательная перекристаллизация – многократная перекристаллизация вещества из чистого растворителя и использование каждого маточника как растворителя для перекристаллизации осадка, получаемого из предыдущего маточного раствора. Остальные способы дробной кристаллизации – это постепенное изменение степени насыщенности раствора, при котором получают отдельные фракции кристаллов в порядке повышения их растворимости.

Степени насыщенности раствора можно достигнуть постепенным удалением растворителя отгонкой с последующим охлаждением остатка или путем свободного испарения при стоянии на воздухе, или постепенным охлаждением раствора.

Иногда степень насыщенности раствора изменяют, добавляя растворитель, смешивающийся с взятым, но обладающий плохой растворяющей способностью. После прибавления "плохого" растворителя смесь нагревают для растворения выпавшего осадка, который затем выкристаллизовывается при охлаждении.

Высаливание. Существуют такие органические вещества, которые легко растворяются в воде, но плохо – в концентрированных растворах солей. Такие органические вещества можно выделить из водных растворов добавлением сухой соли или ее раствора. Высаливание можно сочетать с перекристаллизацией, т.е. добавлять к горячему раствору перекристаллизуемого вещества горячий концентрированный раствор соли и затем охлаждать. Лучшей солью в этом случае является хлорид натрия, т.к. его растворимость при различных температурах почти одинакова. Очень удобно высаливаются белки из водных растворов солями щелочных или щелочно-земельных металлов.

Отделение кристаллов. Если кристаллы в данных условиях больше не выпадают, кристаллизация считается законченной. Образовавшиеся

кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера под уменьшенным давлением. Промывают холодным растворителем, переносят на фильтровальную бумагу и высушивают при определенных условиях в зависимости от свойств вещества. Низкоплавкие вещества сушат обычно на воздухе, термически устойчивые вещества можно сушить в сушильных шкафах, отрегулированных на температуру ниже температуры плавления вещества на 20–50°C. Если вещества гигроскопичны, их высушивают обычно в эксикаторах, простых или вакуумных, заполненных хлористым кальцием, или фосфорным ангидридом, или концентрированной серой кислотой, или едким натром.

Очистка ацетанилида перекристаллизацией из воды. В коническую колбу на 250 мл вносят 5 г технического ацетанилида, приливают 100 мл дистиллированной воды и нагревают почти до кипения. Ацетанилид растворяется, частично плавясь и образуя на дне колбы каплю масла. Тщательно перемешивая смесь и непрерывно кипятя ее, добавляют через обратный холодильник небольшими порциями горячую дистиллированную воду до полного /или почти полного/ растворения вещества.

Горячий раствор фильтруют через бумажный фильтр при помощи воронки для горячего фильтрования или обычной стеклянной воронки, нагретой предварительно. Фильтрат собирают в колбу – приемник на 250 мл и охлаждают на воздухе холодной водой или льдом. Через 30–40 мин выпадение кристаллов очищенного ацетанилида из фильтрата заканчивается.

Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, дважды промывают холодной дистиллированной водой прямо на фильтре /по 5 мл воды/ и хорошо отжимают на воронке плоской стороной стеклянной пробки. Затем кристаллы ацетанилида переносят на сложенный вдвое фильтр, разравнивают, покрывают сверху листом фильтровальной бумаги и высушивают сначала на воздухе, а затем на водяной бане в фарфоровой чашке. После высушивания взвешивают чистый ацетанилид, определяют выход его и температуру плавления. Если интервал температуры плавления достаточно широк, вещество перекристаллизуют снова.

Очистка нафталина перекристаллизацией из спирта. В коническую колбу на 150 мл помещают 5 г технического нафталина, прибавляют 25 мл этилового спирта, кипятят, кипятят, закрывают колбу обратным водяным холодильником и нагревают до кипения на водяной бане. Затем осторожно, порциями по 2–3 мл через обратный холодильник при-

бавляют спирт до полного /или почти полного/ растворения нафталина. Если раствор приобретает окраску, его слегка охлаждают /до $30-40^{\circ}\text{C}$ /, прибавляют 0,2 г активированного угля и кипятят 5-10 мин. Горячий раствор фильтруют через бумажный фильтр при помощи горячей стеклянной воронки в колбу-приемник на 100 мл. Затем охлаждают приемник при перемешивании холодной водой, через 30-40 мин. отфильтровывают кристаллы очищенного нафталина на воронке Бюхнера, промывают 5 мл холодного этилового спирта, отжимают плоской стороной стеклянной пробки и переносят на сложенный вдвое фильтр. Кристаллы разравнивают, покрывают сверху фильтром и высушивают на воздухе. Определяют выход чистого нафталина и температуру плавления, которая должна быть 80°C . Если температура плавления окажется ниже, нафталин перекристаллизовывают снова.

ВОПРОСЫ

1. Изобразите кривую растворимости вещества в воде.
2. В каких единицах выражается растворимость вещества?
3. Укажите основные требования, предъявляемые к растворителю при перекристаллизации.
4. Почему спирты не пригодны для перекристаллизации карбоновых кислот?
5. Какой из растворителей – спирт, бензол или вода – пригодны для перекристаллизации глюкозы?
6. Сколько чистого вещества А можно получить перекристаллизацией смеси, состоящей из 10 г А, 0,1 г В и 1 г С? Сколько надо использовать растворителя?

Данные о растворимости веществ А, В и С : $A=C=1$ /при 20°C /, $A=C=10$ / при 100°C /, $B=0$ /при 20°C и при 100°C /. Взаимного влияния веществ на растворимость нет.

Таблица охлаждающих смесей

а/ из воды (или снега) и соли:

соль	А, г	С	В, г	Криогидратная точка, °С
CaCl_2	126,9	23,2	42,2	- 55
KCl	30	12,6	30	- 11,1
KNO_3	----	----	13	- 2,9
K_2SO_4	----	----	6,5	-1,6
FeCl_3	----	----	49,7	- 55
MgSO_4	41,5	8	23,4	- 3,9
NaCl	36	2,5	30,4	- 21,1
NaNO_3	75	18,5	59	- 18,5
NH_4Cl	30	18,4	25	- 15,8
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	75	6,4	62	- 19

Если А г соли смешать со 100 г воды при 10-15°C, то температура понизится на $\pm$ °С. При смешении В г соли со 100 г льда или снега температура понижается до криогидратной точки. Соли берутся безводные.

б/ из воды и двух солей:

Смесь	солей	°С
29 г NH_4Cl	+ 18 г KNO_3	10,6
22 г NH_4Cl	+ 51 г NaNO_3	9,8
72 г NH_4NO_3	+ 60 г NaNO_3	17,0
31,2 г NH_4Cl	+ 31,2 г KNO_3	27

Если в 100 г воды при 15°C растворять указанные количества солей, то наступает охлаждение над $\pm$ °С.

Критерий чистоты вещества после перекристаллизации. Вещество считается чистым, если в результате перекристаллизации температура плавления его окажется четкой и не будет изменяться при дальнейшей очистке. В то же время известны химически чистые вещества с нечеткой температурой плавления /соли органических кислот и оснований, высокомолекулярные соединения/. Иногда, наоборот, смеси веществ обладают резкой и постоянной температурой плавления. Поэтому в дополнение к определению температуры плавления вещества обязателен элементарный анализ.

ХРОМАТОГРАФИЯ

Теоретические основы

В настоящее время благодаря высокой эффективности широкое распространение получили хроматографические методы разделения, очистки, выделения и идентификации органических соединений. Хроматографическое разделение веществ основано на различии в их подвижности при прохождении через двухфазную систему, что обусловлено различным взаимодействием их с компонентами фаз. В хроматографическом процессе участвуют: а/ стационарная или неподвижная фаза /растворитель или адсорбент/; б/ подвижная фаза /растворитель, элюент или газ-носитель/; в/ проба /смесь разделяемых соединений/. При хроматографировании происходит конкурентное распределение компонентов разделяемой смеси веществ между подвижной и стационарной фазами благодаря различной растворимости этих компонентов в растворителе или их различной адсорбционной способности; при этом устанавливается состояние равновесия.

Известные хроматографические методы по используемым в них физико-химическим принципам разделения делят на три основные группы:

- распределительная хроматография /конкурентное распределение растворенного вещества между растворителями/;
- адсорбционная хроматография /конкурентное распределение растворенного вещества между растворителем и адсорбентом/;
- вытеснительная хроматография /конкурентное вытеснение из адсорбента/.

С другой стороны, по используемой методике различают колоночную, бумажную, тонкослойную, газовую хроматографию и т.д.

Распределительная хроматография. Разделение компонентов смеси этим методом осуществляется в системе несмешивающихся жидкостей, в которых компонент смеси растворяется и распределяется между двумя жидкими фазами в соответствии с коэффициентом распределения. Стационарная фаза представляет собой пропитанный растворителем твердый носитель /бумага, силикагель/. Другой растворитель, не смешивающийся с первым, служит подвижной фазой, продвигающей компоненты смеси по стационарной фазе.

В распределительной хроматографии, помимо /чистого/ процесса распределения, определенную роль играют также адсорбция и ионный

обмен, обусловленные свойствами носителей.

При хроматографии полярных соединений растворитель в неподвижной фазе должен быть более полярным, чем растворитель, применяемый в качестве подвижной фазы. В противном случае при хроматографировании произойдет вытеснение им неподвижной фазы из пор носителя. Полярной неподвижной фазой обычно является вода, сорбируемая на бумаге или добавленная к силикагелю, а подвижной фазой – не смешивающийся с водой менее полярный органический растворитель, насыщенный водой.

Для разделения неполярных /гидрофобных/ соединений применяют обратную распределительную хроматографию. В этом случае носитель пропитывают неполярными органическими веществами /парафиновое, силиконовое масла, тетрадекан и т.п./. Подвижной фазой служат полярные органические растворители, которые обычно насыщают неподвижной фазой.

Для разделения веществ со средней полярностью в качестве стационарной фазы применяют нелетучие полярные жидкости /формамид, полиэтиленгликоль/. Как подвижная фаза используются малополярные и неполярные растворители /хлороформ, гептан/, насыщенные неподвижной фазой.

Наиболее часто используют распределительную колоночную хроматографию, хроматографию на бумаге и тонкослойную хроматографию.

Адсорбционная хроматография. Разделение смеси веществ в этом случае происходит за счет различной их сорбируемости на активном сорбенте /неподвижная фаза/ с последующей десорбцией вещества растворителем /элюентом/, имеющим большее сродство к сорбенту, чем адсорбируемое вещество.

Сорбенты разделяют на полярные и неполярные. Адсорбционное сродство полярных веществ к полярным адсорбентам значительно выше, чем неполярных к полярным. Неполярными адсорбентами являются активированный уголь, некоторые смолы, а полярными – оксид железа /III/, оксид магния, сульфат и карбонат магния, гидроксид и оксид кальция. Наибольшее применение находят активированный оксид алюминия, используемый для разделения нейтральных и основных растворов, и силикагель при хроматографировании кислых растворов.

Оксид алюминия в зависимости от количества адсорбированной воды обладает различной адсорбционной активностью. Причем, чем больше воды содержится в оксиде алюминия, тем меньше его активность.

