

САРАТОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Л.Н.Астахова

РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Для студентов
вечернего отделения
химического факультета

Издательство Саратовского университета
1988

Пособие представляет собой руководство для овладения техникой эксперимента в органической химии. В нем приведены основные методы выделения и очистки органических веществ, определения важнейших констант, включены методики работ, позволяющие освоить некоторые приемы экспериментальной работы. Значительное внимание уделяется технике безопасности.

Предназначено для самостоятельной работы студентов вечернего отделения химического факультета университета.

Рекомендует к печати:

кафедра органической химии Саратовского университета,
кандидат химических наук Н.Ф. Лисенко

А 1705000000 - 16 172 - 89
176(02) - 88
ISBN 5 - 292 - 00400 - 6

С Издательство
Саратовского
университета, 1988

I. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I. Общие правила работы

1. Категорически запрещается работать в лаборатории одному. Приступать к работе можно только в присутствии преподавателя или лаборанта.
2. Запрещается работать в лаборатории в неустановленное время без разрешения преподавателя.
3. В лаборатории следует работать в халате из хлопчатобумажной ткани, застегивающемся спереди. Необходимо иметь мыло, полотенце, тряпку, спички.
4. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, тишину и порядок. Беспорядочность, поспешность или неряшливость часто приводят к повторению работы и даже к несчастным случаям с тяжелыми последствиями.
5. Запрещается посещение студентов, работающих в лаборатории, посторонними лицами, а также отвлечение студентов посторонними работами или разговорами.
6. Категорически запрещается производить какие бы то ни было работы, не связанные с выполнением задания, полученного от преподавателя.
7. Рабочее место следует содержать в чистоте и порядке, нельзя загромождать его посудой, бумагой. Запрещается держать на лабораторных столах портфели, сумки и другие посторонние предметы.
8. Категорически запрещается пить в лаборатории воду, принимать пищу, курить.
9. Приступать к каждой работе можно только с разрешения преподавателя, после полного усвоения всех её операций и знакомст-

ва со свойствами применяемых в синтезе веществ (токсичность, огнеопасность и другие).

10. Прежде чем взять необходимое количество вещества для синтеза, нужно внимательно прочитать надпись на этикетке.

11. Органические вещества нельзя брать незащищенными руками. Кристаллические вещества следует отбирать сухим пинцетом или специальной ложкой. При взвешивании сухих реактивов нельзясыпать их прямо на чашку весов.

12. Запрещается пробовать химические вещества на вкус, а также всасывать ртом в пипетки любые органические вещества и их растворы. Определять запах соединения можно, осторожно направив к себе его пары легким движением руки.

13. Перед проведением каждой операции нужно тщательно осмотреть аппаратуру и посуду, убедиться в том, что установка или прибор собран правильно.

14. Нельзя нагревать закупоренными никакие сосуды или аппараты, кроме специально предназначенных для такого нагревания. При перегонках нельзя наглухо присоединять приемник - это может вызвать взрыв.

15. Во время нагревания органических веществ в пробирках или колбах нельзя направлять отверстие сосуда на себя или на соседей, а также заглядывать в пробирки и колбы сверху, так как в случае возможного выброса нагретого вещества может произойти несчастный случай.

16. Нельзя близко наклоняться к прибору, в котором идет реакция или перемешивается какое-либо вещество.

17. Категорически запрещается оставлять действующие установки без присмотра.

18. Нельзя работать в грязной посуде. Посуду следует мыть сразу же после окончания опыта.

19. Запрещается выливать в раковины остатки кислот, щелочей, растворителей, смол, сильно пахнущих веществ. Указанные вещества нужно сливать в предназначенные для них специальные склянки, находящиеся в вытяжных шкафах.

20. Не разрешается бросать в раковины бумагу, битое стекло, вату, песок и другие твердые вещества.

21. Во время работы не следует касаться руками лица: многие

органические вещества сильно раздражают кожу, а при попадании на слизистую оболочку глаз вызывают воспаление.

22. Склянки с веществами нельзя поднимать или переносить, держа за горло. Их берут, охватывая рукой боковую часть. Большие склянки берут за горлышко, поддерживая другой рукой дно.

23. Не следует оставлять без надобности горящие газовые горелки или включенные электроприборы. Необходимо экономить газ, электричество, воду, реактивы.

24. Следует соблюдать осторожность при работе со стеклянными трубками, капиллярами и приборами.

Вставляя стеклянную трубку, стеклянную палочку, термометр в пробку, нужно предварительно оплавить концы трубки (палочки), смазать отверстие пробки глицерином и, взяв трубку (палочку, термометр) как можно ближе к вставляемому концу, ввести её поступательно-вращательным движением.

25. Необходимо пользоваться защитными очками при выполнении работ, связанных с опасностью для глаз, в частности:

а) при работе с концентрированными кислотами и щелочами;

б) при работе с концентрированным раствором аммиака;

в) при работе со взрывчатыми веществами;

г) при возможном разбрызгивании и разбрасывании едких веществ (перемешивание кислот и щелочей, дробление твердой щелочи, хлоридов цинка, сплавление);

д) при дроблении металлических сплавов;

е) при работе с металлическим натрием;

ж) при изготовлении стеклянных капилляров;

з) при перегонке в вакууме и работе с вакуум-приборами.

26. По окончании работы необходимо:

а) выключить воду, газ и электричество;

б) вымыть посуду и сдать лаборанту;

в) положить лапки, кольца, подставки, бани в отведенные для них места;

г) вытереть поверхность стола.

2. Работа с легковопламеняющимися, взрывоопасными и ядовитыми веществами

1. Все работы с легковопламеняющимися жидкостями (дистилляты)

эфир, спирт, ацетон, петролейный эфир, бензин, бензол) должны проводиться только вдали от открытого огня и включенных электроплиток.

2. Запрещается нагревание легко воспламеняющихся жидкостей на открытом пламени. Нельзя нагревать горючие жидкости в открытых сосудах. Эти вещества следует нагревать или перегонять в колбах, снабженных водяными холодильниками, на электрической водяной или воздушной бане со скрытыми нагревательными элементами.

Эфир можно перегонять на водяной бане, предварительно нагретой вдали от места перегонки на другом столе. Приемник для эфира нельзя помещать рядом с включенной электроплиткой или горючей горелкой.

3. Перед разборкой приборов, в которых содержатся легко воспламеняющиеся вещества, следует потушить горелки, находящиеся поблизости.

4. Нельзя проводить перегонку досуха, так как многие вещества (диэтиловый эфир, диоксан) образуют взрывчатые пероксиды.

5. Диэтиловый эфир, диоксан и другие простые эфиры перед использованием необходимо проверять на содержание в них перокси-дов.

6. Категорически запрещается выливать эфир, эфирные растворы и другие легко воспламеняющиеся вещества в раковины. Эти вещества сливаются в специальные склянки, хранящиеся в вытяжных шкафах.

7. Перекристаллизацию из легко воспламеняющихся растворителей следует проводить в колбах, снабженных обратными холодильниками.

8. Для защиты глаз от непредвиденных взрывов рекомендуется надевать в лаборатории простые очки с органическими стеклами.

9. Особую осторожность необходимо соблюдать при работе с металлическим натрием. Все работы с натрием должны проводиться в защитных очках и резиновых перчатках вдали от открытых водопроводных кранов и приборов с действующими водяными холодильниками.

10. Ни в коем случае нельзя допускать соприкосновения натрия с водой — в результате бурной реакции произойдет сильный взрыв, пожар и несчастный случай.

11. Хранить натрий нужно под слоем керосина в банке, закрытой корковой пробкой.

12. Резать натрий следует на сухой фильтровальной бумаге вдали от других работающих.

13. Нельзя брать металлический натрий руками, а только пинцетом или щипцами.

14. Категорически запрещается бросать обрезки натрия в раковину и оставлять их на столе открытыми. Обрезки натрия собирают в банку с керосином.

15. Все работы с ядовитыми и сильнопахнущими веществами должны проводиться в вытяжном шкафу. Шторка секции шкафа, где ведется работа, должна быть поднята лишь на одну треть. Шторки у неиспользуемых секций шкафа следует опустить. Категорически запрещается просовывать голову внутрь вытяжного шкафа.

16. Работы с бромом можно проводить только в вытяжном шкафу, обязательно в резиновых перчатках, защитных очках или маске.

Необходимо помнить, что бром действует на слизистые оболочки и при попадании на кожу дает трудно заживающие ожоги.

17. При работе с кислотами и щелочами необходимо помнить следующее:

а) работать с кислотами и щелочами нужно в защитных очках и резиновых перчатках;

б) категорически запрещается кислоты и щелочи затягивать ртом в пипетки;

в) разбавлять серную кислоту можно только, прибавляя небольшие порции кислоты к воде, при перемешивании и охлаждении;

г) смешивать азотную кислоту с серной нужно, приливая азотную к серной небольшими порциями;

д) растворять гидроксиды натрия и калия следует медленным прибавлением их к воде небольшими порциями; запрещается брать твердую щелочь руками.

3. Тушение местного пожара и горячей одежды

1. При возникновении пожара необходимо выключить газ и электроприборы, убрать все горючие вещества подальше от огня, засыпать пламя песком или прикрыть противопожарным одеялом.

Не следует заливать пламя водой, так как во многих случаях это приводит лишь к расширению очага пожара.

2. Если на ком-то загорится одежда, пострадавшего следует облить водой или немедленно повалить на пол и накрыть противопожарным одеялом, которое не снимают до тех пор, пока не погаснет пламя.

Можно потушить на себе горящую одежду быстрым перекачиванием по полу.

3. В случае сильного пожара следует вызвать пожарную команду.

4. Первая помощь при несчастных случаях

1. При термических ожогах нужно немедленно делать длительную примочку обожженного места 0,5%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом, затем нанести на пораженный участок мазь от ожогов.

2. При ожогах кислотами пораженное место необходимо промывать 10-15 мин проточной водой, а затем 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия (NaHCO_3).

Если поражены глаза, то после длительного промывания водой следует обработать 2-3%-ным раствором гидрокарбоната натрия и обязательно направить пострадавшего к врачу.

3. При ожогах едкими щелочами нужно хорошо промыть обожженное место проточной водой, затем 1%-ным раствором уксусной кислоты.

При попадании щелочи в глаза необходимо их сразу же обильно промыть водой, затем 0,5%-ным раствором борной кислоты и нужно немедленно обратиться к врачу.

4. При попадании брома на кожу следует быстро смыть его спиртом или обработать пораженное место раствором тиосульфата, а затем смазать глицерином или мазью от ожогов.

В случае вдыхания паров брома следует обильно смочить спиртом вату и глубоко вдыхать пары спирта, а затем выйти на свежий воздух.

5. Если на кожу попадает разъедающее органическое вещество, то промывание водой в большинстве случаев бесполезно. Нужно промыть подходящим растворителем (спиртом, эфиром). Применять растворитель надо по возможности быстро и в большом количестве. Органические растворители облегчают проникновение вредных веществ че-

рез кожу, а потому надо избегать образования на коже концентрированных растворов.

6. При ожогах фенолом пораженное место длительное время обрабатывают спиртом.

7. При порезах стеклом следует удалить из раны видимые осколки стекла, обработать рану 3%-ным спиртовым раствором йода и наложить повязку. При сильном непрекращающемся кровотечении, особенно в случае повреждения артерии, рекомендуется наложить жгут выше раны, после чего пострадавшего нужно направить к врачу.

II. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Важнейшей задачей лабораторного и промышленного органического синтеза является получение чистого конечного продукта.

Целевой продукт находится в реакционной смеси совместно с остатками исходных веществ, побочными соединениями, растворителями. Получить его в индивидуальном состоянии удастся, используя специальные приемы и методы выделения и очистки.

Выбор метода определяется в каждом конкретном случае и зависит от агрегатного состояния целевого продукта, его физических и химических свойств.

Во многих случаях возникает необходимость очистки перед синтезом исходных веществ. В этих целях используются те же приемы и методы, которые применяются для выделения индивидуальных соединений из реакционных смесей.

Знание общих методов и приемов работы, касающихся выделения и очистки органических веществ, является необходимым условием для начала работ по органическому синтезу.

I. Выхущивание органических соединений

I.1. Выхущивание жидкостей

Одной из обычных и часто нежелательных примесей к органическому веществу является вода. Обычно выхущивание жидкостей производится добавлением твердых неорганических осушителей, которые связывают воду в результате химического взаимодействия или путем образования гидратов.

Осушитель должен удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) не взаимодействовать химически с высушиваемым органическим соединением;
- 2) производить быстрое и эффективное высушивание;
- 3) не катализировать процессов самоокисления и полимеризации высушиваемых веществ.

При высушивании жидких органических соединений или растворов их в органических растворителях рекомендуется брать небольшое количество измельченного осушителя (от 1 до 5% от массы вещества), чтобы снизить потери от адсорбции вещества осушителем. В тех случаях, когда количество воды велико и вследствие этого выделяется слой водного раствора осушителя, необходимо отделить этот слой, а жидкость обработать новой порцией осушителя. Иногда для ускорения процесса осушаемую жидкость нагревают с осушителем. Высушенную жидкость перед перегонкой следует отфильтровать от осушителя через складчатый фильтр или осторожно слить с осадка. Это необходимо в тех случаях, когда применялись осушители, действие которых основано на способности к образованию гидратов (безводные сульфаты натрия и магния, хлорид кальция). Кристаллогидраты многих соединений-осушителей при нагревании разлагаются с выделением воды. Если перед перегонкой соль не была отфильтрована, то при нагревании ранее связанная вода снова окажется в органическом веществе.

Наиболее часто употребляются следующие осушители: безводные хлорид кальция, сульфат магния, сульфат натрия, сульфат меди (II), карбонат калия, металлический натрий, гидроксиды калия и натрия, оксид фосфора (V).

Выбор осушителя определяется прежде всего инертностью его по отношению к высушиваемому веществу (см. табл. I).

Таблица I

Рекомендуемые осушители для различных классов органических соединений

| 1 | 2 |
|--|---|
| Классы органических соединений | Рекомендуемые осушители |
| Предельные, этиленовые, циклопарафиновые и ароматические углеводороды; простые эфиры | Безводный хлорид кальция, безводные сульфаты натрия и магния, металлический натрий, оксид фосфора (V) |

Продолжение табл. I

| 1 | 2 |
|---------------------------------------|--|
| Галогенопроизводные углеводородов | Безводный хлорид кальция, безводные сульфаты натрия и магния, оксид фосфора (V) |
| Спирты | Безводный карбонат калия, безводные сульфаты натрия, магния и меди (II), оксид кальция |
| Альдегиды и кетоны | Безводные сульфаты натрия и магния |
| Амины и другие органические основания | Гидроксиды калия и натрия, оксид кальция, безводный карбонат калия |
| Карбоновые кислоты | Безводные сульфаты натрия и магния |
| Сложные эфиры | Безводные сульфаты натрия и магния |

Сульфаты натрия и магния можно использовать для высушивания большинства органических соединений.

1.2. Высушивание твердых веществ

Существует различные методы сушки твердых органических соединений. Выбор метода удаления следов влаги и органических растворителей определяется физическими и химическими свойствами высушиваемого вещества.

Твердые негигроскопичные вещества можно сушить на воздухе при комнатной температуре или при нагревании в сушильном шкафу.

При комнатной температуре твердые вещества сушат на фильтровальной бумаге или на неглазурованных глиняных и фарфоровых тарелках или пластинках.

Кристаллическое вещество, отделенное фильтрованием от жидкости, помещают на сложенную в несколько раз фильтровальную бумагу, покрывают сверху фильтровальной бумагой и отжимают между листами бумаги. Для окончательного высушивания вещество раскладывают тонким слоем на фильтровальной бумаге, покрывают другим листом фильтровальной бумаги для защиты от пыли и оставляют на несколько часов. Высушиваемое на глиняной или фарфоровой тарелке

вещество время от времени сильно прижимают штапелем к тарелке, которая впитывает жидкость. Иногда вещество сушат на стеклянном фильтре с просасыванием воздуха.

Термически устойчивые вещества сушат в сушильном шкафу на часовых стеклах, в фарфоровых чашках и бюксах. Температура шкафа должна быть на 20-50°C ниже температуры плавления вещества.

Гигроскопичные вещества сушат в эксикаторах, представляющих собой толстостенные сосуды с призматическими крышками (рис. 1).

Высушивание в эксикаторах можно проводить как при атмосферном давлении в обыкновенных эксикаторах, так и при пониженном давлении в вакуум-эксикаторах.

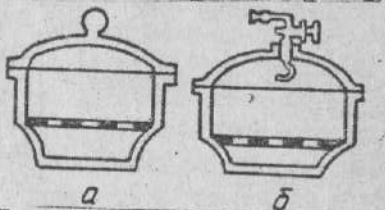


Рис. 1. Эксикаторы: а - обыкновенный, б - вакуум-эксикатор

В качестве осушителей для эксикаторов применяют хлорид кальция, фосфорный ангидрид, концентрированную серную кислоту, гидроксиды натрия и калия. Серную кислоту нельзя использовать в вакуум-эксикаторах.

Вакуум-эксикатор отличается от обыкновенного наличием крана, с помощью которого он соединяется с насосом. Иногда во время работы вакуум-эксикаторы взрываются, поэтому перед включением насоса эксикатор необходимо обернуть полотенцем. Затем его присоединяют к насосу, открывают кран и в течение ~ 10 минут создают необходимое разрежение. После этого кран закрывают и лишь иногда на короткое время эксикатор вновь подключают к насосу.

2. Проверка термометра

В лабораторных условиях для измерения температуры выше -35°C применяют обычно ртутные термометры (температура замерзания ртути -39°C). Для измерения температуры ниже -35°C пользуются термометрами, наполненными подкрашенным спиртом (до -60°C), толуолом (до -100°C), пентаном (до -180°C). Высокие температуры измеряют термометрами.

Термометры при изготовлении на заводе градуируются при полном погружении ртутного столбика в пар или жидкость. При измерении же температуры во время работы ртутный столбик, как пра-

вило, не бывает полностью погружен в жидкость или окружен парами. Обычно он показывает температуру ниже истинной, так как выступающая часть столбика ртути находится в более холодном воздухе. Поэтому при точных измерениях температуры (определение температуры плавления, температуры кипения) в измеренную величину необходимо вносить "поправку на выступающий столбик" ртути, которая вычисляется по формуле:

$$\Delta T = K n (t_H - t_{CP}),$$

где K - коэффициент видимого расширения ртути, его можно принять равным 0,00016 (для термометров со спиртом, толуолом, пентаном $K \approx 0,001$);

n - высота выступающего столбика, выраженная числом градусов;

t_H - наблюдаемая температура;

t_{CP} - средняя температура выступающего столбика, определяемая другим термометром, помещенным сбоку так, чтобы его шарик находился посредине выступающего столбика.

Ошибки в измерении температуры могут быть также вызваны недостаточной тщательностью изготовления термометра (различное сечение капилляра). Поэтому каждый термометр перед употреблением должен быть проверен и отградуирован путем определения температур кипения или плавления нескольких чистых веществ. Кривую градуировки наносят на миллиметровую бумагу и поправку к термометру при любой температуре находят непосредственно на кривой. В этом случае поправку на выступающий столбик ртути делать не нужно.

Правильность показаний термометров, используемых в общем практикуме, обязательно проверяется в двух точках: при температуре кипения воды и температуре таяния льда.

Для проверки термометра по температуре кипения воды в колбу Вюрца на 100 мл помещают ~ 30 мл дистиллированной воды, добавляют кипятивильники (кусочки фарфора, пемзы) и вставляют термометр (ртутный шарик находится на 0,5 см ниже отводной трубки) (рис. 2, а). Когда вода закипит, пар начнет выходить через отводную трубку и ртуть остановится на определенном уровне, записывают показания термометра и определяют атмосферное давление.

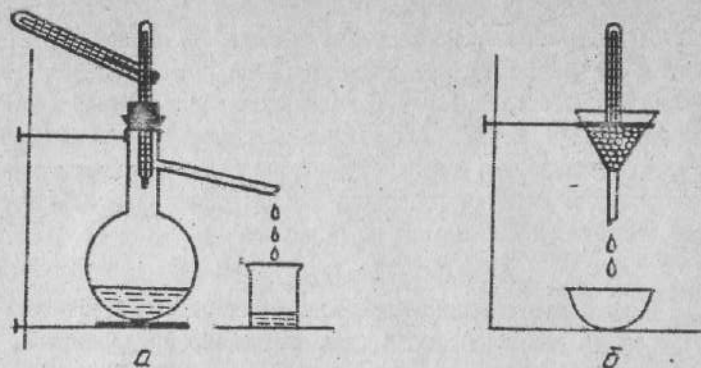


Рис. 2. Проверка термометра:
а - по температуре кипения воды; б - по температуре таяния льда

Разность между показанием термометра и найденной по справочнику температурой кипения воды при данном атмосферном давлении является поправкой термометра при температурах, близких к 100°C .

Для проверки нулевой точки термометра мелко измельченный лед (приготовлен из дистиллированной воды) помещают в большую коническую воронку (рис. 2, б), вставляют в него термометр так, чтобы хорошо была видна нулевая отметка. Когда из воронки начнет равномерно капать вода и установится постоянная температура, записывают показания термометра.

Разность между показанием термометра и отметкой 0°C является поправкой термометра при температурах, близких к 0°C .

3. Перегонка

Перегонка является важнейшим методом очистки жидких веществ и разделения смесей веществ с различной температурой кипения.

Перегонкой называют процесс, в ходе которого вещество нагревают в соответствующей аппаратуре до кипения и образовавшийся пар конденсируют.

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

Температуру, при которой давление насыщенного пара жидкости над её поверхностью равно внешнему давлению, называют температурой кипения жидкости.

Температура кипения при 760 мм рт.ст. (1013 гПа) называется нормальной температурой кипения.

При перегонке необходимо учитывать влияние внешнего давления на температуру кипения вещества: понижение давления вызывает понижение температуры кипения перегоняемого вещества и наоборот. Поэтому следует всегда указывать давление, при котором производилась перегонка.

Способы перегонки делятся на две группы: простая перегонка и ректификация.

Простая перегонка является прямоточным процессом, так как в этом случае происходит перемещение только одной фазы - пара.

Ректификация представляет собой противоточный процесс, при котором часть конденсированного пара (так называемая флегма) стекает навстречу восходящему пару и постоянно возвращается в перегонную колбу.

По условиям проведения различают три вида перегонки: при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме) и с водяным паром.

Перегонку можно использовать также для очистки твердых веществ с низкой температурой плавления.

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

Разделение смеси жидких веществ перегонкой возможно при условии, что образующийся при перегонке пар по составу отличается от перегоняемой жидкости.

Поведение смесей жидких веществ при перегонке зависит от их взаимной растворимости.

Различают три случая взаимной растворимости жидкостей:

1. Жидкости взаимно нерастворимы; примером перегонки таких жидкостей является перегонка с водяным паром.

2. Жидкости ограниченно растворяются друг в друге и при определенном соотношении образуют две фазы; до тех пор, пока перегоняемые смеси состоят из двух фаз, их поведение совершенно

аналогично поведению системы двух взаимно несмешивающихся жидкостей.

3. Жидкости смешиваются в любом соотношении; состав паров такой смеси зависит от взаимодействия молекул отдельных компонентов.

Рассмотрим подробнее свойства смесей жидкостей третьего типа.

Полная растворимость компонентов жидкой смеси друг в друге вызывает понижение упругости паров каждой из жидкостей. Общее давление пара такой смеси, точка её кипения не постоянны и находятся в зависимости от состава жидкой смеси.