Увеличение полярности органического соединения способствует его сорбируемости на полярном адсорбенте: галогенпроизводные углеводов < простые эфиры < третичные амины, нитросоединения, сложные эфиры < кетоны, альдегиды < первичные амины < амиды кислот < спирты < карбоновые кислоты. Чем выше полярность адсорбируемого вещества по сравнению с используемым растворителем, тем прочнее оно связывается с адсорбентом.

Десорбирующая способность растворителей находится в нестрогой зависимости от их диэлектрической постоянной. По увеличению способности вытеснять вещество из полярного адсорбента растворители располагаются в следующий элюотропный ряд: петролейный эфир < циклогексан < четыреххлористый углерод < бензол < хлороформ < диоксан < диэтиловый эфир, этилацетат < ацетон < этанол < вода < уксусная кислота < пиридин. Для неполярных адсорбентов десорбирующая способность растворителей изменяется в обратном порядке.

Наиболее часто применяют методы колоночной адсорбционно-элюционной хроматографии и хроматографии в тонком слое.

Вытеснительная хроматография. Этот принцип лежит в основе ионообменной хроматографии, при которой происходит обратимый обмен ионов, содержащихся в растворе, на подвижные ионы веществ, называемых ионитами или ионообменниками. Разделение смеси содержащихся в растворе ионов основано на неодинаковой способности их к обмену с ионами ионита. Ионообменники /ионообменные смолы/ - это нерастворимые высокомолекулярные соединения, содержащие способные к ионизации функциональные группы и дающие с ионами противоположного заряда нерастворимые соли. В зависимости от характера ионизирующих групп иониты подразделяют на катиониты и аниониты.

В случае катионитов обмениваются протоны содержащихся в полимере гидроксильных, карбоксильных или сульфогрупп, тогда как в анионитах обмениваются с аминогруппами анионы. Так, при протекании раствора электролита через катионообменную смолу, содержащую сульфогруппы, ее протоны обмениваются на другие катионы. Последние задерживаются на ионите, но могут быть вымыты более сильной кислотой или многократным промыванием кислотами различной силы. Таким образом эти катионы выделяют в виде солей.

Известны также амфотерные иониты - амфолиты, способные осуществлять одновременный обмен катионов и анионов.

Газовая хроматография – современный высокоэффективный метод разделения, в котором смесь веществ при испарении распределяется между подвижной фазой /инертный газ-носитель/ и неподвижной жидкой фазой /газожидкостная хроматография – ГЖХ/ или твердой фазой /газоадсорбционная хроматография/. При этом перенос вещества происходит в газовой фазе. В качестве газа-носителя используют водород, гелий, азот, аргон, диоксид углерода. Неподвижной фазой в ГЖХ служат органические жидкости с малой упругостью пара (<1 мм рт.ст. при рабочей температуре) например, парафин, силиконовое масло, трикрезилфосфат, диалкилфталат, полигликоли, полиэферы и др. Эти жидкости в виде тонкой пленки находятся на поверхности твердых носителей, которые представляют собой инертные вещества с развитой поверхностью, но малой адсорбционной активностью /каолин, диатомиты, тефлон и др./.

В газоадсорбционной хроматографии в качестве неподвижной фазы употребляются некоторые адсорбенты /активированный уголь, силикагель, молекулярные сита, молотый кирпич и др./.

В системе газ-твердый адсорбент /адсорбционная хроматография/ разделение происходит за счет адсорбции веществ на поверхности твердого адсорбента, которым наполнена хроматографическая колонка.

В системе газ-жидкость /ГЖХ/ эффективность разделения определяется не процессами сорбции-десорбции газа, а степенью растворения газообразных компонентов анализируемой смеси в жидкой нелетучей неподвижной фазе.

Газовая хроматография является в настоящее время одним из наиболее эффективных методов разделения /препаративная газовая хроматография/, а также качественного и количественного анализа многокомпонентных смесей. Этот метод позволяет анализировать смеси органических и неорганических газообразных, жидких, а также твердых веществ, давление паров которых превышает 0,133 Па, перегоняющихся без разложения до 500°C. Основными достоинствами газовой хроматографии являются высокая чувствительность и разделяющая способность, скорость, точность и высокая степень автоматизации.

Схематическое изображение принципа работы газового хроматографа показано на рис. 1.

Через разделительную колонку, наполненную адсорбентом, с постоянной скоростью пропускается газ-носитель. Рабочая температура колонки, поддерживаемая термостатом, подбирается в зависимости от температуры кипения компонентов анализируемой смеси. В поток газ-носителя через головку колонки вводится определенное количество

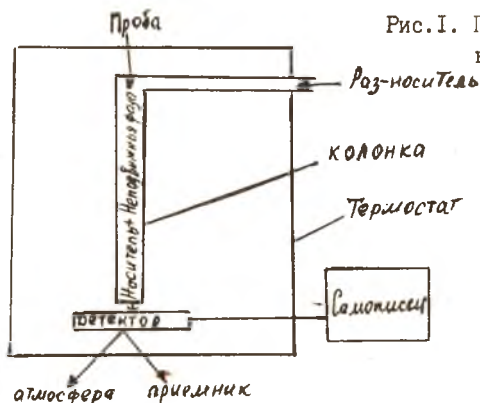


Рис. 1. Принципиальная схема газового хроматографа

разделяемой смеси. На выходе из колонки при помощи детектора подвергнутые разделению вещества регистрируются и определяются. Для регистрации газообразных компонентов смеси применяют пламенно-ионизационные детекторы или детекторы теплопроводности /катарометры/. Сигналы детектора регистрируются с помощью чувствительного автоматического самописца. Таким образом получают хроматограмму /рис. 2/.

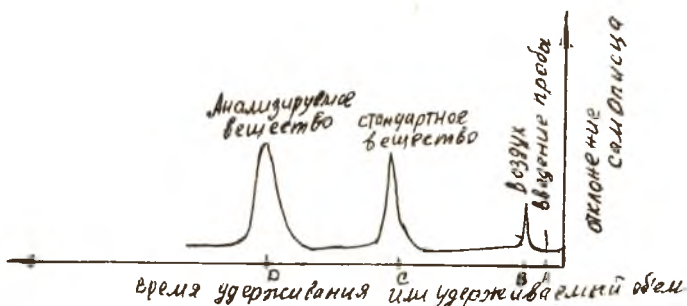


Рис. 2. Газовая хроматограмма

Разделяемые компоненты смеси проявляются на хроматограмме в виде пиков. Площадь пика пропорциональна количеству вещества. Хроматографическими характеристиками вещества являются :

t_R — время удерживания /время, проходящее с момента появления на хроматограмме пика воздуха до появления пика с максимальной

концентрацией вещества/;

V_R — удерживаемый объем /соответствует времени удерживания при постоянной скорости газа-носителя/;

$R_{отн}$ — относительное удерживание /отношение времени удерживания анализируемого вещества к времени удерживания стандартного вещества:

$$R_{отн} = \frac{V_D}{V_S} \quad /.$$

Тонкослойная хроматография /ТСХ/. Для разделения смесей веществ в тонком слое применяют как адсорбционную, так и распределительную и ионообменную хроматографии. Наиболее часто используется адсорбционная ТСХ, которая заключается в следующем.

На стеклянные пластинки длиной 15–20 см и шириной 4–20 см / для препаративного разделения 40–50 см и 30–40 см, соответственно / наносят тонкий слой сорбента. Применяют закрепленный и незакрепленный слой сорбента. Для получения закрепленного слоя сорбент фиксируют на стекле гипсом или крахмалом. На поверхность пластинки наносят сорбционную массу в виде суспензии из сорбента, фиксатора и воды, тщательно выравнивая слой. Затем сушат пластинки на воздухе при комнатной температуре 15–20 мин и активируют, нагревая в сушильном шкафу или выдерживая 24 часа на воздухе при 20°C. Весьма удобны в работе готовые хроматографические пластинки с закрепленным слоем, например "Силуфол" /СССР/.

Для приготовления незакрепленного слоя сорбент нужной активности насыпают на стекло, лучше матовое, и разравнивают стеклянной палочкой. На оба конца стеклянной палочки приклеены полоски, толщина которых соответствует толщине выбранного слоя адсорбента / намазывать, а не раскатывать!/. /Рис. 3/.

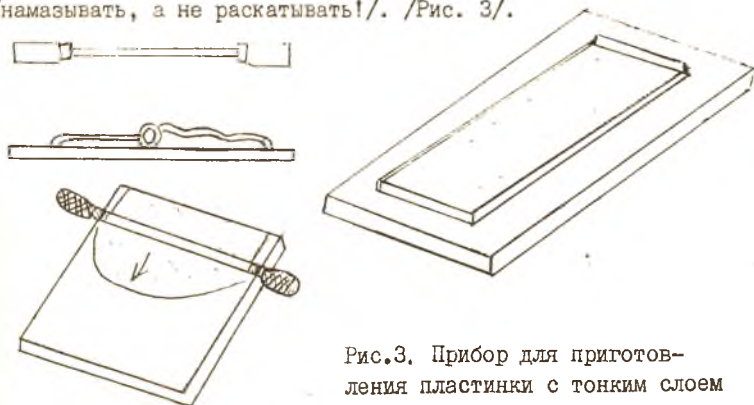


Рис.3. Прибор для приготовления пластинки с тонким слоем

Пробы испытуемых веществ /обычно от 0,1 до 50 мкг/ наносят на стартовую линию сорбента /не ближе 1,5–2,0 см от края пластинки/ в виде растворов в эфире, хлороформе или другом подходящем растворителе точечными каплями при помощи стеклянного капилляра или пипетки емкостью 0,1 мл. Для препаративного разделения смесей веществ пробы наносят в виде сплошной линии. Расстояние между отдельными пробами должно быть не менее 2 см.

Разделение веществ на пластинке происходит при прохождении растворителя по слою сорбента. Хроматография называется восходящей, если растворитель поступает на пластинку снизу вверх под действием капиллярных сил. Для этого в стеклянный сосуд с плоским дном и шлифованной крышкой /камера для хроматографирования/ наливают растворитель в таком количестве, чтобы пластинка с нанесенным веществом погружалась в растворитель на 5 мм. Пластины с закрепленным слоем сорбента устанавливают в камере вертикально, а с незакрепленным слоем наклонно под углом 15–20°/рис.3а/.

В случае нисходящей ТСХ растворитель поступает на пластинку сверху.



Рис.3 а. Камера для ТСХ

По мере продвижения жидкости по пластинке смесь веществ разделяется. После того, как фронт растворителя распространится почти на всю пластинку, ее вынимают из камеры, отмечают длину пробега растворителя и положение пятен на хроматограмме /если вещества окрашены/, обводя их иглой. В случае бесцветных веществ пластинку сушат на воздухе /10–15 мин/ и проявляют. Положение пятен некоторых бесцветных веществ можно установить при рассмотрении пластинок в УФ-цвете. Чтобы обнаружить вещества, поглощающие в УФ-области спектра, часто применяют слои сорбента с флуоресцирую-

щим веществом или опрыскивают хроматограмму после разделения смеси раствором флуоресцирующего вещества из пульверизатора. В УФ-свете вещества, поглощающие в этой области спектра, обнаруживаются на флуоресцирующем поле в виде темных пятен /т.к. эти вещества гасят флуоресценцию/. Если хроматограмму невозможно проявить оптическими методами, применяют химические, чаще проявление парами йода. Высушенную пластинку помещают в эксикатор с кристаллами йода и несколькими миллилитрами воды. Через 10-15 мин пластинку вынимают и оставляют на воздухе для испарения избытка йода. На светлом фоне образуются окрашенные пятна вещества. Для проявления хроматограммы применяют, кроме того, обработку парами брома, опрыскивание реагентами, дающими цветные реакции с разделенными веществами, или обугливание /нагревание пластинки при 300-400°C/. Пластинки с незакрепленным слоем целесообразно опрыскивать влажными, т.к. при опрыскивании их в сухом состоянии незакрепленный слой сорбента может быть легко разрушен.