Для разделения компонентов однородной смеси применяют фракционную перегонку — способ перегонки с разделением смеси на несколько фракций, в различной степени обогащенных низкокипящим компонентом.

В основе теории фракционной перегонки лежат два закона фазового равновесия в системе жидкость-пар, сформулированные Д. П. Коноваловым:

1. "Насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором отнительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает полное давление пара", то есть низкокипящим компонентом.

2. "Экстремумы (максимум или минимум) на кривых температур кипения (или полного давления пара) отвечают такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы".

Смеси полностью смешивающихся жидкостей разделяются на две группы. Смеси первой группы могут быть разделены на чистые компоненты, они не образуют нераздельно кипящих смесей (азетропов). Смеси второй группы образуют нераздельно кипящие смеси, которые не могут быть разделены перегонкой на чистые компоненты.

При рассмотрении возможности разделения смесей веществ перегонкой воспользуемся изобарной диаграммой температура кипения — состав раствора.

На рис. 3 приведено графическое изображение фазового равновесия бинарной смеси жидкостей, смешивающихся в любом соотношении и не образующих нераздельно кипящих смесей. Как видно на кривой, паровая фаза при любой температуре кипения содержит больше низкокипящего компонента, чем жидкая фаза. Каждой температуре (t_1 ,

t_2) соответствуют строго определенные составы жидкости (K_1, K_2) и пара (M_1, M_2). Таким образом, пар, образующийся из кипящей бинарной смеси содержит оба компонента, но обогащен более летучим из них.

При полной конденсации такого пара получается жидкость с тем же составом, что и пар. При вторичной перегонке этой жидкости вначале образуется пар, еще более обогащенный легкокипящим компонентом. Следовательно, в результате многократного повторения условий фазового равновесия (перегонки) можно достичь практически полного разделения компонентов А и В.

В дефлегматорах и ректификационных колонках последовательные перегонки объединены в один автоматизированный процесс, приводящий к разделению компонентов жидкого раствора (ректификация).

Некоторые бинарные и тройные смеси жидкостей, взятые в определенных соотношениях, образуют смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости. Такие смеси кипят при температуре более низкой или более высокой, чем температура кипения каждого компонента смеси в отдельности. Смеси, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, то есть без разделения, называются нераздельно кипящими или азеотропными.

В литературе описано более 3000 бинарных азеотропных смесей и большое количество тройных азеотропных смесей.

Примерами могут служить смесь хлороформа с ацетоном, имеющая максимум температуры кипения ($64,5^{\circ}\text{C}$) при содержании 79,5 вес.% хлороформа, и смесь этилового спирта с водой, имеющая минимум температуры кипения ($78,15^{\circ}\text{C}$) при содержании 4,4 вес.% воды.

На рис. 4 и 5 приведены соответственно диаграммы фазового равновесия для смесей с минимальной и максимальной температурой кипения.

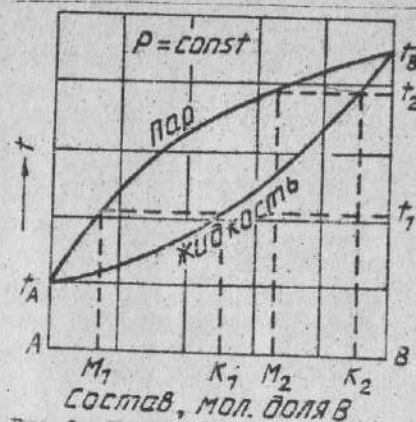


Рис. 3. Диаграмма температура кипения — состав бинарной системы

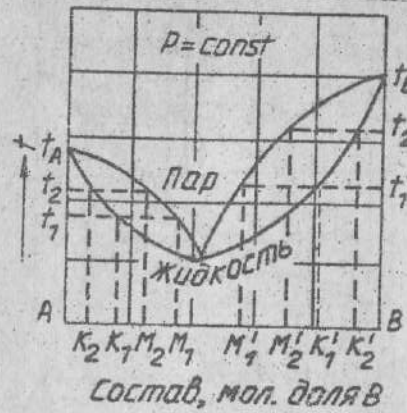


Рис. 4. Диаграмма температура кипения - состав бинарной смеси с минимумом температуры кипения

В случае азеотропа с минимумом температуры кипения (рис. 4) фракционная перегонка или ректификация раствора любого состава приведет к концентрированию в остатке одного из компонентов А или В (в зависимости от того, на какую сторону от минимума лежал состав исходного раствора). В конденсате будет азеотропный раствор.

В случае азеотропа с максимумом температуры кипения (рис. 5) ректификация раствора приведет к обратным сравнительно с рассмотренными выше результатам: азеотроп останется в колбе, а в приемнике соберется чистый компонент.

Таким образом, разделение азеотропного раствора на чистые компоненты с помощью фракционной перегонки невозможно.

3.1. Простая перегонка при атмосферном давлении

Простая перегонка является удобным способом очистки жидких веществ от нелетучих или трудно летучих примесей (например, смеси смолистых полимерных веществ в технических и лабораторных препаратах).

Простая перегонка применяется также для разделения смесей веществ, когда разница в температурах кипения разделяемых компонентов составляет не менее 80-100°C.



Рис. 5. Диаграмма температура кипения - состав бинарной смеси с максимумом температуры кипения

Этот способ перегонки используют в тех случаях, когда перегоняемое вещество достаточно устойчиво к нагреванию и практически не разлагается при температуре кипения.

Простая перегонка при атмосферном давлении осуществляется из колбы Вюрца (крутидонной колбы), к горлу которой припаяна трубка для отвода паров кипящего вещества в холодильник. Для перегонки низкокипящих веществ берут колбу Вюрца с высоко припаянной отводной трубкой; для высококипящих - с низко припаянной. Объем перегонной колбы выбирают так, чтобы жидкость занимала не более 2/3 объема колбы, в противном случае возможен переборс жидкости в приемник.

Температура кипения контролируется термометром, который укрепляют в горле колбы при помощи пробки так, чтобы верхний край ртутного шарика находился примерно на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки колбы (рис. 6).

Для того, чтобы кипение было равномерным и не происходило перегрева жидкости, перед началом перегонки в колбу вносят "кипятильнички" - кусочки пористого материала (пористая глина, пористый фарфор, пемза) величиной с пшеничное зерно. Для этой же цели можно применять заплавленные с одного конца длинные капилляры. Их вставляют в колбу открытым концом вниз; заплавленные концы капилляров должны выступать над жидкостью и входить в горло колбы. Кипятильнички являются источником мелких пузырьков воздуха, облегчающих образование больших пузырьков пара, что способствует равномерному кипению. Кипятильнички вносят в колбу до начала нагревания, иначе жидкость может вырваться.

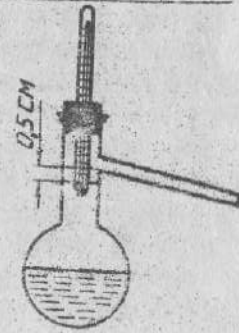


Рис. 6. Правильная установка термометра в перегонной колбе

Прибор для простой перегонки изображен на рис. 7. Колбу Вюрца укрепляют в штативе, захватывая её лапкой выше отводной трубки. Лапка должна иметь прокладку из резинового шланга. Захватывать надо не слишком сильно, чтобы после разогревания горла колбы, расширившись, не лопнула.

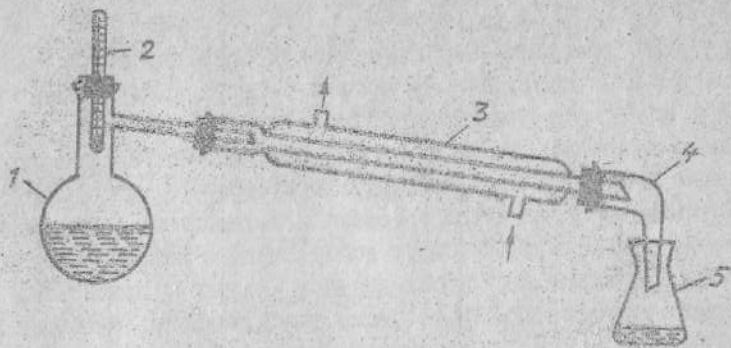


Рис. 7. Прибор для перегонки при атмосферном давлении: 1 - колба Вюрца; 2 - термометр; 3 - холодильник Либиха; 4 - алонж; 5 - приемник.

К отводной трубке колбы присоединяют нисходящий холодильник. Нисходящим или прямым называется холодильник, из которого конденсат не попадает обратно в перегонную колбу, а направляется в приемник. Колбу соединяют с холодильником так, чтобы выступ папики из пробки конца отводной трубки входил в холодильник не менее чем на 4-5 см.

При перегонке веществ, имеющих температуру кипения до 130°C , используется холодильник с водяным охлаждением - холодильник Либиха. Он состоит из наружной рубашки, которая припаяна к внутренней трубке (форштоссу) или соединяется с ней при помощи отрезков резиновой трубки. Наружная рубашка имеет два отстоя. На них надевают резиновые трубки, одну из которых присоединяют к водопроводному крану, а другую отводят в раковину. При этом надо помнить следующее правило: воду в рубашку подают по щипцу противотока - вода должна двигаться навстречу парам охлаждаемой жидкости. Необходимо следить за тем, чтобы во время перегонки вода непрерывно поступала в холодильник.

При перегонке веществ с температурой кипения выше 130°C не следует применять стеклянные холодильники с водяным охлаждением, так как вследствие резкого перепада температур холодильник может лопнуть. В этих случаях пользуются воздушным холодильником, представляющим собой обычную стеклянную трубку диаметром 12-16 мм. В качестве воздушного холодильника можно использовать внутреннюю трубку холодильника Либиха.

Холодильник соединяют с приемником посредством алонжа (изогнутого форштосса). В качестве приемников применяют различные плоскостонные колбы.

В зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости колбу нагревают на водяной, песчаной или воздушной бане. Температура бани должна быть на $20-25^{\circ}$ выше температуры кипения вещества.

При отгонке эфира вследствие его большой летучести и легкой воспламеняемости нельзя проводить нагревание на водяной бане, обогреваемой горелкой; в этом случае перегонку производят на бане, нагретой предварительно в стороне на достаточно большом расстоянии от прибора для перегонки.

Скорость перегонки регулируют так, чтобы в приемник поступало не более 1-2 капель дистиллята в секунду.

При перегонке чистого вещества температура кипения в течение всего процесса остается постоянной и только к концу перегонки, когда пары несколько перегреваются, она возрастает на $1-2^{\circ}$. Заметное повышение температуры в процессе перегонки свидетельствует о том, что отгоняется смесь веществ.

Перегонку прекращают, когда в колбе останется 1-2 мл жидкости.

Необходимо помнить, что нельзя перегонять досуха!

3.2. Фракционная (дробная) перегонка

Простой перегонкой можно разделить вещества, температуры кипения которых значительно отличаются друг от друга (разница $> 80^{\circ}\text{C}$). При однократной простой перегонке смеси веществ, имеющих более близкие температуры кипения, нельзя добиться полного разделения её, а можно лишь выделить отдельные фракции: первую, обогащенную более летучим веществом, и последнюю, обогащенную высококипящим веществом. Средняя промежуточная фракция будет состоять из смеси обоих веществ. Для достижения достаточно хорошего разделения смеси применяют повторную перегонку этих фракций, то есть осуществляют фракционную (или дробную) перегонку.

В лаборатории фракционную перегонку проводят следующим образом. Предположим, что подлежащая разделению смесь состоит из

двух веществ: одного, кипящего при 80°C , и другого, кипящего при 110°C . Интервал между температурами кипения делят на три равные части и при перегонке собирают следующие фракции: I - в пределах $80-90^{\circ}\text{C}$, II - в пределах $90-100^{\circ}\text{C}$ и III - в пределах $100-110^{\circ}\text{C}$. Фракцию I перегоняют вторично до тех пор пока термометр не покажет 90°C . Тогда перегонку прерывают, к остатку в колбе прибавляют фракцию II и снова нагревают до кипения. То, что перегонится до 90° , собирают в тот же приемник. Когда температура достигнет 90° , меняют приемник и отгоняют до 100°C . Снова прерывают перегонку, прибавляют фракцию III, возобновляют нагревание и, когда температура дойдет до 100°C , меняют приемник и собирают дистиллят, перегоняющийся при $100-110^{\circ}\text{C}$. После второй разгонки количество вещества в I и III фракциях увеличивается, а во II фракции - значительно уменьшается.

Многokратная фракционная перегонка смесей приводит к полному разделению на чистые компоненты. Однако такая перегонка очень трудоемка и связана с большими потерями.

Для увеличения эффективности разделения смеси и для уменьшения числа перегонки используются дефлегматоры и ректификационные колонки.

Сущность действия дефлегматоров (рис. 8) состоит в том, что вследствие охлаждения наружным воздухом происходит частичная

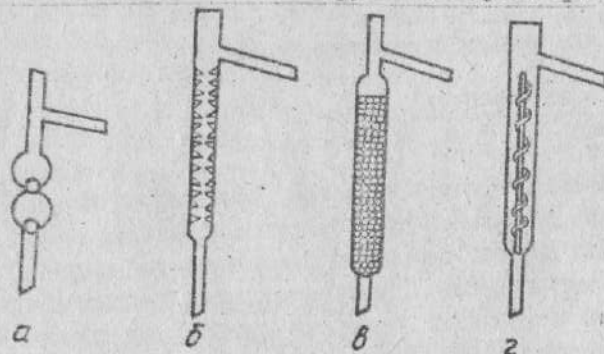


Рис. 8. Дефлегматоры: а - шариковый; б - спиральный; в - с насадкой; г - Дайтона

конденсация пара (дефлегмация). Конденсат, называемый флегмой, содержит преимущественно высококипящее вещество, а пар, который летит дальше, обогащен низкокипящим компонентом. Стекающая вниз флегма приходит в соприкосновение с поднимающимся вверх паром. В этой противоточной системе происходит непрерывный тепловой и материальный обмен, в результате которого пар обогащается низкокипящим компонентом, а стекающая вниз жид-

кость - высококипящим. Эффективность дефлегматоров тем больше, чем больше поверхность соприкосновения паров и флегмы и чем медленнее ведется перегонка. Одна перегонка с дефлегматором заменяет серию последовательных перегонки на обычной перегонной колбе.

Перегонку с дефлегматором осуществляют из круглодонной колбы (рис. 9).

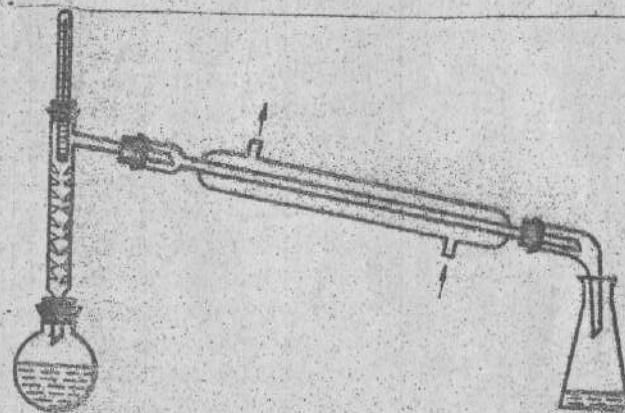


Рис. 9. Прибор для фракционной перегонки

Дефлегматорами пользуются лишь при многократной фракционной перегонке. Для разделения смесей жидкостей, имеющих близкие температуры кипения, они не пригодны, вследствие их незначительной эффективности.

3.3. Фракционная перегонка на колонках (ректификация)

Ректификацией называют фракционную перегонку с использованием ректификационных колонок, позволяющих разделять жидкости с достаточно близкими температурами кипения в одну операцию.

На эффективных колонках можно разделять жидкости, отличающиеся по температуре кипения на 1°C .

Обычная лабораторная колонка схематически изображена на рис. 10.

Колонка представляет собой длинную стеклянную трубку, заполненную насадкой, состоящей из мелких стеклянных колец или никромовой спирали. Трубка снабжена термозащитным устройством 2.



Рис. 10. Ректификационная колонка: 1 - насадка; 2 - изоляция; 3 - термометр; 4 - обратный холодильник; 5 - кран для регулируемого отбора конденсата

В максимальной степени обогащен низкокипящим компонентом, а жидкость в колбе (кубе) — в максимальной степени обогащена высококипящим компонентом. Часть конденсата возвращается на орошение обратно в колонку в виде флегмы, другая часть отбирается в приемник с помощью крана.

Эффективность ректификационной колонки оценивается числом "теоретических тарелок" (ТТ). Теоретической тарелкой называют такую часть колонки, в которой пар, проходящий вверх через её верхнюю границу, находится в состоянии фазового равновесия с флегмой, стекающей вниз через её нижнюю границу. Число ТТ колонки соответствует числу простых перегонки, которые надо было бы произвести для того, чтобы достичь такого же разделения, как при однократной перегонке на колонке.

Эффективность ректификационных колонок зависит от величины поверхности соприкосновения жидкости с паром, степени дефлегмации и скорости перегонки.

В верхней части колонки находится термометр и так называемая головка полной конденсации, состоящая из обратного холодильника 4 и капиллярной трубки с краном 5 для отбора конденсата.

В ректификационной колонке должен быть создан последовательный ряд фазовых равновесий между стекающей обратно флегмой и поднимающимся вверх паром в условиях известного температурного градиента по всей длине колонки. При этом высококипящий компонент будет все время частично конденсироваться из паровой фазы, а низкокипящий будет частично испаряться из флегмы.

При полной конденсации пара и отсутствии отбора дистиллята в колонке через некоторое время устанавливается равновесие, характеризующееся одинаковым составом пара и флегмы на каждом сечении колонки. В результате пар (или флегма), находящийся в верхней части колонки, будет

3.4. Перегонка в вакууме

Многие вещества при нагревании их до температуры кипения при атмосферном давлении разлагаются. Для очистки таких веществ применяют перегонку при пониженном давлении (в вакууме).

Для большинства органических веществ понижение давления до 20 мм рт.ст. (2,66 гПа) снижает температуру кипения до 100 — 120°C. Известно и другое ориентировочное правило: уменьшение внешнего давления вдвое понижает температуру кипения (примерно на 15°C). Так, если вещество при 760 мм рт.ст. (1013 гПа) кипит при 180°C, то при 380 мм рт.ст. (506 гПа) оно будет кипеть при 165°C, а при 190 мм рт.ст. (253 гПа) — около 150°C.

Прибор для перегонки в вакууме изображен на рис. 11.

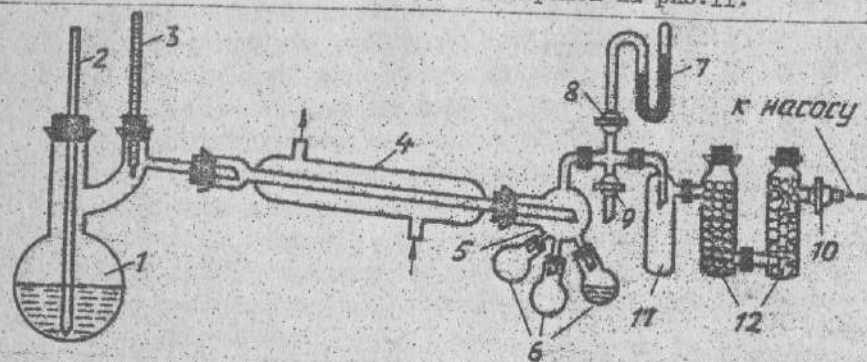


Рис. 11. Прибор для перегонки в вакууме:

1 - колба Клизена; 2 - капилляр; 3 - термометр; 4 - холодильник; 5 - "паук"; 6 - приемники; 7 - манометр; 8, 9, 10 - краны; 11 - предохранительная склянка; 12 - поглотительные склянки.

Перегонку в вакууме проводят из колбы Клизена. Для поддержания равномерного кипения в центральное горло колбы вставляют стеклянную трубку, оттянутую на конце в тонкий капилляр, который доходит почти до дна колбы. Через капилляр, при перегонке поступают пузырьки воздуха или инертного газа, которые предотвращают перегрев жидкости и обеспечивают равномерность кипения.

Капилляр вытягивают из стеклянной трубки диаметром ~ 0,5 см на газовой горелке с насадкой "ласточкин хвост". Величину просвета у капилляра проверяют, опуская его в пробирку с эфиром и продувая через него грушей воздух.

Из капилляра должны выходить мелкие и редкие пузырьки воздуха.

Для вакуумной перегонки часто используют круглодонные или грушевидные колбы с припаянными к ним дефлегматорами (рис. 12). Все перегонные колбы должны иметь специальную горловину или тубус для капиллярной трубки.

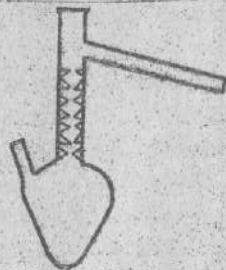


Рис. 12. Колба
Таворского

Перегонная колба снабжается термометром, укрепленным в боковом горле колбы (или в верхней части дефлегматора) так, чтобы шарик его находился немного ниже отводной трубки.

Для охлаждения паров веществ, имеющих температуры кипения ниже 130°C , используют холодильник с водяным охлаждением. В качестве приемников для веществ, перегоняющихся без разделения на фракции,

пользуются колбами Вирца. Если необходимо провести фракционную перегонку, то применяют специальную насадку "паук", представляющую собой широкую трубку, снабженную несколькими отрезками. К отрезкам присоединяются пробирки или круглодонные колбы, предназначенные для сбора отдельных фракций. "Паук" позволяет, не прерывая перегонки, простым поворотом сменить приемник, в который собирают дистиллят.

Для создания вакуума в лаборатории применяют водоструйные насосы или специальные вакуум-насосы, создающие высокое разрежение.

Давление при перегонке в вакууме измеряется ртутным манометром.

Перед началом работы надевают защитные очки и проверяют установку на герметичность.

Затем перегонную колбу наполняют веществом не более чем на половину объема. Включают насос при открытом кране 9 (рис. II), связывающем систему с атмосферой, и при закрытом кране 8, ведущем к манометру. Осторожно закрывают кран 9. Для измерения в системе остаточного давления на некоторое время открывают кран 8.

После создания необходимого разрежения начинают нагревать колбу на воздушной электрической бане. Перегонку ведут со скоростью 1 капля дистиллята в секунду.

По окончании перегонки прекращают нагревание, дают колбе охладиться, закрывают кран 8, осторожно открывают кран 9, соединяющий систему с атмосферой. Затем постепенно открывают кран 8 и выключают насос.

После этого установку разбирают.

3.5. Перегонка с водяным паром

Перегонка с водяным паром часто используется для разделения и очистки органических веществ как в лабораторной практике, так и в промышленности. Этот способ перегонки применяется для веществ, которые практически не смешиваются с водой и химически не взаимодействуют с ней. Перегонку с паром применяют:

- 1) для выделения и очистки веществ, которые кипят при очень высокой температуре или не перегоняются без разложения;
- 2) для очистки веществ, загрязненных большим количеством смолистых примесей;
- 3) для разделения смесей веществ, из которых только одно отгоняется с водяным паром.

В промышленности перегонкой с паром выделяют анилин, нафталин, бензол (из каменноугольной смолы), природные вещества: эфирные масла (например, розовое масло), скипидар из смолистых выделений хвойных растений.

Общее давление насыщенного пара для смеси воды и вещества, нерастворимого в ней, согласно закону Дальтона, равно сумме парциальных давлений её компонентов (P_1 и P_2):

$$P = P_1 + P_2.$$

Когда общее давление станет равным атмосферному давлению, смесь закипит. Температура кипения такой смеси всегда ниже температур кипения каждого из компонентов смеси, то есть ниже 100°C — температуры кипения воды. Например, нафталин имеет температуру кипения $218,2^{\circ}\text{C}$, смесь же его с водяным паром кипит при $99,3^{\circ}\text{C}$.