Положение пятен, соответствующих исследуемым веществам и находящимся между линией старта и линией фронта жидкости, отмечают, как указано на рис. 4. Для этого измеряют расстояние от центра пятна до стартовой линии /отрезок a_1 и a_2 /. Определяют также расстояние от линии фронта растворителя до стартовой точки /отрезок b /. Отношение отрезков a_1 и a_2 к отрезку b обозначают через константу R_f , характеризующую положение вещества на хроматограмме. Таким образом, в данном случае вещества А и В характеризуются константами $R_f^A = \frac{a_1}{b}$ /вещество А/ и $R_f^B = \frac{a_2}{b}$ /вещество В/. Величина R_f (Ratio fronts) - отношение фронтов /характерна для данного соединения на данном сорбенте и в данной системе растворителей, но зависит от ряда условий: способа работы, качества и активности сорбента, толщины слоя, качества растворителей, количества нанесенного вещества, длины пробега растворителей, положения стартовой линии и температуры. Для более надежной идентификации веществ, определяя их R_f , часто применяют вещества - свидетели. На пластинке рядом с разделяемой смесью веществ хроматографируют известное вещество /"свидетель"/ и сравнивают положение пятен на хроматограмме.

Для препаративного разделения смеси веществ используют более толстый слой сорбента /около 1,5 мм/. Пробу берут от 0,1 до 0,5 г и даже более. После хроматографирования и проявления пятен сорбент

с веществом снимают с пластинки, вещество вымывают из сорбента подходящим растворителем, после чего растворитель упаривают.

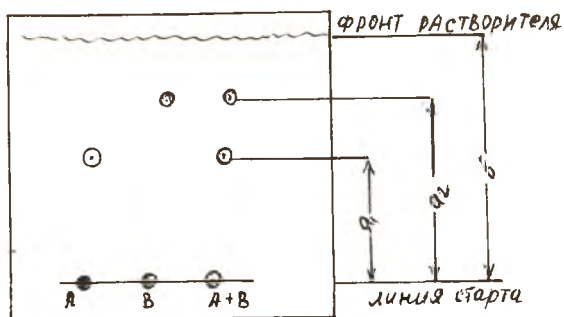


Рис. 4. Схема распределения смеси веществ на пластинке с тонким слоем сорбента: А,В -индивидуальные вещества;
А+В - смесь веществ

Колоночная хроматография. Наиболее распространенные типы колонок для хроматографического анализа представлены на рис. 5. Ими пользуются для адсорбционной, распределительной и ионообменной хроматографии.

Колонки /рис.5/, заполненные соответствующей неподвижной фазой, используются в адсорбционной, распределительной и ионообменной хроматографии. Чаще всего применяют колонки диаметром 0,5-10 см и высотой 10-150 см из стекла или металла.

Адсорбент вносят в колбу так, чтобы он образовал столбик равномерной плотности. Тяжелые сыпучие адсорбенты просто насыпают в колонку, уплотняя постукиванием по колонке резиновой трубкой, надетой на стеклянную палочку. Оксид алюминия рекомендуется загружать непосредственно в колонку, наполненную растворителем.

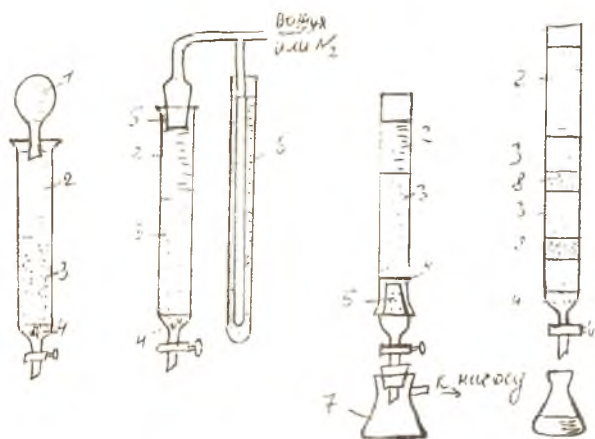


Рис. 5. Хроматографические колонки:

- 1 - колба для автоматической подачи растворителя;
 2 - растворитель;
 3 - столбик сорбента; 4 - стеклянная вата; 5 - шлиф;
 6 - моностаг; 7 - колба Бунзена; 8 - зоны вещества

Адсорбент можно загружать в колонку и в виде суспензии в растворителе. Столбик адсорбента удерживается в колонке с помощью тампона из стеклянной ваты или простой пластинки, расположенных в нижней части колонки.

Для распределительной хроматографии твердый носитель растирают с растворителем, являющимся неподвижной фазой, затем суспендируют во втором растворителе /подвижная фаза/. Полученную жидкую кашицу равномерно вводят в колонку. Поверхность слоя носителя должна быть все время покрыта растворителем.

Чтобы сократить время на подбор системы растворителей, полезно провести предварительное хроматографирование в тонком слое. Применяемые при тонкослойной хроматографии растворители могут быть

использованы на колонке, если выполняется условие:

$$\frac{R_f}{R_{fB} + Q_1 R_{fA}} > I,$$

где R_{fA} — величина R_f вещества в быстропродвигающемся растворителе; $R_{fB} - R_f$ вещества в медленнопродвигающемся растворителе; R'_f — константа вещества в эмпирически подобранной смеси растворителей.

Скорость прохождения растворителя через сорбент можно в случае необходимости увеличить повышением давления в верхней части колонки /не более 1 атм/, либо создавая некоторое разрежение в колонке с помощью водоструйного насоса /рис.5/. При слишком быстром протекании жидкости через колонку скорость потока регулируют, изменяя скорость вытеснения воздуха из приемника посредством обычного зажима или уменьшая скорость поступления жидкости на колонку.

Раствор разделяемой смеси веществ осторожно вносят через воронку в подготовленную колонку. При адсорбционной и распределительной хроматографии раствор должен быть возможно более концентрированным и занимать объем, не превышающий 1/10 объема колонки. Если вещество плохо растворяется в подвижной фазе, его растворяют в другом подходящем растворителе, растирают с частью носителя и высушивают в вакууме. Пропитанный таким образом носитель суспенсируют в небольшом количестве подвижной фазы и наносят слоем в верхнюю часть готовой колонки.

При ионообменной хроматографии можно добавить в колонку больше растворителя, так как чистые неионизированные растворители не вызывают расширения зон. По этой же причине можно вводить также разбавленные исследуемые растворы и концентрировать их на сорбенте. Для проявления хроматограммы применяют растворитель, под действием которого зоны перемещаются вниз по слою сорбента с небольшой скоростью.

Обнаружение веществ при хроматографировании на колонках возможно тремя основными способами: 1) наблюдение вещества непосредственно на колонке; 2) регистрация веществ непосредственно после выхода из колонки; 3) обнаружение вещества в отобранных фракциях элюата /раствора, вытекающего из колонки/.

Первый способ наиболее прост и удобен. Если разделяемые вещества окрашены /например, динитрофенильные производные аминокислот/, то по мере разделения смеси веществ в колонке появляются окрашенные зоны. Обнаружить вещество на колонке можно в УФ-све-

те. Вещества кислого характера легко обнаружить, если перед хроматографированием носитель пропитать небольшим количеством подходящего индикатора.

Для регистрации вещества на выходе из колонки используют различные приемы. Для веществ кислого характера применяют цветную реакцию с индикатором. Более эффективен и не вызывает загрязнения элюата способ, при котором элюат по выходе из колонки направляют в микрокювету. Там его непрерывно анализируют потенциометрическим, рефрактометрическим, спектрофотометрическим или колориметрическим методами. Наиболее распространено обнаружение веществ путем анализа каждой из точно отмеренных фракций элюата. Чаще всего применяют хроматографию в тонком слое или бумажную хроматографию для каждой фракции элюата, либо проводят химические превращения с последующим исследованием продуктов реакции.

В настоящее время хроматография на колонках используется преимущественно в препаративных целях; из аналитической практики она вытеснена газовой и тонкослойной хроматографией. Используя колоночную хроматографию в соответствующем аппаратном оформлении, можно получать чистые вещества из смеси в количествах до нескольких килограммов.

Хроматография на бумаге. Применяются следующие разновидности метода: одномерная, двумерная, круговая /радиальная/ и электрофоретическая хроматография. Одномерную и двумерную хроматографию на бумаге выполняют в двух вариантах: восходящим и нисходящим потоком растворителя. Хроматография на бумаге является микрометодом.

В качестве носителя неподвижной фазы применяют чистую целлюлозу в виде специальной фильтровальной бумаги. Она должна обладать высокой чистотой и очень равномерной плотностью. Отдельные сорта хроматографической бумаги различают между собой толщиной и впитывающей способностью. В СССР выпускается четыре сорта бумаги: № 1, 2, 3, 4. Каждый номер отличается от другого по плотности, а следовательно, и по скорости движения растворителя. Бумага № 1 и № 2 называется "быстрой", а № 3 и № 4 - "медленной".

Неподвижной фазой в большинстве случаев служит вода, постоянно присутствующая в целлюлозе за счет водородных связей ее гидроксильных групп. Содержание воды в воздушно-сухой бумаге достигает 20-22%, поэтому ее не трубуется специально увлажнять.

Для разделения некоторых смесей нерастворимых в воде органических соединений целесообразно обычную гидрофильную бумагу превратить в гидрофобную и использовать в качестве неподвижной фазы

неполярные растворители /силиконовое или парафиновое масло, петролейный эфир/. В этом случае бумагу ацетилируют, обрабатывая 10 г бумаги смесью, содержащей 9 мл уксусного ангидрида, 100 мл петролейного эфира и 8-10 капль концентрированной серной кислоты. Затем бумагу пропитывают неполярной неподвижной фазой.

Перед началом хроматографирования раствор исследуемого вещества капилляром наносят в определенной точке на бумагу /точка старта/.

В зависимости от применяемого способа хроматографирования линию старта намечают в двух см от:

- нижнего края бумаги /восходящая хроматография/;
- верхнего края /нисходящая хроматография/;
- центра окружности /радиальная хроматография/.

Экспериментально хроматографию на бумаге осуществляют в закрытом сосуде, атмосфера в котором должна быть насыщена парами всех компонентов применяемой системы растворителей. Разделение происходит при движении подвижной фазы.

Положение пятен веществ по окончании хроматографирования и проявления хроматограммы характеризуют значениями R_f :

$$R_f = \frac{\text{расстояние от точки старта до середины пятна вещества}}{\text{расстояние, пройденное фронтом растворителя от точки старта.}}$$

Значение R_f для данного соединения является характеристической величиной. Эти значения для многих веществ приведены в специальных таблицах и могут применяться при идентификации. Значения R_f существенно зависят от температуры, растворителя и качества бумаги и воспроизводятся часто с большим трудом. Поэтому хроматографирование неизвестного соединения выполняют одновременно с соединением известного строения /свидетелем/. Если полученное для последнего экспериментальное значение R_f отличается от указанного в таблице, все полученные значения R_f следует соответственно исправить.

Бумажная хроматография обычно используется для определения степени чистоты различных веществ. Для этого рекомендуется производить хроматографирование интересующих веществ, используя, по крайней мере, две системы растворителей. Ниже описан простейший способ хроматографии на бумаге - одномерная восходящая хроматография с водой в качестве неподвижной фазы. Хроматографическое разделение веществ на бумаге состоит из следующих основных опе-

раций: приготовление неподвижной фазы; подготовка бумаги; нанесение пробы; хроматографирование и детектирование пятен на хроматограмме.

Материалы и оборудование

Камера для хроматографирования /цилиндр или кювета, закрытые стеклом/; хроматографическая бумага; ножницы, простой карандаш, линейка, нитки и пластилин для закрепления хроматограммы в камере; делительная воронка для приготовления подвижной фазы; короткие пробирки для приготовления растворов проб; капилляры для нанесения проб; штатив для высушивания хроматограммы.

1. Приготовление подвижной фазы. Для различных классов веществ применяют соответствующие системы растворителей, которые указываются в справочниках в таблицах значений *R_f*.

Компоненты выбранной системы растворителей, содержащей неподвижную фазу /воду/, смешивают в указанном соотношении в делительной воронке. Две несмешивающиеся фазы доводят при помощи встряхивания до взаимного насыщения. После отстаивания органическую фазу отделяют от водной и наливают на дно хроматографической камеры /высота слоя около 20 мм/. Затем камеру закрывают стеклом для насыщения ее объема парами растворителей.

2. Подготовка бумаги. Из бумаги соответствующей марки вырезают прямоугольную полосу, размер которой определяется размерами камеры таким образом, чтобы бумага не касалась стенок и дна камеры. При этом необходимо также учитывать длину перемещения разделяемых веществ и число наносимых проб. Затем, отступив от нижнего края полосы бумаги 20-25 мм, проводят простым карандашом линию старта. На этой линии на расстоянии 20-25 мм от краев бумаги и друг от друга отмечают кружками диаметром около 3 мм и нумеруются места, на которые будут нанесены капли исследуемых растворов. Для последующего закрепления бумаги в камере на расстоянии 10 мм от верхнего края полосы делают с обеих ее сторон горизонтальные надрезы глубиной 10-15 мм.

Примечание: вся работа по подготовке бумаги должна проводиться чистыми руками на специальном столе.

3. Нанесение пробы. Анализируемые вещества растворяются в летучем растворителе /0,5-1 мг в 1 мл/. Каплю раствора наносят на подготовленную бумагу тонким капилляром, легко прикасаясь им к отмеченному месту на линии старта. Раствор должен заполнять только отмеченный кружок, и образующееся пятно не должно превышать

5 мм в диаметре. После высыхания пятна снова наносят каплю раствора и повторяют это несколько раз /после высыхания предыдущей капли/ с таким расчетом, чтобы в целом нанести 0,01–0,05 мл раствора. После окончательного высушивания бумаги приступают к хроматографированию.

4. Хроматографирование. Полоску бумаги с нанесенными пробами подвешивают в камере таким образом, чтобы она не касалась стенок, а нижний конец ее параллельно линии старта был погружен на 0,5 мм в растворитель.

Для подвешивания бумаги в камере можно использовать нитку, закрепленную с нужным натяжением кусочками пластилина на наружных стенках камеры /рис.6/.

На этой нитке полоска бумаги удерживается с помощью сделанных ранее надрезов.

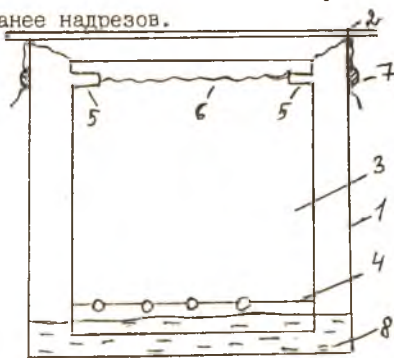


Рис. 6. Прибор для восходящей одномерной хроматографии на бумаге:

- 1 – стеклянный цилиндр;
- 2 – стеклянная пластинка;
- 3 – бумага для хроматографирования;
- 4 – линия старта;
- 5 – надрезы;
- 6 – нитка; 7 – пластилин;
- 8 – растворитель.

Закрыв камеру стеклянной пластинкой, наблюдают за продвижением фронта растворителя по бумаге. Когда растворитель достигнет 20–25 мм от верхнего края бумаги, хроматографирование заканчивают. Бумагу вынимают, карандашом отмечают на ней верхнюю границу фронта растворителя и подсушивают, закрепив на штативе в вытяжном шкафу.

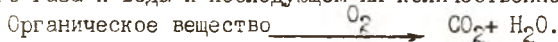
5. Обработка хроматограммы. Окрашенные пятна на хроматограмме обводят карандашом и отмечают точками их центры. Если пятна не окрашены, хроматограмму облучают УФ-светом. Флуоресцирующие пятна отмечают карандашом. Если анализируемые вещества не проявляются в УФ-свете, хроматограмму опрыскивают подходящими реактивами, дающими окрашивание с соответствующими компонентами, при помощи пульверизатора. После проявления хроматограммы измеряют расстояния от точки старта до середины каждого пятна и расстояние, пройденное фронтом растворителя от точки старта. Затем рассчитывают значения R_f для каждого компонента смеси.

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ВЫВОД АТОМНЫХ ИЛИ ПРОСТЕЙШИХ ФОРМУЛ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ АНАЛИЗА

До последнего времени изучение органической химии ограничивалось почти исключительно синтезом, в неорганической химии, наоборот, весь центр тяжести падал на анализ. В настоящее время все большее внимание обращается на синтез при изучении неорганической химии, а в органическую химию вводится анализ органических соединений. С развитием физико-химических методов исследования, таких, как УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопия, элементный анализ не утратил своего значения. Только совокупность этих методов позволяет полностью охарактеризовать исследуемое вещество. Химик-исследователь, работающий в области химии, должен не только грамотно поставить эксперимент, но и надежно охарактеризовать исследуемые вещества с помощью методов органического анализа.

Основная задача органического анализа – установление строения органических соединений, их качественного состава, соотношения элементов в веществе, формы, в которой данный элемент входит в соединение. Количественному органическому анализу всегда предшествует качественный органический анализ, т.е. доказательство органической природы вещества, а также наличие в нем важнейших органических элементов: углерода, водорода, азота, серы, галогенов. Когда установлен качественный состав органического вещества, переходят к количественному анализу, т.е. установлению эмпирической структуры. Но строение соединения можно выяснить еще и количественным определением в нем различных функциональных групп и кратных связей, поэтому количественный органический анализ делится на два больших самостоятельных раздела: элементный количественный анализ и функциональный количественный анализ. Более глубокую историю имеет элементный анализ, главной задачей которого является определение углерода и водорода, важнейших элементов, составляющих основу углеводородного скелета любого органического соединения.

Все существующие по наше время методы определения углерода и водорода основаны на сжигании органического вещества до углекислого газа и воды и последующем их количественном определении.



Первые попытки количественного определения углерода в органическом веществе были сделаны еще в 1815 году французскими хими-

ками Гей-Люссаком и Тенаром. Они брали навеску вещества, смешивали ее с хлоратом калия, добавляли немного воды и из образовавшейся пасты готовили таблетки, тщательно сушили их и сжигали в запаянной снизу вертикальной трубке. Образовавшуюся при сжигании смесь кислорода и углекислого газа собирали и, зная количество хлората калия и количество образовавшихся газов, вычисляли содержание углерода и водорода в органическом веществе. Метод был трудоемким и неточным. Определению углерода и водорода мешали другие элементы. Более точных результатов анализа добился И.Берцелиус, который впервые разработал весовой метод определения углерода и водорода /1817г./. Образовавшийся углекислый газ поглощается твердой щелочью, находящейся в специальном сосудике, и по привесу сосудика определяется вес поглощенного углекислого газа. И.Берцелиуса можно считать создателем первого метода определения углерода и водорода, а т.к. это определение – самое основное в элементном анализе, то И.Берцелиус – родоначальник элементного анализа. Несколькими годами позже ученик Гей-Люссака Ю.Либих усовершенствовал метод определения углерода и водорода. Он сконструировал прибор, позволяющий выполнять анализ быстро, заменил хлорат калия оксидом меди, а для поглощения углекислого газа впервые использовал раствор щелочи. В 1831 г. Ю.Либих написал труд "О новом аппарате для анализа органических веществ и о составе некоторых органических соединений", а в 1837 г. – учебник "Введение в анализ органических соединений". Прибор Ю.Либиха применялся в органическом анализе много лет и сыграл колоссальную роль.

Разработка первого метода определения азота принадлежит французскому химику Ж.Дюма, который сжигал органическое вещество, смешанное с оксидом меди, в атмосфере углекислого газа. В трубку для сжигания Дюма помещал металлическую медь – восстановитель оксидов азота до свободного азота. Выделившийся азот он собирал в эвдиометре и измерял его объем. Метод Ж.Дюма и в настоящее время – один из основных методов определения азота в органических соединениях.

В 1883 г. Кьельдаль описал простой способ определения азота в органических соединениях, основанный на окислении его концентрированной серной кислотой. При этом азот количественно переходит в сульфат аммония. Этот метод более ограничен в применении, чем универсальный метод Ж.Дюма.

Классический метод определения серы, галогенов и фосфора разработал Л.Кариус. Он разрушал органическое вещество концентрированной азотной кислотой под давлением.

Дальнейшие многочисленные работы в области органического анализа были направлены, в основном, на усовершенствование методов исследования.

Так, для определения углерода и водорода по методу Ю.Либиха необходимо было не менее 0,2 г вещества, часто химик не располагали таким большим количеством вещества. Австрийский профессор Ф.Прегль, столкнувшийся при работе с этим затруднением, решил разработать новую методику, которая давала бы возможность выполнять анализ, имея всего несколько миллиграммов вещества. Это был первый микрохимический метод определения углерода и водорода. Прегль сконструировал новый прибор, позволяющий определять содержание углерода и водорода с точностью $\pm 0,3\%$. Работа Ф.Прегля – не только самое большое достижение в органическом анализе, но и выдающееся событие в истории развития органической химии.

Введение элементного микроанализа позволило выполнить ряд выдающихся исследований, особенно в области природных соединений. В 1923 году Ф.Прегль был удостоен Нобелевской премии.

В 1940 году А.Бит и Р.Белчер, Р.Белчер и Ц.Спунер предложили методику сжигания органических веществ в быстром токе кислорода. В конце сороковых годов советский органик М.О.Коршун и сотрудники разработали метод пиролитического сжигания органического вещества в быстром токе кислорода.

Нововведение при определении азота в органических соединениях – предложенное В.Кирстенем сжигание навески в кварцевой трубке при высокой температуре и замена меди никелем. В определении галогенов и серы существенное усовершенствование – предложение Л.Кариуса применить сухое сжигание вещества на платиновом катализаторе.