Состав пара над кипящей смесью можно вычислить, учитывая, что число молекул каждого компонента в таком паре пропорционально парциальному давлению компонента при температуре кипения смеси.

Прибор для перегонки с водяным паром изображен на рис. 13.

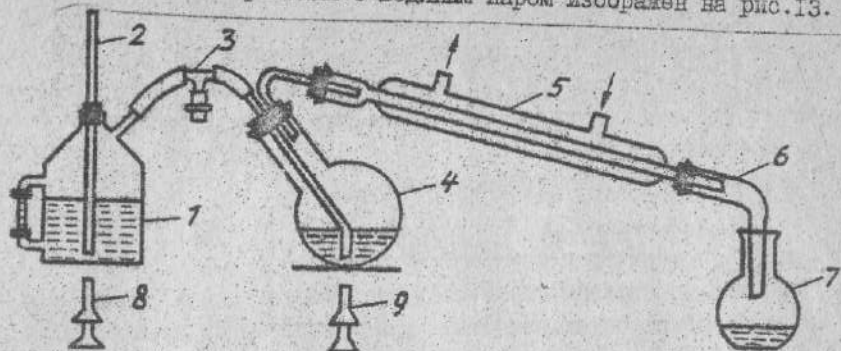


Рис. 13. Прибор для перегонки с водяным паром: 1 - паровик; 2 - предохранительная трубка; 3 - тройник с винтовым зажимом; 4 - круглодонная колба; 5 - холодильник; 6 - алонг; 7 - приемник; 8, 9 - горелки.

Водяной пар образуется в металлическом парообразователе (паровике), снабженном водомерным стеклом, отводной трубкой и длинной стеклянной предохранительной трубкой, доходящей почти до дна. Эта трубка предохраняет систему от резкого повышения давления, вызванного сильным нагреванием. Обычно при повышении давления вода поднимается по этой трубке, иногда происходит выброс воды через нее. В этом случае необходимо уменьшить нагревание, а также проверить не образовалась ли в системе пробка вследствие кристаллизации вещества.

Паровик соединяют при помощи резиновой трубки с большой круглодонной колбой с высоким горлом, в которую предварительно помещают перегоняемое вещество вместе с небольшим количеством воды. Стеклянная трубка, подводящая в перегонную колбу пар, должна быть несколько согнута вниз и доходить почти до дна колбы. Колбу наполняют не более чем на 1/3 её объема и укрепляют её в штативе наклонно, чтобы летящие при перегонке вверх брызги не попадали через паростводную трубку в холодильник. Паростводная трубка лишь немного выступает из пробки в перегонную колбу. К перегонной колбе присоединяют длинный холодильник, на конце которого находится алонг. Под алонг подставляют приемник. Чтобы количество жидкости в перегонной колбе во время перегонки не слишком увеличивалось, колбу нагревают на песчаной бане.

Между паровиком и колбой полезно поместить стеклянный трой-

ник, на боковую трубку которого надевают короткую резиновую трубку с винтовым зажимом. Перед началом работы эту трубку оставляют открытой.

Перегонку проводят следующим образом: паровик заполняют водой на 2/3 его объема и нагревают до кипения. Когда вода в паровике закипит, закрывают резиновую трубку, надевают на тройник, и начинают перегонку. Через находящуюся в колбе жидкость должна проходить довольно сильная струя пара. Образующиеся пары конденсируются в холодильнике и поступают в приемник в виде эмульсии.

Если вещество осаждается в виде кристаллов в холодильнике, то на короткое время прекращают подачу воды в холодильник и пары, идущие из колбы, расплавляют кристаллы.

Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не начнет вытекать чистая вода. После окончания перегонки сначала открывают зажим, а затем гасят горелки, иначе при охлаждении паровика в нем создается вакуум и жидкость из перегонной колбы может быть втянута в паровик.

В приемнике после перегонки получают два слоя: воду и органическое вещество. Жидкое органическое вещество отделяют от воды в делительной воронке, сушат обычным способом и перегоняют с целью окончательной очистки. Если же выделяемое вещество является кристаллическим, его отфильтровывают.

3.6. Разделение азеотропных смесей

Явление азеотропии обусловлено сложными взаимоотношениями молекул в жидкости, основанными главным образом на силах сцепления, ассоциации и сольватации.

В связи с тем, что разделить азеотропные смеси на отдельные компоненты обычной фракционной перегонкой невозможно (см. рис. 4, 5), для разделения их применяют специальные методы:

1. Изменение давления, при котором производится перегонка, может приводить к разделению азеотропной смеси на компоненты. Это связано с тем, что давление пара компонентов смеси никогда не изменяется в одинаковой степени при изменении общего давления. Например, с уменьшением давления содержание этилового спирта в азеотропной смеси его с водой возрастает, а при оста-

точном давлении ниже 75 мм рт.ст. спирт и вода вообще не образуют азеотропа.

2. Перегонка бинарной азеотропной смеси с третьим компонентом, который может образовать тройную азеотропную смесь с более низкой температурой кипения. Этот метод используется для получения абсолютного (безводного) спирта в промышленности. К азеотропу спирта с водой добавляют бензол и полученную смесь подвергают фракционной перегонке. Сначала отгоняется тройная смесь бензола, спирта и воды при $64,9^{\circ}\text{C}$, затем — азеотропная смесь бензола и спирта с $T_{\text{кип.}} 68,2^{\circ}\text{C}$ и, наконец, перегоняется абсолютный этиловый спирт при $78,3^{\circ}\text{C}$.

3. Химическая реакция, в которой участвует только один из компонентов смеси. Например, нагревание азеотропной смеси спирта и воды с оксидом кальция приводит к связыванию воды и получению абсолютного спирта.

Кроме того могут использоваться такие методы, как избирательная адсорбция, дробная экстракция, дробная кристаллизация.

4. Перекристаллизация

Перекристаллизация (кристаллизация) является важнейшим методом очистки твердых веществ и разделения их смесей. Она основана на различии в растворимости компонентов смеси, а также на различии растворимости данного вещества в горячем и холодном растворителе.

Процесс перекристаллизации включает в себя: 1) приготовление нагретого насыщенного раствора вещества в подходящем растворителе; 2) фильтрование горячего раствора от нерастворившихся примесей; 3) охлаждение раствора, вызывающее кристаллизацию; 4) отделение кристаллов от маточного раствора; 5) сушка кристаллов.

4.1. Выбор растворителя

Для получения чистого вещества методом перекристаллизации большое значение имеет правильный выбор растворителя. Растворитель должен удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) хорошо растворять вещество при нагревании и плохо при охлаждении;
- 2) не взаимодействовать с веществом;

3) не растворять примеси при нагревании (тогда их можно отделить фильтрованием) либо хорошо растворять примеси при комнатной температуре (в этом случае они остаются в растворе после охлаждения и выпадения чистого вещества);

4) легко удаляться с поверхности кристаллов при отмывании и высушивании;

5) температура кипения растворителя должна лежать на $10-15^{\circ}$ ниже предполагаемой температуры плавления очищаемого вещества: это позволит избежать выделения вещества в виде масла.

При выборе растворителя часто руководствуются правилом "подобное растворяется в подобном". Так, например, фенолы, карбоновые кислоты, низшие спирты и другие вещества, содержащие гидроксильную группу, легко растворяются в воде; высшие спирты — в низших спиртах, высшие сложные эфиры — в низших и так далее.

В качестве растворителей при перекристаллизации часто применяют воду, этиловый и метиловый спирты, ацетон, петролейный эфир, толуол, ледяную уксусную кислоту, хлороформ.

Окончательный выбор растворителя можно произвести лишь опытным путем. Для этого в несколько пробирок помещают равные ($\sim 0,2\text{г}$) навески вещества и равные объемы (5–10 мл) различных растворителей. Пробирки нагревают до полного растворения вещества (или до прекращения растворения), а затем охлаждают. Для проведения перекристаллизации выбирают тот растворитель, из которого при охлаждении выделилось наибольшее количество кристаллов. Из нескольких одинаково пригодных растворителей предпочтительнее отдадут менее огнеопасному и менее токсичному.

Если не удастся подобрать индивидуальный растворитель для перекристаллизации (когда вещество слишком легко растворяется в одних растворителях и слишком трудно — в других), то применяют смеси смешивающихся друг с другом растворителей: спирт-вода, спирт-эфир, ацетон-вода и другие.

4.2. Проведение перекристаллизации

Взвешенное загрязненное вещество помещают в колбу, снабженную обратным холодильником (рис. 14). Если растворителем служит вода, то обратный холодильник не нужен. В колбу вносят кипяточку (кусочки пористого фарфора или пористой глиняной тарелки) и заливают растворитель в количестве, недостаточном для полного

растворения вещества. Смесь нагревают до кипения. При работе с воспламеняющимися растворителями применяют электрические нагреватели с закрытым обогревом.

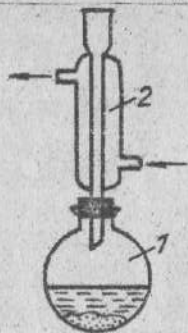


Рис. 14. Прибор для перекристаллизации: 1 - круглодонная колба; 2 - обратный воздушный холодильник; 3 - складчатый фильтр; 4 - коническая колба. В качестве адсорбента используют активированный уголь в количестве 1-2% от массы очищаемого вещества. Перед внесением угля необходимо несколько охладить раствор. Затем смесь кипятят 5-10 мин с обратным холодильником и быстро фильтруют горячий раствор через складчатый фильтр, предварительно смоченный растворителем и вставленный в воронку, которую заранее нагревают в воронке для горячего фильтрования. Край фильтра в воронке должен быть всегда ниже края воронки на 3-5 мм. Уровень фильтруемой жидкости в воронке должен быть ниже края бумаги.

Приемником при фильтровании служит коническая колба или стакан. Выделившиеся на фильтре кристаллы переносят вместе с фильтром обратно в колбу, где производилось растворение, вновь растворяют и фильтруют.

Горячий прозрачный раствор либо оставляют стоять в сосуде, накрытом часовым стеклом для медленного охлаждения, либо быстро охлаждают раствор, поместив колбу в холодную воду или снег. При медленном охлаждении образуются крупные кристаллы, а при быстром - мелкие. Очень часто органические вещества образуют пересыщенные растворы. Для начала кристаллизации в раствор целесообразно внести "затравку" - кристаллик того же самого чистого вещества. Кристаллизацию можно ускорить, если потереть стеклянной палочкой о стенки сосуда с раствором.

Образовавшиеся кристаллы отделяют от маточного раствора обычным фильтрованием при нормальном давлении - при малых ко-

личествах веществ, или фильтрованием под уменьшенным давлением на воронке Бюхнера, вставленной в колбу Бунзена - толстостенную коническую колбу для отсасывания. На дюрчатую перегородку воронки помещают обычный круглый бумажный фильтр, диаметр которого немного меньше внутреннего диаметра воронки.

Кристаллы из сосуда, в котором производилась кристаллизация, переносят на фильтр с помощью стеклянной палочки.

Очень удобны воронки с пористыми стеклянными фильтрами. Они различаются размером зерен фильтровальных пластинок.

После отделения кристаллов от маточника их высушивают (см. разд. 1.2) и определяют температуру плавления.

Если вещество плавится ниже, чем указано в литературном источнике, то повторяют перекристаллизацию до тех пор, пока не получат вещество с указанной температурой плавления.

При идентификации вещества, в литературе не описанного, повторяют перекристаллизацию до тех пор, пока температура плавления не перестанет повышаться.

5. Возгонка

Возгонкой (сублимацией) называют процесс, при котором кристаллическое вещество, нагретое ниже его температуры плавления, переходит в паробразное состояние, минуя жидкое, а затем оседает на холодной поверхности в виде кристаллов.

Этим способом пользуются для очистки твердых веществ, имеющих достаточно большое давление пара при сравнительно невысокой температуре.