Таким образом, в течение ста пятидесяти лет элементный анализ претерпел громадную эволюцию. Если 100 лет назад для выполнения количественного анализа органического вещества необходимо было 1–5 г вещества, то сейчас, применяя микрометоды, можно выполнить тот же анализ, имея вещества в 1000 раз меньше, а развивающийся в наше время субмикроанализ позволяет уменьшать количество веществ, необходимых для работы еще дальше, до микрограммовых навесок. Сегодня развитие органического анализа идет по пути автоматизации процесса.

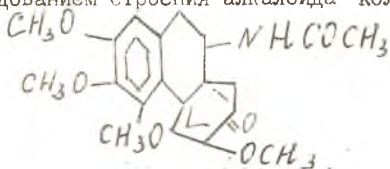
Сильно возросли возможности органического анализа с развитием методов газо-жидкостной хроматографии /ГЖХ/, которые быстро и надежно позволяют определять продукты сжигания навески при помощи так называемых автоматов-анализаторов. Первые работы в этой области относятся к 1961 году /Сандберг и Мареш/. И вот уже 25 лет более 30 фирм аналитического приборостроения работают по созданию все новых и новых анализаторов, широко внедряющихся на предприятиях и научно-исследовательских учреждениях.

Эволюцию методов элементарного количественного органического анализа более чем за 150 лет можно наглядно представить в виде следующей таблицы:

Ю.Либих	1831г.	навеска 100-200 мг	время анализа 10-12 ч	определяемые элементы С и Н
Ф. Прегль	1923	навеска 6-10 г	40-60 мин	С и Н
Автомат-анализатор	1970	навеска 0,5-2 г	12-20 мин	С, Н

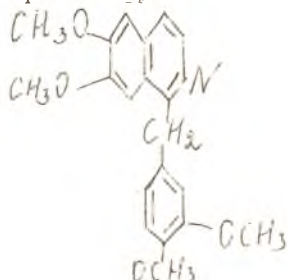
История функционального органического анализа относится к концу XIX века. В 1885 году австрийский ученый С.Цейзель определил первую функциональную группу, это была метоксилиная группа - OCH_3 .

Необходимость разработки методики определения метоксила была связана с исследованием строения алкалоида колхицина:



Этот алкалоид является одним из важнейших производных трополона, его выделяют в природе из безвременника и широко используют в медицине и генетике растений.

Несколько позже, благодаря этой методике, Г.Гольдшмидту удалось установить строение другого алкалоида - папаверина:



Этот алкалоид выделяют из опийного мака и широко используют в медицине. В 1888 году С.Цейзель и Ж.Герциг приспособили эту методику для определения этоксильной группы - OC_2H_5 . А.Гюбль разработал способ определения двойных связей в алкенах, его методику успешно применили при анализе жиров, соков, эфирных масел.

Микроопределение функциональных групп - заслуга Ф.Прегля.

Классификация методов количественного органического анализа в зависимости от величины навески. Все методы анализа по величине навески вещества подразделяются на следующие 4 группы:

1. Макрометод - навеска вещества 0,1 г / 10^{-1} г/
2. Полумикрометод - навеска вещества 0,01 г / 10^{-2} г/
3. Микрометод - навеска вещества 0,001 г / 10^{-3} г/
4. Ультра /суб-/ - навеска вещества от 0,000001 до 0,0000001 г.

Микрометод - / 10^{-6} г - 10^{-9} г/, 10^{-6} г - микрограмм /мкг/; 10^{-9} г - нанограмм /нг/.

Уменьшение навесок - часто совершенно необходимая вещь, но в то же время создающая массу трудностей в работе: потери вещества /адсорбция на стенках реакционного сосуда, ионообмен, улетучивание/, внесение примесей, строгое хранение реагентов, аппаратура из кварцевого стекла, высокая чистота кислорода, полное отсутствие пыли, высокочувствительные полумикро- и микровесы, а в случае ультра /суб-/ микроанализа - специальные ультрамикровесы с кварцевой нитью, оптическим устройством и механическими манипуляторами; такие весы позволяют брать навески вещества 200-400 мкг с абсолютной точностью 10-50 нг.

Аналитические полумикро- и микровесы. Правила взвешивания. Проверка основных параметров весов. Тарирование. Полумикровесы ВМ-20 и ВМ-20-М и микровесы СМД-1000 - весы отечественного производства. Они предназначены для взятия малых навесок вещества. Их максимальная нагрузка - 20 г и 1000 мг /1 г/. Чувствительность весов - 0,01мг /0,00001/ и 0,001 мг /0,000001 г/. Воспроизводимость взвешивания соответственно 0,005 мг и 3 мкг.

Весы - аperiодические, с воздушным демпферным торможением и оптическим отсчетом положения стрелки. Демпферы способствуют быстрому торможению колебания коромысла весов. Весы необходимо проверять 2 раза в месяц, причем проверке подлежат два основных параметра весов: чувствительность и воспроизводимость /постоянство показаний/.

Чувствительность весов - отклонение стрелки весов при минимальной нагрузке или цена одного деления рейтерной шкалы. Теоретически она равна 100 /допустима не менее 70/.

Пример: отсчет при рейтере на "0" +0,008

на первом делении - 0,091

Чувствительность весов +0,008 - /-0,091/= +0,099,
записывают 99 .

Воспроизводимость взвешивания - точность весов, выражается в микрограммах /мкг/. Ее определяют, проводя ряд взвешиваний одного и того же предмета попеременно с определениями нулевого отсчета. Из полученных данных вычисляют сначала средний отсчет, а затем среднее отклонение от этого отсчета. Зная чувствительность весов, переводят среднее отклонение в мкг.

Точность весов всегда ниже чувствительности.

Тарирование - взятие почти точного веса взвешиваемого предмета. Все взвешивания в микроанализе проводятся по разности, т.е. взвешивается кварцевый стаканчик с навеской, затем навеску высыпают и взвешивают пустой кварцевый стаканчик, разность взвешиваний дает навеску вещества, и вес тары, как таковой, исследователя не интересует. Поэтому кварцевый стаканчик тарируют, т.е. ставят его на левую чашку весов, а на правую - тару чуть меньшего веса и добавляют мелким битым стеклом до остановки волоска на светящейся шкале. Если он остановился дальше 10 делений, добавляют кусочки стекла. Остановка волоска должна быть в пределах 0-10 на светящейся шкале. Это значит, что предмет оттарирован хорошо.

Правила работы на весах. Перед началом взвешивания на полумикро-и микровесах дверцу весов открывают на 10-15 мин, чтобы уравновесить температуру и влажность с этими же параметрами весовой комнаты. Закрывать и открывать дверцы весов, накладывать гири и взвешиваемые предметы на чашки весов, передвигать рейтер / или накладывать кольца/, регулировать нулевую точку весов - только при закрытом арретире. Взвешиваемый предмет всегда помещается на левую чашку весов, строго в центр ее, а гири - на правую чашку весов, тоже в центр. Отсчеты делают только вблизи "нуля" и с положительным знаком.

Понятие о чистом веществе. В любом химическом веществе различают главные компоненты /"основу"/ и малые компоненты /"примеси"/. По содержанию примесей все вещества можно классифицировать на чистые "ч", химически чистые "х.ч.", чистые для анализа "чда" и

особо чистые "оч". Количество примесей в таких веществах колеблется от 10^{-3} до $10^{-10}\%$. Это классификация по маркам. Существуют еще классы и подклассы чистоты вещества /система индексов чистоты/. Классов чистоты - 3 - А, В, С. Внутри каждого класса выделяются подклассы. В классе А - 2 подкласса: I и 2; в классе В - 4: 3, 4, 5, 6; в классе С тоже 4 - 7, 8, 9, 10. Содержание примесей: в классе А - 10^{-1} - $10^{-2}\%$, в классе В - 10^{-3} - $10^{-6}\%$, в классе С - 10^{-7} - $10^{-10}\%$.

Пример: Что значит чистота вещества А 2? Это значит, что вещество содержит 99,99% "основы" и 0,01% "примесей". Цифра после обозначения класса означает число девяток после запятой.

Современные методы анализа позволяют определять $10^{-10}\%$ примесей. Много это или мало?

Пример: Число Авогадро равно $6,02 \times 10^{23}$ атомов, т.е. 1 г-атом содержит $6,02 \times 10^{23}$ атомов, сколько же составят примеси, если их $10^{-10}\%$?

$$\begin{array}{lcl} 6,02 \cdot 10^{23} & - & 100\% \\ X & - & 10^{-10}\% \end{array} \quad X = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-10}}{10^2} = 6,02 \cdot 10^{11} \text{ ат}$$

Кажется, что это астрономическая цифра. На самом деле на 300 млрд атомов основного вещества приходится 1 атом примесей. Что же такое "чистое вещество"? - Это совокупность атомов или молекул одного вида, обладающих только им присущими физическими и химическими свойствами. Возникает вопрос: можно ли получить "абсолютно чистое вещество"?

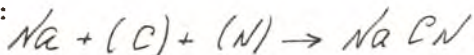
Если считать, что любое химическое вещество - это раствор примесей в основном компоненте, то получить абсолютное чистое вещество не удастся никогда. Примеси из окружающей среды загрязняют его сразу же. В то же время простейшее уравнение скорости химической реакции

$$V = k \cdot [C]$$

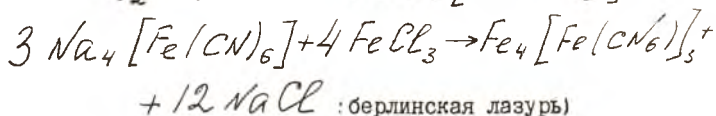
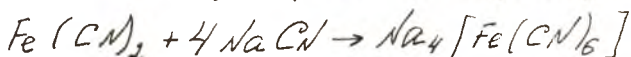
Если считать, что концентрация примесей С будет уменьшаться, то и скорость их удаления будет тоже уменьшаться, т.е. достичь нулевой концентрации примесей можно только при затрате бесконечного времени. Мы же считаем вещество чистым, если повторная очистка не изменяет его свойств. По существу говорим об относительной чистоте вещества.

Качественный элементный органический анализ. Исследование любого синтезированного или выделенного из природных объектов соединения состоит из следующих этапов:

ложил способ открытия азота в органическом веществе. В пробирку из тугоплавкого вещества помещают 50 мг анализируемого вещества и 200 мг очищенного от пленки металлического натрия или калия. Пробирку нагревают пламенем горелки сверху вниз. Раскаленную пробирку опускают в холодную воду, темный раствор отфильтровывают и определяют азот:



К фильтрату прибавляют 1-2 мл раствора сульфата железа /двухвалентного/, 1 каплю раствора хлорида железа /трехвалентного/ и кипятят раствор:

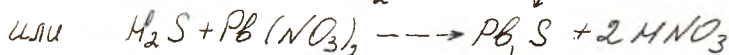
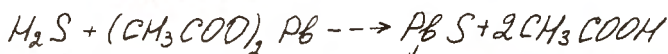
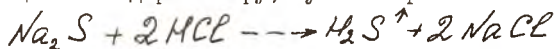


Если раствор содержит азот, появляется сине-зеленое окрашивание раствора или выпадает синий осадок берлинской лазури /железистосинеродистого железа/.

Обнаружение серы. Анализируемое вещество сплавляют точно также, как и при определении азота, с металлическим натрием или калием.