Простейшие приборы для возгонки представлены на рис. 15. Вещество, подвергаемое возгонке, помещают в фарфоровую чашку, покрывают ее круглым бумажным фильтром с предварительно проколотыми в нем иголкой мелкими отверстиями (рис. 15, а). Поверх фильтра ставится коническая воронка, диаметр которой на несколько миллиметров меньше диаметра чашки. Отводную трубку воронки неплотно закрывают ватным тампоном. Перегородка из фильтровальной бумаги необходима для того, чтобы сублимат не падал обратно на возгоняемое вещество. Чашку с веществом нагревают на маленьком пламени горелки или на песчаной бане. Для охлаждения на внешнюю поверхность воронки помещают кусочек ватной ваты

или ткани. Нагревать чашку с веществом нужно осторожно.

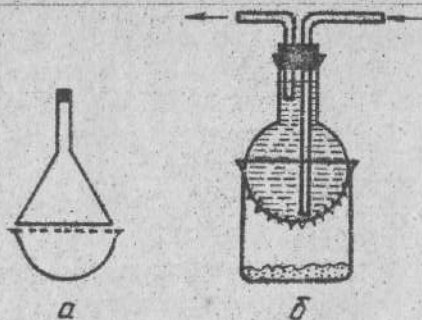


Рис. 15. Приборы для возгонки: а - фарфоровая чашка и стеклянная воронка; б - стакан и круглодонная колба

Возгонку больших количеств вещества можно проводить в стакане, на дно которого помещают очищаемое вещество (рис. 15, б). В стакан опускают круглодонную колбу, охлаждаемую изнутри проточной водой. При нагревании стакана небольшим пламенем на поверхности колбы оседают кристаллы возгоняемого вещества, которые периодически удаляют, прерывая возгонку. Возгонка имеет ряд преимуществ по сравнению с перекристаллизацией: как правило, при возгонке получаются очень чистые препараты и, кроме того, этот метод очень удобен при очистке малых количеств.

Недостатком возгонки является её длительность и ограниченность применения, так как не все вещества способны возгоняться.

6. Экстракция

Экстракция или извлечение является одним из приемов выделения органического вещества из раствора или смеси твердых веществ. Она основана на использовании различия в растворимости выделяемого вещества и примесей.

Чаще всего экстрагированию приходится подвергать водные растворы. Для экстракции органических веществ, находящихся в водном растворе, применяют несмешивающиеся с водой легкалетучие растворители: диэтиловый эфир, хлороформ, петролейный эфир, четыреххлористый углерод, уксусноэтиловый эфир, бензол и другие. Растворитель, используемый для извлечения, называют экстрагентом.

Экстракция органических веществ из водных растворов осуществляется в помощь толстостенных делительных воронок различной формы (рис. 16). В делительную воронку наливают раствор и прибавляют экстрагент, объем которого равен 1/5 - 1/3 объема раст-

вора. Воронка должна быть заполнена не более, чем на 2/3 ее

объема. Делительную воронку плотно закрывают пробкой и переворачивают ее, крепко придерживая одной рукой пробку, а другой кран. В этом положении необходимо ненадолго открыть кран для выравнивания избыточного давления, возникающего вследствие испарения растворителя. Затем, закрыв кран, воронку переводят в горизонтальное положение, чтобы поверхность раздела между раствором и водным раствором была наибольшей. Придерживая кран и пробку, энергично встряхивают в течение нескольких минут, время от времени переворачивая воронку и приоткрывая кран. По окончании взбалтывания делительную воронку укрепляют при помощи лапки и кольца в штативе, поставив под кран колбу или стакан. После полного расслоения нижний слой сливают через кран, а верхний выливают через верхнее отверстие воронки.

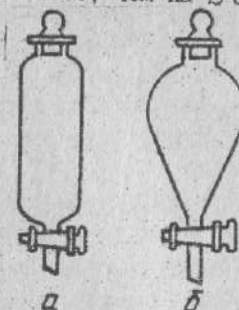


Рис. 16. Делительные воронки: а - цилиндрическая; б - коническая

Оптимальные условия экстрагирования определяются, исходя из закона распределения Нернста, согласно которому отношение концентраций вещества, растворенного в двух несмешивающихся и находящихся в равновесии растворителях (например, в воде и эфире), при данной температуре является величиной постоянной, называемой коэффициентом распределения:

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

где К - коэффициент распределения;

C_A и C_B - концентрации вещества, растворенного в обоих растворителях.

Растворитель, применяемый для экстракции (экстрагент), должен лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого это вещество экстрагируется. Следовательно, экстракция вещества легко осуществляется, когда коэффициент распределения вещества значительно отличается от 1 в пользу экстрагента.

Расчеты показывают, что степень извлечения органического вещества из водного раствора будет значительно выше, если проводить экстрагирование несколько раз небольшими порциями растворителя, чем обработать раствор один раз всем количеством экстрагента. Практически рекомендуется производить экстракцию не менее 3-4 раз.

Иногда при встряхивании водных растворов с органическими растворителями образуются очень стойкие эмульсии. Для разрушения их можно применять насыщение водного слоя поваренной солью или прибавлением нескольких капель спирта; иногда достаточно длительного отстаивания.

В некоторых случаях перед экстрагированием целесообразно провести высаливание, то есть понизить растворимость извлекаемого вещества в воде путем насыщения водного раствора поваренной солью, карбонатом калия или сульфатом аммония.

Соединенные вытяжки растворителя - экстракт - очищают от посторонних веществ (чаще всего кислот и оснований), увлеченных с растворителем при экстракции. Для этого экстракт промывают: встряхивают несколько раз с разбавленным водным раствором щелочи (гидрокарбонат натрия) или кислоты и несколько раз промывают водой. Следует иметь в виду, что при промывании экстракта содой может выделяться углекислый газ и давление в делительной воронке может повыситься, поэтому выделяющийся газ надо осторожно выпускать через кран.

Затем экстракт высушивают подходящим осушителем. После сушки растворитель отгоняют или испаряют.

В тех случаях, когда экстрагируемое вещество лучше растворяется в воде, чем в органических растворителях, применяют непрерывную экстракцию в специальных приборах - экстракторах непрерывного действия. Тип прибора выбирается в зависимости от того легче или тяжелее растворитель экстрагируемого раствора.

Простейший жидкостной экстрактор, использующийся для извлечения вещества из жидкости более легким растворителем, приведен на рис.17.

Растворитель, помещенный в круглодонную колбу, нагревают до кипения. Пары его через паропроводную трубку попадают в обратный холодильник, где конденсируются. Конденсат стекает в воронку, вставленную в экстрактор, содержащий экстрагируемую

жидкость. Вытекающий из воронки растворитель в виде мелких капель поднимается на поверхность раствора, извлекая растворенное в нем вещество. Экстракт через боковую трубку стекает в колбу I, где и накапливается экстрагируемое вещество.

Прибор для непрерывной экстракции жидкости более тяжелыми растворителями изображен на рис.18.

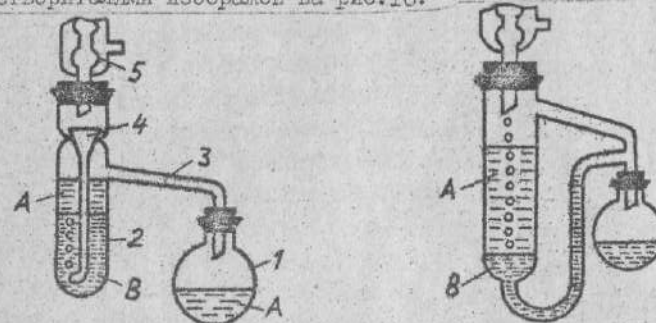


Рис.17. Прибор для непрерывной экстракции жидкости легким растворителем: 1 - круглодонная колба; 2 - экстрактор; 3 - паропроводная трубка; 4 - воронка; 5 - обратный холодильник; А - растворитель; В - экстрагируемая жидкость

Рис.18. Прибор для экстракции раствора тяжелым растворителем: А - экстрагируемая жидкость; В - растворитель

Для экстрагирования из смеси твердых веществ легко растворимого продукта можно применять простое промывание смеси растворителем на фильтре.

Иногда измельченное вещество размешивают с растворителем и затем фильтруют или декантируют. Такой вид экстракции проводят при комнатной температуре (мацерация) либо при нагревании в колбе с обратным холодильником (дигерирование).

Для извлечения из твердых смесей трудно растворимых соединений используются автоматически работающие приборы, так называемые аппараты Сокслета (рис.19). Аппарат состоит из круглодонной колбы, экстрактора и обратного холодильника. К колбе с растворителем присоединяют экстрактор, в который вводят экстрагируемое вещество, плотно завернутое в фильтровальную бумагу или помещенное в специальную гильзу. Растворитель в колбе нагревают на водяной бане до кипения. Пары его через паропроводную трубку поступают в экстрактор, а затем в холодильник. Конденсат сте-

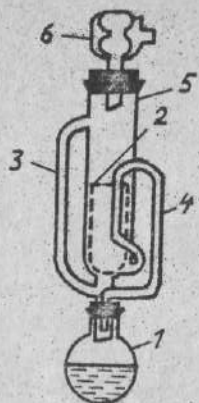


Рис. 19. Аппарат Сокслета:
1 - круглодонная колба;
2 - гильза; 3 - паростводная трубка; 4 - трубка для стока экстракта; 5 - экстрактор; 6 - обратный холодильник

кает в гильзу с экстрагируемым веществом и извлекает требуемое соединение. Когда экстрактор наполнится до сгиба сливной трубки 4, экстракт переливается через нее в колбу. Происходит постепенное накапливание извлеченного вещества в колбе. В аппаратах Сокслета многократная обработка экстрагируемой смеси осуществляется сравнительно небольшим количеством растворителя.

7. Хроматография

В начале XX века русский ученый М.С. Цвет открыл способ адсорбционного хроматографического анализа веществ и положил начало хроматографии - эффективному методу разделения и очистки органических соединений, применяемому не только в лабораторной практике, но и в промышленном производстве.

Все виды хроматографического разделения основываются на различной подвижности растворенных веществ при прохождении их через многофазную, чаще через двухфазную систему.

Различают три основных вида хроматографии: адсорбционную, распределительную и ионообменную. Обычно приходится иметь дело со смешанными процессами при преобладании одного из них.

Хроматография в настоящее время широко используется для разделения малых количеств веществ, близких по своему составу и свойствам, для очистки соединений, которые обладают высокой температурой кипения или же термически неустойчивы, а также для разделения некоторых природных веществ, например, природных красителей, аминокислот и других соединений.

Хроматографические методы используются как для анализа со-

става смесей - аналитическая хроматография, так и для выделения компонентов смеси в чистом виде - препаративная хроматография.

Существуют различные методы хроматографии - тонкослойная, колоночная, бумажная и газовая.

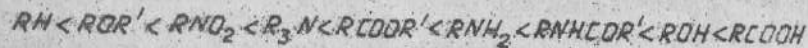
7.1. Адсорбционная хроматография

Адсорбционная хроматография основана на различной адсорбируемости компонентов разделяемой смеси на адсорбенте. Вещества, содержащиеся в смеси, образуют определенный адсорбционный ряд, в котором каждое вещество с лучшей адсорбируемостью может вытеснить из адсорбента хуже адсорбирующееся вещество. Чем хуже адсорбируется вещество, тем быстрее оно движется через адсорбент в процессе хроматографирования.

В адсорбционной хроматографии используют как полярные, так и неполярные адсорбенты. К неполярным адсорбентам относятся активированный уголь, некоторые смолы, к полярным - оксиды алюминия, магния, железа (III), кальция, силикагель, углеводы, карбонат магния, сульфат магния. Наибольшее применение находят оксид алюминия и силикагель. Активность оксида алюминия зависит от содержания в нем влаги.

Для получения хороших результатов при хроматографировании необходимо знать силу адсорбции соединений различных классов на данном адсорбенте.