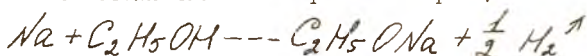
К фильтрату прибавляют несколько капель раствора нитропруссиды натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. Если вещество содержит серу, появляется фиолетовая окраска, постепенно переходящая в красную. Можно добавить к фильтрату 2 мл разбавленной соляной кислоты, нагреть пробирку и закрепить ее фильтратом, смоченным раствором ацетата или нитрата свинца. Если вещество содержит серу, бумага чернеет:



серный
осадок

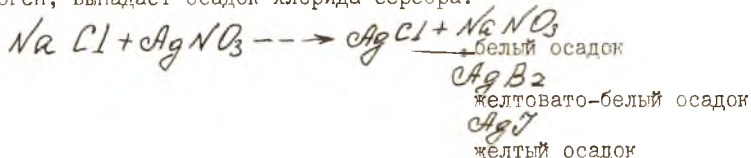
Обнаружение галогенов. Проба Степанова. Органическое вещество, со-

держащее галоген, восстанавливают водородом в момент выделения /взаимодействие металлического натрия со спиртом/:



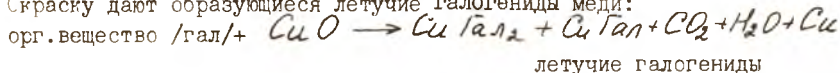
Срг. вещество /гал/ + 4 [H] $\rightarrow$ углерод + HCl

К кислому фильтрату добавляют нитрат серебра. Если вещество содержит галоген, выпадает осадок хлорида серебра:



В зависимости от природы галогена выпадают различного цвета осадки.

Проба Бейльштейна. Прокаленную медную проволоку, покрытую оксидом меди и свернутую в виде петли, опускают в анализируемое вещество, затем снова прокаливают в пламени горелки. Если вещество содержит галоген, пламя горелки окрасится в изумрудно-зеленый цвет. Скраску дают образующиеся летучие галогениды меди:



Качественный функциональный анализ органических соединений.

Классификация функциональных групп и методов их определения.

Функциональные группы - это отдельные реакционноспособные атомы или группы. В настоящее время известно около 100 функциональных групп, которые подразделяются на 5 основных классов:

I, функциональные группы, содержащие кислород: гидроксильная -OH, карбонильная $>C=O$, алкоксильная -OR, кетанная $>C=C=O$ и др;

II, функциональные группы, содержащие азот: первичная аминогруппа -NH₂, вторичная аминогруппа $>NH$, третичная аминогруппа $>N$, нитрогруппа NO₂, нитрозогруппа -N=O, нитрильная -C $\equiv$ N и др.;

III, функциональные группы, содержащие серу: сульфгидрильная -SH, сульфидная -S-, дисульфидная -S-S-, сульфоксидная $>S=O$, сульфонная $>S(=O)_2$ и др.

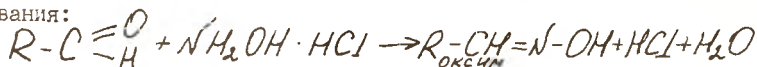
IV, функциональные группы - кратные углерод-углеродные связи -C $\equiv$ C-, $>C=C<$;

V, прочие функциональные группы:

активный водород A-H, метиленовая группа $>CH_2$, винильная CH₂=CH - и др.

Существуют три группы методов количественного определения функциональных групп: химические, физико-химические, физические. Первая группа методов основана на определении веществ, образованных или израсходованных при химическом взаимодействии.

Так, например, карбонильная группа определяется методом оксимирования:



В качестве реагента используется соль гидроксиламина, выделяющая в ходе реакции соляную кислоту в количестве, строго эквивалентном количеству карбонильных групп в анализируемом веществе. Образующаяся кислота оттитровывается щелочью.

Сульфгидрильная группа определяется методом окисления:



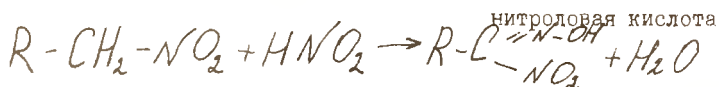
Йод в реакции окисления расходуется строго эквивалентно количеству сульфгидрильных групп. Измеряется его расход. Вторая и третья группы методов основаны на связи между строением функциональных групп и физическими свойствами вещества. В этом случае вещества могут интенсивно поглощать лучистую энергию в УФ- и ИК-областях спектра, адсорбироваться на определенных сорбентах и т.д.

Обнаружение алкоксильных групп. 0,1 г /или 0,1 мл/ анализируемого соединения помещают в пробирку с 1 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл 57%-ной йодистоводородной кислоты, закрывают пробирку тампоном из марли, пропитанной раствором нитрата двухвалентной ртути и нагревают при 130°C. Если вещество содержит алкоксильную группу, то образуется летучий алкилиодид, окрашивающий марлю в оранжево-красный цвет.

Обнаружение карбонильной группы. К 1 г анализируемого вещества добавляют 20 мл 1н раствора едкого натра и раствор 2 г гидрохлорида гидроксиламина в 10 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь нагревают 15 мин на водяной бане. После охлаждения льдом осаждается оксим, если анализируемое вещество содержит карбоксильную группу.

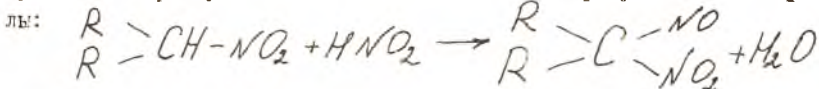
Обнаружение нитрогруппы. Первичные, вторичные и третичные нитросоединения по-разному относятся к азотистой кислоте.

При растворении первичных нитросоединений в растворе щелочи, прибавлении нитрита натрия и подкислении образуются бесцветные нитроловые кислоты:



Эти кислоты при взаимодействии со щелочами образуют соли - алкил-нитролаты красного цвета.

Вторичные нитросоединения с азотистой кислотой дают интенсивную синюю окраску, а затем обесцвечиваются, образуя псевдонитро-



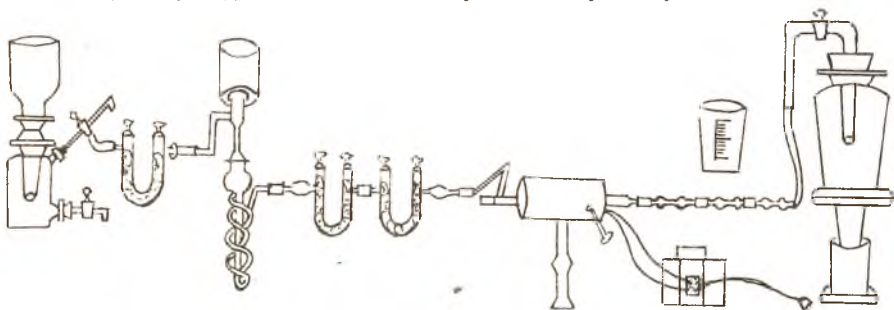
Третичные нитросоединения с азотистой кислотой не реагируют.

Количественный органический анализ.

I. Количественный элементарный анализ. Определение основных элементов органического вещества - углерода, водорода, азота, серы, галогенов - чаще всего производят сжиганием навески вещества в кварцевой трубке или тугоплавкой колбе, как правило, в токе или атмосфере кислорода. Углерод и водород обычно определяются одновременно. В настоящее время широко распространен полумикрометод, позволяющий работать с малыми количествами вещества /10-20 мг/ и проводить анализ быстро.

Определение углерода и водорода.

Для проведения анализа пользуются следующей установкой:



1-газометр с кислородом; 2-осушительная U - образная трубка; 3-катализаторная трубка; 4-змеевик катализаторной трубки; 5, 6 - U - образные трубки; 8-дополнительная э/печь на 900°C для нагревания широкой части трубки; 9-узкая часть трубки для сжигания; 10-аппарат для поглощения воды; 11-аппарат для поглощения окислов азота; 12-аппарат для поглощения CO₂; 13-склянка Мариотта; 14-клов склянки Мариотта; 15-цилиндр.

Все приборы этой установки по выполняемым функциям можно разделить на три группы: к первой группе относится прибор, подающий в систему кислород, и система осушки и очистки кислорода / U - образные трубки с безводным хлоридом кальция, с аскаритом и ангидроном/; ко второй группе относятся кварцевая трубка для сжигания на-

вески вещества и нагревательные печи, и к третьей - поглотительные аппараты Прегля и склянка Мариотта, регулирующие давление в системе. При сожжении навески вещества в пустой кварцевой трубке в быстром токе кислорода /метод О.М. Коршун/ образуются углекислый газ и вода, которые затем поглощаются в аппаратах Прегля соответственно аскаритом /сплав 60 весовых частей сухой щелочи с 9 весовыми частями асбеста/ и ангидроном /перхлорат магния/. Аппараты Прегля взвешиваются на полумикровесках до сожжения навески и после сожжения, по разности весов с помощью расчетных формул определяется процентное содержание углерода и водорода в анализируемом органическом соединении.

Кислород подается в систему из газометра, он является одновременно окислителем и транспортирующим агентом и должен иметь строго определенную скорость /25-50 мл/мин/. При скорости кислорода меньше 25 мл/мин происходит неполное окисление продуктов сожжения навески, при скорости больше 50 мл/мин продукты окисления неполно поглощаются в аппаратах Прегля. Перед поступлением в трубку для сожжения кислород осушается в U-образной трубке с безводным хлоридом кальция и очищается от примесей органических веществ путем выжигания их и улавливания в виде углекислого газа и воды в U-образных трубках. Собранная установка проверяется на герметичность и начинается анализ.

За 30 мин до начала анализа включают электропечи, присоединяют аппараты Прегля, сразу за трубкой для сожжения - аппарат с ангидроном для поглощения воды, затем аппарат с аскаритом для поглощения углекислого газа. Кислород пропускают 10-15 мин со скоростью 50 мл/мин. Затем аппарат Прегля снимают, вытирают замшей, берут пинцетом и быстро пронесают через окислительное пламя горелки /для снятия заряда/, кладут аппараты на металлическую подставку и выдерживают 5 мин у весов. Первым взвешивается аппарат для углекислого газа /на 10 минуте после вытирания/, вторым - аппарат для воды /на 15 минуте после вытирания/. Навеска анализируемого вещества /6-8 мг/ берется в кварцевом стаканчике и в нем же сжигается. Стаканчик помещается в кварцевую трубку для сожжения открытым концом к печи, расстояние его до печи 100-200 мм. Присоединяют взвешенные аппараты Прегля и начинают процесс сожжения. Подвижная электропечь медленно надвигается на стаканчик с навеской /навстречу току кислорода/.

Сожжение нужно проводить очень осторожно, чтобы навеска сгорала внутри стаканчика без вспышки и выбросов паров вещества. Когда

вещество в стаканчике обугливается, прокаливают трубку для сожжения по всей длине, полностью вытесняют кислородом продукты сожжения в аппараты Прегля, снимают их, обрабатывают, как описано выше, и взвешивают. По привесу аппаратов Прегля определяют содержание углерода и водорода в процентах:

$$\% C = \frac{C_x H_y O_z \cdot \frac{O_2}{2} \times CO_2 + \frac{H}{2} H_2O}{\frac{C}{CO_2} \cdot 100} \quad \% H = \frac{H \cdot d \cdot 100}{H_2O}$$

$$\% C = \frac{C}{CO_2} = 0,2729$$

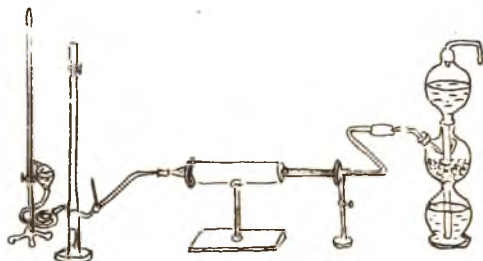
$$\% H = \frac{2H \cdot g}{H_2O} = 0,1119$$

v - вес углекислого газа в мг,

d - вес воды в мг,

g - навеска вещества в мг.

2. Спределение азота по Дюма. Для проведения анализа собирают следующую установку



Азот методом Дюма определяется сжиганием навески анализируемого вещества в кварцевой трубке за счет кислорода твердых окислителей в атмосфере инертного газа /углекислого газа/. Продукты сжигания навески вытесняют током углекислого газа в азотометр, заполненный 50%-ным раствором щелочи. Образующиеся при сжигании навески оксиды азота, проходя через слой восстановителя /нагретая металлическая медь/, восстанавливаются до элементарного азота. В результате из трубки для сожжения в азотометр поступает смесь двух газов - углекислого и азота. Углекислый газ поглощается щелочью в азотометре, а азот собирается в верхней части азотометра. Объем выделившегося азота измеряют и рассчитывают его содержание в веществе. Кварцевая трубка для сожжения навески заполняется следующим образом: пробка из асбеста, 6 - 7 см проволокообразного оксида меди, слой асбеста, 4 - 6 см восстановленной меди, слой асбеста, 6 - 7 см оксида меди и снова пробка из асбеста. Бли-

жайший к азотометру слой меди должен находиться вне электропечи, здесь окисляется оксид углерода. Это все так называемое постоянное наполнение трубки, оно заменяется новым только тогда, когда восстановленная медь темнеет. Переменное наполнение — это 10–15 см оксида меди, в его середину помещается лодочка с навеской вещества.

Процесс определения азота сводится к шести основным операциям: 1. взятие навески вещества, 2. введение навески, 3. вытеснение воздуха из трубки для сжигания, 4. сжигание, 5. вытеснение азота из трубки, 6. измерение объема азота.

Введение переменного наполнения трубки. Трубку для сжигания вынимают из электропечи, ставят ее вертикально и всыпают в нее 5 см свежeproкаленного оксида меди. Затем навеску анализируемого вещества засыпают в лодочке мелким оксидом меди и осторожно вводят лодочку в трубку для сжигания, продвигая ее до слоя оксида меди. Отмечают карандашом по стеклу положение лодочки в трубке и засыпают оксид меди в трубку.

Вытеснение воздуха из трубки. Подготовленную трубку помещают в электропечь, нагретую до 700°C так, чтобы восстановленная медь была в середине печи, и соединяют трубку с аппаратом Киппа. Пропускают через трубку углекислый газ /примерно литр/, затем присоединяют азотометр и пропускают в течение минуты через него газ. Заполняют азотометр щелочью и осторожно открывают кран азотометра, впуская в него газ из трубки, со скоростью 2–3 пузырька в секунду. Если из системы воздух вытеснен, появляются микропузырьки. Если микропузырьков нет, пропускают углекислый газ снова, проверяют на полноту вытеснения воздуха и так до тех пор, пока не появятся настоящие микропузырьки.

Сжигание. После вытеснения воздуха из системы закрывают кран аппарата Киппа и начинают сжигание. Подвижную электропечь медленно надвигают на лодочку с веществом так, чтобы скорость газа не превышала одного пузырька в 2–3 секунды.

Вытеснение азота. После окончания сжигания открывают кран аппарата Киппа и осторожно вытесняют образовавшийся азот в азотометр со скоростью 1 пузырек в секунду. Вытеснение ведут до момента появления микропузырьков.

Измерение объема азота. Азотометр оставляют на 15 мин, а затем снимают показания, одновременно записывая показания барометра и термометра. Расчет производится по формуле:

$$\% N = \frac{a \cdot V \cdot 100}{g}, \text{ где}$$

a - масса одного мл азота /в мг/ при данной температуре t' и данном исправленном давлении P ;

V - объем азота, в мл;

g - навеска вещества, в мг;

P - исправленное давление

$$P = P_1 - \frac{t}{8} - b, \text{ где}$$

P_1 - атмосферное давление, в мм рт.ст.

$\frac{t}{8}$ - поправка на расширение ртутного столбика, в мм

b - поправка на давление насыщенных паров над 50% раствором щелочи /см. таблицы учебника/.

3. Определение галогенов и серы по Шеннигеру /метод кислородной бомбы/. Для определения этих элементов в органических веществах их необходимо предварительно перевести в ионное состояние и затем применить известные весовые или объемные методы определения. Любая методика определения состоит из 2-х этапов: 1. разрушение /деструкция/ органического вещества; 2. количественное определение ионов Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} .

Основным, чаще всего применяемым методом разложения органических веществ, является окисление. Оно заключается в сожжении органического вещества в кислороде без катализатора или в присутствии катализатора-пластины /Трегль/. Кариус впервые применил окисление органического вещества концентрированной азотной кислотой под давлением. Недостаток метода - выделение кремниевой кислоты из стенок стеклянной трубки, длительность анализа и необходимость навыков правильного заплавления трубки. В настоящее время среди окислительных методов большое значение приобрел метод "кислородной бомбы", разработанный Шеннигером. Метод прост в аппаратном оформлении, **быстр в выполнении**. Он применим для анализа твердых органических или нелетучих жидкостей. Окончание анализа - **титриметрическое**, но способы титрования различны. Это может быть прямое титрование иона, потенциометрическое, иодометрическое, алкалиметрическое титрование.

Определение галогенов. Взятая по разности навеска органического вещества, содержащего галоген, помещается в круглодонную колбу объемом 500 мл - I л с пришлифованной пробкой, в которую впаяна платиновая проволока. Навеска /15-20 мг/ помещается в центр беззольного фильтра, вырезанного в виде флажка, фильтр с навеской закреп-

ляется в платиновой проволоке, свернутой в виде спирали так, чтобы конец флажка был опущен вниз. Жидкие органические вещества помещаются в желатиновые капсулы и затем заворачиваются в беззольный фильтр. В колбу наливается 10 мл 5%-го раствора перекиси водорода, вдувается 1,5-2 л кислорода, колба заворачивается в полотенце или помещается в ящик или в металлическую сетку во избежание ранения в случае разрыва колбы. Конец флажка поджигают и вносят в колбу с кислородом. Пробку колбы необходимо крепко придерживать, чтобы ее не выбросило давлением образовавшихся газов. Температура в колбе достигает 1000°C. Навеска вещества сгорает за несколько секунд без остатка. Когда горение завершилось /свечение в колбе исчезло/, пробку смачивают дистиллированной водой, чтобы ее не заело, и оставляют на 30-40 минут. Затем пробку вынимают, ополаскивают дистиллированной водой, количественно переносят в колбу для титрования, добавляют 5 кап. 20%-ной азотной кислоты, 4-5 капель индикатора дифенилкарбазона и титруют 0,02 н раствором нитрата ртути до фиолетовой окраски. Расчет галогена производится по формуле:

$$\% NaI = \frac{A \cdot V \cdot N \cdot 100}{g}, \text{ где}$$

A - атомный вес галогена;

V - объем нитрата ртути, пошедшего на титрование, в мл;

N - нормальность раствора нитрата ртути;

g - навеска вещества, в мг.

Определение серы. Методика определения аналогична определению галогенов. Разница - в поглотительном растворе и окончании анализа. Поглотительный раствор - 10 мл 5%-го раствора перекиси водорода, нейтрализованной 0,04 н раствором щелочи по метиловому красному. Титрант - 0,04 н раствор щелочи. Расчет серы производится по формуле:

$$\% S = \frac{A \cdot V \cdot N \cdot 100}{2g}, \text{ где}$$

A - атомный вес серы;

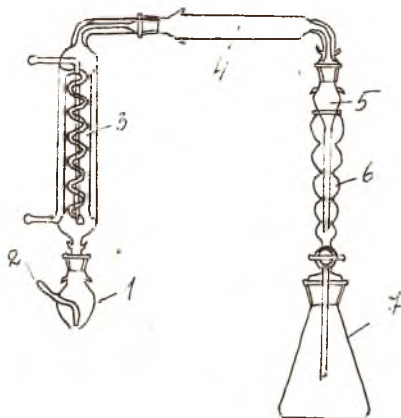
V - объем щелочи, пошедшей на титрование, в мл;

N - нормальность раствора щелочи;

g - навеска вещества, в мг.

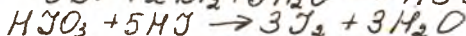
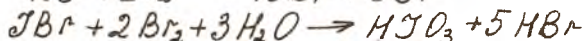
Количественный функциональный анализ.

Определение алкоксильных групп. Для проведения анализа используют следующую установку:



Определение алкоксильных групп основано на расщеплении анализируемого органического вещества концентрированной иодистоводородной кислотой с образованием летучего иодистого алкила. Иодистый алкил отгоняют из колбы реактора током инертного газа и поглощают раствором брома в ледяной уксусной кислоте с добавкой ацетата натрия или калия.

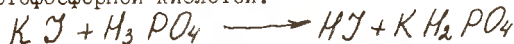
Процесс может быть представлен следующими уравнениями реакции:



Для очистки перегоняющийся иодистый алкил пропускают через трубку с аскаритом, который задерживает иод и иодистоводородную кислоту. Муравьиная кислота, добавляемая для удаления избытка брома, сильно влияет на результаты анализа.



Избыток ее дает заниженный результат анализа. Концентрированная иодистоводородная кислота при хранении разлагается, выделяя свободный иод. Поэтому кислоту обычно генерируют в ходе реакции иодида калия с ортофосфорной кислотой:



Ход определения включает в себя 3 этапа: I. Взятие навески; II. Разложение вещества; 3. Титрование и расчет.

В реакционную колбу помещают 1,2 г иодида калия, 0,5 г фенола и 2 мл ортофосфорной кислоты. В эту смесь вносят навеску анализируемого вещества /10–15 мг/, соединяют реакционную колбу с обратным холодильником и нагревают при 200°C в токе инертного газа /скорость газа 15 мл/мин/. В приемнике находится поглотительный раствор /200 мл ледяной уксусной кислоты, 20 г ацетата натрия и 1 мл жидкого брома/, который поглощает летучий алкилиодид. По завершении реакции содержимое приемника титруют 0,02 н раствором тиосульфата в присутствии крахмала, предварительно добавив в колбу 10 мл 20%-ного раствора ацетата натрия, 1,5 мл 2%-ного раствора муравьиной кислоты, 5 мл 10%-ного раствора серной кислоты и 0,1 г иодида калия. Титруется выделившийся иод.

Расчет производится по формуле:

$$\% \text{OCH}_3 = \frac{a \cdot N \cdot 31 \cdot 100}{g \cdot 6 \cdot 1000}$$

$$\% \text{OC}_2\text{H}_5 = \frac{a \cdot N \cdot 45 \cdot 100}{g \cdot 6 \cdot 1000}$$

, где

a – количество раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, мл;

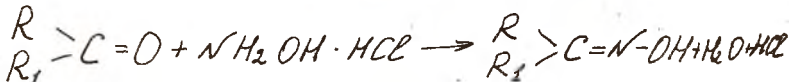
N – нормальность раствора тиосульфата натрия;

g – навеска анализируемого вещества, мг.