Органические соединения можно расположить в ряд по их способности адсорбироваться на полярном адсорбенте, в частности, на оксиде алюминия:



В адсорбционной хроматографии имеет существенное значение правильный выбор растворителя, который определяется природой адсорбента и свойствами компонентов анализируемой смеси. Чем полярнее адсорбируемое вещество по сравнению с используемым растворителем, тем прочнее оно связывается с адсорбентом. Растворители можно расположить по их десорбирующей (элюирующей) способности с полярных адсорбентов в следующий элюотропный ряд: петролейный эфир < циклогексан < четыреххлористый углерод < трихлорэтилен < толуол < бензол < хлористый метилен < хлороформ < диэтиловый эфир < этилацетат < ацетон < дихлорэтан < этанол < метанол < вода.

Для неполярных адсорбентов элюирующая способность указанных растворителей изменяется в обратном порядке.

7.2. Распределительная хроматография

Распределительная хроматография основана на различии в коэффициентах распределения компонентов разделяемой смеси между двумя несмешивающимися жидкими фазами, причем одна фаза является неподвижной и удерживается твердым носителем. Носитель, кроме того, обладает и некоторыми адсорбционными свойствами.

В качестве носителей можно использовать силикагель, кизельгур, гипс, цеолиты, крахмал, целлюлозу.

В распределительной хроматографии полярных соединений неподвижной фазой должно быть вещество более полярное, чем растворитель (элюент), применяемый в качестве подвижной фазы. Часто неподвижной фазой служит вода.

Элюент — подвижная фаза — продвигается через неподвижную и увлекает разделяемые вещества, находящиеся на носителе. В результате этого происходит распределение каждого вещества между подвижной и неподвижной фазами до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия.

Вследствие различия в коэффициентах распределения индивидуальные вещества перемещаются по твердой фазе с разной скоростью и отделяются друг от друга.

Распределительная хроматография делится на тонкослойную, колоночную, бумажную и газовую.

В бумажной хроматографии в качестве носителя неподвижной фазы применяется специальная бумага, способная удерживать в порах жидкость, являющуюся неподвижной фазой.

7.3. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография основана на явлении обратимого обмена между ионами исследуемых веществ, находящихся в растворе, и ионами (катионами и анионами), адсорбированными на твердом носителе.

Ионообменные твердые носители (ионообменные смолы, иониты) — 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 подразделяются на катиониты и аниониты.

Катиониты имеют свойства кислот и содержат в качестве активных групп — SO_3H , $-\text{COOH}$. Аниониты имеют свойства оснований и содержат в качестве активных групп — $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$ и другие группы. Катиониты диссоциируют с образованием высокомолекулярного аниона и подвижного H^+ — иона, легко обменивающегося на другие катионы. Аниониты обменивают OH^- — ионы на другие анионы.

Возможность синтетического получения ионитов различной активности, а также применение жидкостей с разной величиной pH позволяет использовать этот способ как для избирательного извлечения кислот и оснований из растворов их смесей, так и для дробного вымывания их из поглотителя.

7.4. Хроматографические методы

7.4.1. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) применяется для идентификации веществ, определения степени чистоты соединения, образующегося в результате реакции (проба на однородность), для качественного наблюдения за ходом реакции. Преимуществом ТСХ по сравнению с другими методами хроматографии является высокая селективность, большая чувствительность, незначительная затрата времени (от 10 до 40 мин.).

Разделение веществ происходит в тонком слое адсорбента, нанесенного на плоские стеклянные пластинки (длиной 15–20 см, шириной 4–20 см).

При хроматографировании применяют закрепленный и незакрепленный слой сорбента.

В качестве сорбента для приготовления закрепленных слоев применяют оксид магния, оксид алюминия, оксид кальция, карбонат магния, силикагель, кизельгур. На поверхность пластинки наносят сорбционную массу в виде суспензии, состоящую из сорбента, фиксатора (гипс, крахмал) и воды, и выравнивают ее с помощью специального валика. Высушивают пластинку на воздухе при комнатной температуре и затем активируют, нагревая в сушильном шкафу.

В настоящее время выпускаются готовые хроматографические пластинки с закрепленным слоем, например "Силуфол" (ЧССР).

В качестве сорбента при работе на тонком незакрепленном слое наиболее часто используют оксид алюминия и силикагель.

При хроматографировании в тонком слое, например, на оксиде алюминия в разделении играет роль как адсорбция, так и распределение.

Адсорбция проявляется в том, что между адсорбентом и компонентами смеси устанавливаются адсорбционные равновесия — для каждого компонента свое, следствием чего является разная скорость перемещения компонентов смеси.

Распределение компонентов смеси происходит между водой, поглощенной адсорбентом (неподвижная фаза), и перемещающимся через эту неподвижную фазу элементом (подвижная фаза).

Для получения незакрепленного слоя сорбента на матовую поверхность пластинки, помещенную в специальный станок (рис. 20), насыпают сорбент и разравнивают его валиком из нержавеющей стали.

Для проведения анализа на стартовую линию слоя сорбента капилляром наносят пробы веществ и их смесей. Край пластинки ниже стартовой линии погружают в систему растворителей, налитую в стеклянный широкий сосуд с плоским дном (кристаллизатор, эксикатор) и прищипанной крышкой — хроматографическую камеру (рис. 21). Пластинки с незакрепленным слоем сорбента устанавливают в камере наклонно, под углом 15–20°, а с закрепленным слоем — вертикально. Обычно применяют системы, состоящие из двух, трех и даже четырех растворителей. Для каждой новой пластинки систему растворителей следует готовить заново, так как соотношение в ней компонентов после хроматографирования изменяется.

За счет капиллярных сил растворитель продвигается по пла-

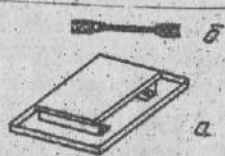


Рис. 20. Станок (а) и валик (б) для нанесения незакрепленного слоя адсорбента на пластинку

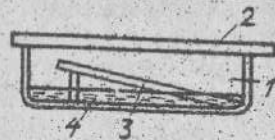


Рис. 21. Камера для хроматографии на незакрепленном слое: 1 — кристаллизатор; 2 — крышка; 3 — хроматографическая пластинка; 4 — адсорбент

стине. По мере продвижения жидкости по пластине смесь веществ разделяется. Когда растворитель поднимается почти до верха пластинки, ее вынимают и отмечают границу подъема жидкости, или линию фронта. Если вещество окрашено, то результат хроматографирования виден сразу же. Бесцветные пятна проявляют, опрыскивая соответствующими реактивами. Универсальным проявителем для многих веществ служит иод: для проявления хроматограмму помещают в эксикатор, заполненный парами иода. Отмечают положение пятен, соответствующих исследуемым веществам (рис. 22).

Идентификация каждого компонента смеси производится на основании расчета величины R_f (фактор замедления), характеризующей положение вещества на данной хроматограмме. Величину R_f определяют как частное от деления расстояния от стартовой линии до центра пятна (X) на величину пробега растворителя от стартовой линии до линии фронта (Y):

$$R_f = \frac{X}{Y}$$

Величина R_f всегда меньше единицы. Для более надежной идентификации веществ, определяя R_f , часто применяют вещества — свидетели. На пластине рядом с разделяемой смесью вещество хроматографируют известное вещество — "свидетель" и сравнивают положение пятен на хроматограмме.

На тонком слое оксида алюминия или силикагеля можно проводить также препаративное разделение смеси веществ от 0,1 до 0,5 г и даже более.

7.4.2. Колоночная хроматография

В настоящее время колоночная хроматография применяется только в препаративных целях, когда разделение смесей другими методами оказывается невозможным.

В различных видах колоночной хроматографии: адсорбционной, распределительной, ионообменной — хроматографирование проводят

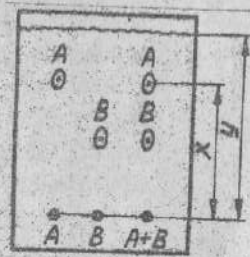


Рис. 22. Хроматограмма разделения смеси двух веществ: А, В — индивидуальные вещества, А + В — смесь веществ

в колонках, представляющих собой стеклянные трубки различного диаметра, суженные в нижней части. Отношение диаметра к длине колонки может быть от 1:10 до 1:100. Можно применять обычные пробирки. Простейший прибор для колоночной хроматографии представлен на рис. 23.

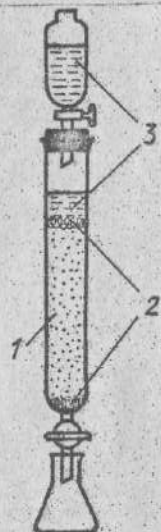


Рис. 23. Прибор для колоночной хроматографии:
1 - адсорбент;
2 - вата;
3 - растворитель.

Наиболее распространенными адсорбентами являются оксид алюминия и силикагель. В распределительной хроматографии носителями могут являться мизельгур, силикагель, целлюлоза. Соотношение количества вводимой в колонку смеси веществ к сорбенту должно составлять не менее 1:100.

Колонку закрепляют в штативе. В нижнюю часть колонки помещают кусочек стеклянной ваты, заливают растворитель и затем постепенно засыпают адсорбент. Можно загружать в колонку адсорбент в виде суспензии в растворителе. Затем адсорбент покрывают сверху ватой и в колонку вводят раствор исследуемой смеси. Как только он впитается в слой сорбента, в колонку начинают подавать элюент.

В процессе элюирования происходит распределение растворенных веществ по колонке, образуются зоны, перемещающиеся вниз с различной скоростью.

При разделении окрашенных веществ можно наблюдать возникновение окрашенных зон непосредственно на бесцветных или слабоокрашенных адсорбентах.

Для выделения веществ применяют различные приемы. Наиболее часто используют следующий способ: вещества элюируют из колонки и собирают в виде отдельных небольших фракций растворов - элюатов. Полученные фракции анализируют рефрактометрическим, спектрофотометрическим или колориметрическим методами. Контроль за процессом элюирования часто осуществляют методом ТСХ. Для твердых веществ растворитель упаривают и определяют температуру плавления образовавшегося остатка.

7.4.3. Газожидкостная хроматография

Газожидкостная распределительная хроматография (ГЖХ) является высокоэффективным методом разделения, при котором смесь веществ распределяется между неподвижной жидкой фазой и инертным газом.

Принципиальная схема газового хроматографа показана на рис. 24.

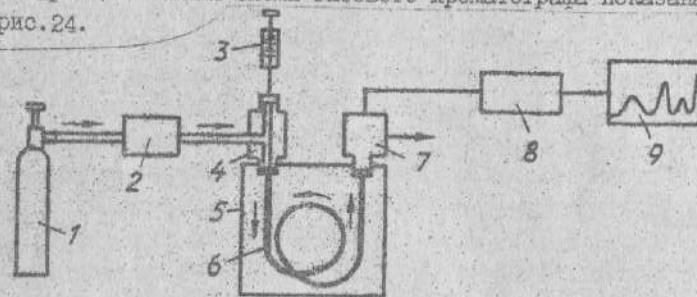


Рис. 24. Схема газового хроматографа: 1 - газ-носитель; 2 - блок подготовки газов; 3 - микрошприц; 4 - испаритель; 5 - термостат; 6 - колонка; 7 - детектор; 8 - усилитель; 9 - самописец.

В колонке - металлической или стеклянной трубке диаметром 1,5 - 6 мм и длиной 1-10 м, находится неподвижная фаза, нанесенная на твердый пористый носитель.