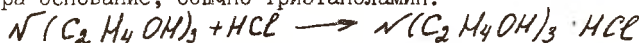
Определение карбонильной группы. В основе данного метода лежит реакция карбонильных соединений с гидроксиламином с образованием соответствующего оксима:



Т.к. гидроксилмин неустойчив на воздухе, его используют в виде соли:



Чтобы реакция прошла до конца, в систему добавляется в качестве буфера основание, обычно триэтанолмин:



Он всегда берется в избытке, избыток же по завершении реакции оттитровывается 0,02 н раствором соляной кислоты. Таким образом, определяется количество гидроксилamina, израсходованного в реакции и, следовательно, количество карбонила в анализируемом веществе.

В коническую колбу с притертой пробкой наливают 5 мл раствора реактива /в 10 мл дистиллированной воды - 0,7 г солянокислого гидроксилamina, 0,5 г триэтанолamina и до 100 мл 96%-ного этанола/ и вносят навеску анализируемого соединения /3-10 мг/. Колбу выдерживают 0,5-2 часа при комнатной температуре или нагревают 1-4 часа с обратным воздушным холодильником на водяной бане при 70-75°C. Избыток триэтанолamina оттитровывают 0,02 н раствором соляной кислоты. Аналогично проводят холостой опыт.

Титрование начинают с холостого опыта, добавляют в колбу 3 капли индикатора бромфенолового синего и титруют до голубовато-зеленой окраски. Затем титруют пробу в тех же условиях, только в пробу перед концом титрования добавляют дистиллированную воду в количестве, равном разности объемов соляной кислоты, затраченной на титрование холостого опыта и пробы. Для получения более четкой точки титрования в титруемые растворы добавляют по 2 мл насыщенного раствора водного раствора хлорида натрия.

Расчет производится по формуле:

$$\%CO = \frac{28,01 \cdot N \cdot K(a-b+c)}{g} \cdot 100 \quad \text{где}$$

N - нормальность раствора соляной кислоты;

K - поправка к титру соляной кислоты;

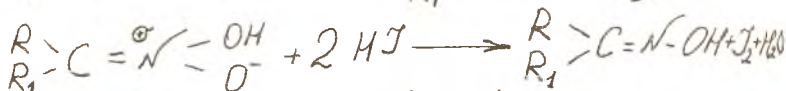
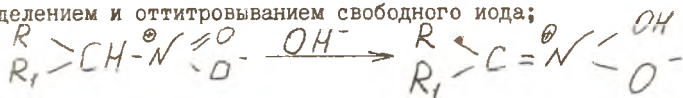
a - объем соляной кислоты, израсходованной на титрование холостого опыта, в мл;

b - объем соляной кислоты, израсходованной на титрование пробы, в мл;

c - объем соляной кислоты, израсходованной с момент титрования пробы, в мл;

g - навеска вещества, в мг.

Определение нитрогруппы. Принцип данного метода - восстановление ациформы нитросоединения до оксима иодистоводородной кислоты с выделением и оттитровыванием свободного иода;



Навеска анализируемого нитросоединения /2-6 мг/ помещается в коническую колбу с притертой пробкой, туда же добавляется 3 мл 2%-ного раствора щелочи в спирте. Через 10 мин в колбу наливают 3 мл 50%-ного

раствора иодида калия, перемешивают и добавляют 5 мл 15%-ного раствора соляной кислоты. Колбу оставляют на 10 минут в темноте, затем вливают 50 мл воды и оттитровывают иод 0,01 н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Параллельно проводится холостой опыт. Расчет производится по формуле:

$$\% \text{NO}_2 = \frac{20,004 \cdot N \cdot K(a-b)}{g} \cdot 100, \quad \text{где}$$

N – нормальность раствора тиосульфата; K – поправка к титру раствора тиосульфата; a – объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование пробы, в мл; b – объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование холостого опыта, в мл; g – навеска вещества в мг.

Вывод атомных или простейших формул на основании данных органического анализа

Осуществив качественный и количественный анализ органического вещества, можно вывести атомную /или простейшую/ формулу, которая показывает соотношение между числами атомов различных элементов.

Атомная формула C_2H_4 показывает, что в молекуле на каждый атом углерода приходится два атома водорода. Вещества C_3H_6 , C_4H_8 и т.д. обнаруживают такое же соотношение углерода и водорода, т.е. имеют одинаковое процентное содержание углерода и водорода. Возьмем в качестве примера для вывода атомной формулы этанол.

Данными элементного количественного анализа установлено, что этанол содержит 52,1% углерода и 13,1 водорода. Качественный элементный анализ присутствие других элементов не обнаружил, а т.к. сумма углерода и водорода /52,1% + 13,1%/ соответствует 65,2%, значит, в веществе есть еще кислород в количестве $100\% - 65,2\% = 34,8\%$. Таким образом, соотношение элементов в этаноле 52,1 : 13,1 : 34,8.

Чтобы перейти от весовых количеств к числам атомов в молекуле вещества, нужно разделить процентные содержания элементов на соответствующие атомные массы / $\text{C}=12$, $\text{H}=1,008$, $\text{O}=16$ /, тогда получим соотношение:

$$\frac{52,1}{12} : \frac{13,1}{1,008} : \frac{34,8}{16} = 4,33 : 13,0 : 2,17$$

Получены соотношения дробных чисел, а число атомов в молекуле обязательно целое. Поэтому эти дробные числа преобразуем в целые, разделив каждое из них на наименьшее, при этом получаем:

$$\frac{4,33}{2,17} : \frac{13,0}{2,17} : \frac{2,17}{2,17} = 2 : 6 : 1$$

Следовательно, в молекуле этанола на каждые два атома углерода приходится шесть атомов водорода и один атом кислорода. Его атомная формула C_2H_6O .

Молекулярные формулы вещества. Молекулярная формула показывает число атомов каждого элемента в молекуле данного вещества.

Получить атомную формулу /эмпирическую/, химик должен дальше определить, нужно ли для перехода к молекулярной формуле удвоить, утроить атомную формулу и т.д., или же атомная формула одновременно является и молекулярной. Например, молекула метана CH_4 в соответствии с атомной формулой может содержать один атом углерода и четыре атома водорода или 2 атома углерода и 8 атомов водорода или 3 атома углерода и 12 атомов водорода и т.д. Для установления молекулярной формулы необходимо определить молекулярный вес вещества. Существуют различные методы определения молекулярного веса вещества - метод определения плотности пара, криоскопический метод, эбулиоскопический метод, метод ультрацентрифугирования и др.

Наиболее часто используемым методом является метод определения плотности пара /метод Дюма/, он особенно хорош для летучих жидкостей. Принцип метода: измеряется объем известного количества газа при определенных температуре и давлении, затем рассчитывается вес газа, занимающего объем 22,4 л при нормальных условиях / $0^\circ C$ и 760 мм рт.ст./ этот вес будет молекулярным весом. Например, найдено что 0,309 г метана занимают объем 488 мл при $23^\circ C$ и 737 мм рт.ст. При нормальных условиях 0,309 г метана будут занимать объем

$$\frac{273}{273+23} \cdot \frac{737}{760} \cdot 488 = 436 \text{ мл}$$

и вес 22,4 л метана /22400 мл / будет :

$$\frac{22400}{436} \cdot 0,309 = 15,9 \text{ г}$$

Определение показывает, что молекулярный вес метана примерно 15,9. Из возможных молекулярных формул метана формула CH_4 /молекулярный вес 16,04/ наиболее близка к истине. Скажем, формула C_2H_8 /мол.вес 32,08/, C_3H_{12} /мол.вес 48,12/ и др. далеки от величины 15,9. Следовательно, в случае метана атомная и молекулярная формулы совпадают.

Если же, например, взять этан, то его атомная формула C_2H_6 . Метод определения плотности пара дает молекулярный вес около 30. Из возможных молекулярных формул ближе всего к данному значению формула C_2H_6 (мол.вес 30,07). Следовательно, в случае этана атомная и молекулярная формулы различны.

Вопросы по теме "Качественный и количественный анализ органических соединений"

1. Требование, предъявляемое к весовой комнате и установке микроаналитических весов.

2. Определите чувствительность весов ВМ-20, если показания весов: при рейтере на "0" + 0,009 и + 0,007, а при рейтере на делении "1" соответственно - 0,089 и - 0,091 ?

3. Определите массу 10-миллиграммовой гири, если при калибровании ее $\frac{1}{10}$ (отсчет по микрошкале при рейтере 10 мг) равняется + 15 мкг, а $\frac{1}{10}$ (отсчет по микрошкале при рейтере 0) равняется + 30 мкг.

4. Перечислите основные случаи ошибок и их причины при определении углерода и водорода методом пиролитического сжигания навески в пустой кварцевой трубке в токе кислорода.

5. Рассчитайте процентное содержание галогена в навеске вещества 5,826 мг, если привес лодочки с серебром после сжигания навески составил 2,107 мг.

6. Рассчитайте процентное содержание азота в навеске 4,572 мг, если при определении его методом Дюма объем его составил 0,352 мл ($t = 22^\circ\text{C}$, $P = 754$ мм рт.ст.)

7. Перечислите наиболее частые случаи ошибок и их причины при определении азота газометрическим методом.

8. Рассчитайте процентное содержание метоксила в навеске вещества 4,703 мг., если на титрование навески израсходовано 6,820 мл 0,02 н раствора тиосульфата натрия. Поправка к титру 1,004.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабораторные работы по органической химии/Под ред. О.Ф.Гинзбурга и А.А.Петрова. М., Высшая школа, 1974.

2. Органикум. Часть I. М.: Мир, 1979.

3. Лабораторная техника в органической химии/Под ред. Б.Кейла. М.: Мир, 1966.

4. А.Е.Агрономов, Ю.С.Шабаров. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: МГУ, 1971.

5. Основной практикум по органической химии. М.: Мир, 1973.

СОДЕРЖАНИЕ

Определение основных физических констант органических веществ	
Температура плавления.....	5
Температура кипения.....	11
Плотность.....	14
Показатель преломления.....	17
Перегонка.....	23
Простая перегонка при атмосферном давлении.....	24
Ректификация.....	28
Ректификация при атмосферном давлении. Разгонка смеси двух жидкостей.....	31
Простая перегонка в вакууме.....	33
Молекулярная перегонка.....	39
Азеотропная и экстрактивная перегонка.....	45
Перегонка с водяным паром.....	49
Экстракция	58
Возгонка (сублимация).....	65
Перекристаллизация	67
Растворение.....	68
Проведение перекристаллизации.....	71
Хроматография	78
Распределительная хроматография.....	78
Адсорбционная хроматография.....	79
Вытеснительная хроматография.....	80
Хроматографические методы.....	81
Качественный и количественный анализ органических соединений.	
Вывод атомных или простейших формул на основании данных анализа	93
Аналитические полумикро- и микровесы. Правила взвешивания	93
Проверка основных параметров весов. Тарирование.....	97
Качественный органический анализ.....	99
Качественный функциональный анализ.....	102
Количественный органический анализ.....	104
Количественный функциональный анализ.....	106
Литература	115