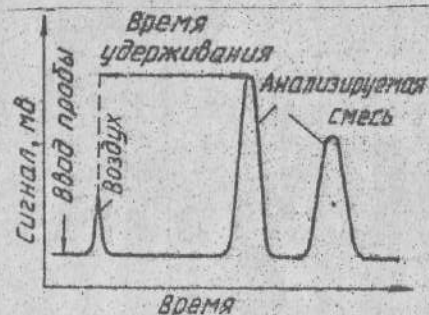
Через колонку 6 с постоянной скоростью пропускается из баллона 1 газ-носитель (гелий, азот, аргон, диоксид углерода). В обогреваемый испаритель 4, через который проходит газ-носитель, микрошприцем 3 вводят смесь веществ, подлежащих разделению. С потоком газа-носителя вещества проходят через колонку, где они распределяются в соответствии с их коэффициентом распределения между газом и жидкостью. На выходе из колонки при помощи детектора 8 разделенные вещества регистрируются и определяются. Температура (от 0 до 400°), поддерживаемая термостатом 5, подбирается в колонке хроматографа в зависимости от температуры кипения компонентов смеси.

В качестве неподвижной фазы применяют органические жидкости с малой упругостью пара, например, углеводороды, кремнийорганические полимеры, полигликоли, полиэфир, сложные эфиры одно- и многоосновных кислот и спиртов или фенолов.

В качестве носителей используются вещества с развитой по-

верхности и малой адсорбционной активностью (огнеупорный кирпич, глины).

Запись результатов хроматографического анализа, сделанная самописцем 9, называется хроматограммой (рис. 25).



Разделяемые вещества проявляются на хроматограмме в виде пиков. Время удерживания — это время, проходящее с момента появления на хроматограмме пика вещества до выхода максимума пика вещества. Время удерживания является для данного вещества характеристической величиной.

Газожидкостная хроматография применяется для качественного и количественного анализа смесей

органических веществ. Качественный состав смеси определяют, сопоставляя время удерживания данного компонента и эталона — вещества известной структуры. Определение количественного состава смеси основано на допущении того, что интенсивность сигнала каждого компонента пропорциональна его содержанию в смеси. В качестве меры интенсивности чаще всего принимается площадь пика.

Газожидкостная хроматография может использоваться и в сравнительных целях. Вещества, выходящие из колонки, вымораживают с помощью ловушек и подвергают дальнейшим исследованиям (спектроскопия, элементный анализ и другие).

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЖНЕЙШИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для характеристики органического соединения используют физические свойства (константы), важнейшими из которых являются температура плавления, температура кипения, плотность, показатель преломления.

Все эти свойства могут одновременно служить и для оценки критерия чистоты вещества. Вещество можно считать чистым, если физические константы его не изменяются после повторной очистки — перегонки, перекристаллизации, возгонки, хроматографирования.

I. Температура плавления

Температурой плавления соединения называют температуру, при которой его твердая фаза находится в равновесии с собственным расплавом.

Температуру плавления обычно определяют в капилляре длиной 40–50 мм и внутренним диаметром около 1 мм. Капилляр вытягивают из тщательно вымытой и высушенной нетугошлавной стемлиной трубки диаметром ~ 10 мм. Для этого трубку нагревают, непрерывно вращая, на пламени паяльной горелки до размягчения, затем быстро вынимают из огня и вытягивают до получения капиллярной трубки диаметром ~ 1 мм. Ее разрезают острыми напильником на кусочки указанной длины. Края капилляра должны иметь ровную линию отреза, так как иначе наполнение его будет затруднено. Капилляр запаивают с одного конца, осторожно внося его сбоку в пламя горелки и нагревая при вращении в течение короткого времени.

Исследуемое вещество тщательно растирают в ступке или на часовом стекле. Острий конец капилляра погружают в кучку порошка, при этом небольшое количество вещества попадает внутрь капилляра. Далее бросают капилляр запаиваемым концом вниз в стеклянную трубку длиной 80–90 см, поставленную вертикально на лабораторный стол. Повторяя этот прием несколько раз, получают плотный слой вещества на дне капилляра. Высота плотного слоя должна быть равна 2–3 мм. Капилляр прикрепляют к термометру колечком из резиновой трубки так, чтобы столбик вещества находился на уровне середины ртутного шарика.

Определение температуры плавления производится в приборе, изображенном на рис. 26. Он состоит из круглодонной колбы, заполненной обогревающей жидкостью, и пробирки, вставленной в колбу. Термометр с капилляром укрепляют в пробирке при помощи пробки с прорезом. В качестве обогревающей жидкости чаще всего применяют силиконовое или парафиновое масло, концентрированную серную кислоту. В последнем случае следует надевать защитные очки.

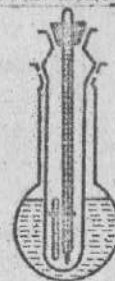


Рис. 26. Прибор для определения температуры плавления

После того как прибор собран, начинают нагревать его на асбестовой сетке или песчаной бане пламенем горелки сначала быстро, а за 10–20°C до ожидаемой температуры плавления устанавливают такую скорость нагревания, чтобы температура повышалась на 1–2°C в мин.

Внешний вид вещества перед плавлением обычно несколько изменяется: оно уплотняется и между отдельными кусочками его могут появиться пузырьки воздуха. Температурой плавления вещества считают интервал температуры с момента появления жидкой фазы в капилляре до момента полного исчезновения твердой фазы. Если вещество начало плавиться при 78°C, а полностью расплавилось при 80°C, то сокращенная запись имеет вид: T пл. 78–80°C. Определенные температуры плавления следует производить не менее 2 раз.

Обычно чистое вещество плавится резко в пределах 0,5–1°C.

В полученное значение температуры плавления следует внести поправку на выступающий столбик ртути термометра.

Для определения температуры плавления веществ, плавящихся выше 200°C, желательно использовать металлический блок (рис. 27), изготовленный из латуни, меди или алюминия.

Нижняя часть блока нагревается горелкой или электричеством. В широкий вертикальный канал вставляют термометр, а в пазы по бокам канала — два капилляра с веществом. Наблюдение за плавлением в капиллярах ведут через смотровые окошки, закрытые стеклами.

В некоторых конструкциях блока предусмотрено электрическое освещение капилляров через горизонтальное отверстие, что повышает точность определений.

Незначительные загрязнения вещества иногда сильно понижают температуру его плавления и плавление происходит в более широком интервале температур. Такое явление используют для установления идентичности двух веществ (из которых одно известно) с одинаковой температурой плавления. Для этого тщательно смешивают в разных количествах известное вещество с предполагаемым ему иден-

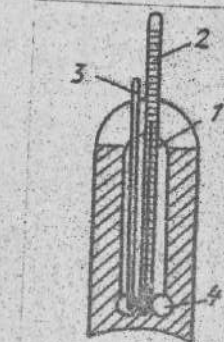


Рис. 27. Металлический блок для определения температуры плавления: 1 — канал для термометра; 2 — термометр; 3 — капилляр; 4 — смотровые окошки.

тичным соединением и определяет температуру плавления этой "пробы смешения". Если "проба смешения" плавится при той же температуре, что и каждое вещество в отдельности, то идентичность веществ считается доказанной. Понижение (депрессия) температуры плавления "пробы смешения" является признаком неидентичности этих веществ.

2. Температура кипения

Температура кипения вещества в отличие от температуры плавления очень сильно зависит от давления. Определяя температуру кипения, необходимо знать давление, при котором она определяется.

Определение температуры кипения обычно производится при перегонке вещества в процессе его очистки. Для получения более точных данных исследуемое вещество перегоняют из колбы Вюрца, применяя проверенный термометр. В колбу обязательно бросают капилляры (запаянные с верхнего конца капилляры или кусочки пористой глиняной тарелки) для устранения перегрева жидкости и обеспечения равномерности кипения. Следят за тем, чтобы не подвергались нагреванию непокрытые жидкостью стенки колбы, так как при этом может происходить перегрев паров кипящей жидкости и термометр будет показывать более высокую температуру.

Разность температур начала и конца кипения для чистых веществ не должна превышать 0,5°C. Кипение жидкости в широком интервале свидетельствует о наличии в ней примесей.

Температуру кипения малых количеств вещества определяют по методу Сиволобова. Для этого в запаянную с одного конца стеклянную трубочку длиной 2,5–3 см и внутренним диаметром 2–3 мм помещают 0,2–0,3 мл исследуемой жидкости. В эту же трубочку опускают тонкий капилляр (внутренний диаметр ~ 0,5 мм, длина 4–5 см), запаянный с верхнего конца. Трубочку с помощью резинового кольца прикрепляют к термометру (рис. 28) и помещают в прибор



Рис. 28. Прибор Сиволобова для определения температуры кипения

для определения температуры плавления. При нагревании прибора из внутреннего капилляра начинают выделяться пузырьки воздуха. Когда выделение пузырьков становится быстрым, считают, что жидкость закипела. Тогда нагревание прекращают и дают прибору охладиться, отмечая температуру, при которой выделение пузырьков внезапно прекратится. Эта температура и является температурой кипения жидкости.

При определении температуры кипения следует помнить о поправке на выступающий столбик ртути и поправке на отклонение от нормального давления.

3. Относительная плотность

Плотность вещества называют отношением массы этого вещества к его объему:

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3,$$

где m — масса вещества;

V — объем вещества.

Обычно в лабораторной практике пользуются относительной плотностью, представляющей собой отношение плотности данного вещества к плотности другого вещества при определенных условиях. Относительную плотность d вещества обычно определяют по отношению к плотности дистиллированной воды ρ_B при 4°C , равной единице:

$$d = \frac{\rho}{\rho_B}.$$

Относительная плотность выражается отвлеченным числом. Она зависит от температуры. Поэтому всегда указывают температуру, при которой проводилось определение и температуру воды, объем которой принят за единицу. Например, d_4^{20} означает, что относительная плотность определена при 20°C и за единицу для сравнения взята плотность воды при 4°C . В СССР принята стандартная температура 20°C .

Относительную плотность можно определить при помощи пикнометров и ареометров.

Для определения относительной плотности жидкостей с точностью до четвертого знака пользуются пикнометрами (рис. 29) объемом от 1 до 5 мл. Чистый и сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах. Далее определяют "водное число" пикномет-

ра, то есть массу воды в объеме пикнометра, приведенную к массе воды при 4°C . При этом используют предварительно прокипяченную дистиллированную воду (для удаления воздуха). Наполненный водой несколько выше метки пикнометр погружают в термостат с водой так, чтобы метка находилась ниже уровня воды в термостате. Температуру воды поддерживают постоянной при 20°C в продолжении 20–30 мин. Затем устанавливают уровень воды в пикнометре точно по метке (по нижнему мениску), отбирая лишнюю воду с помощью капилляра или тонкой полоски фильтровальной бумаги. Пикнометр вынимают из воды и через 30 мин взвешивают. Вычисляют массу воды в объеме пикнометра B при 4°C .



Рис. 29. Пикнометр

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

где 0,99823 — плотность воды при 20°C .

Полученное значение B и есть "водное число" пикнометра.

После этого сухой, чистый пикнометр наполняют исследуемым веществом и с соблюдением всех приемов, рассмотренных выше, взвешивают.

Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине "водного числа" и есть плотность данного вещества:

$$d_4^{20} = \frac{m_B - m_n}{B},$$

где B — "водное число" пикнометра;

m_B — масса пикнометра с веществом;

m_n — масса пустого пикнометра.

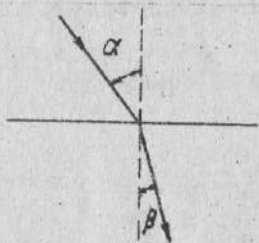
Для приближенного определения относительной плотности жидкости применяют ареометры. Этот способ основан на законе Архимеда. Ареометр представляет собой стеклянную трубку, расширяющуюся внизу и имеющую на конце стеклянный шарик, заполненный дробью. В верхней узкой части ареометра помещена шкала с делениями. Жидкость наливают в стеклянный цилиндр и осторожно пог-

рулакт в нее ареометр при температуре, указанной на ареометре. Он не должен касаться стенок или дна цилиндра. Плотность отсчитывают непосредственно по шкале ареометра.

4. Показатель преломления

Для идентификации жидких веществ и проверки их чистоты используют наряду с другими физическими константами показатель преломления n .

Показатель преломления — величина постоянная для данного вещества, равная отношению синусов угла падения света на поверхность раздела двух сред и угла преломления света (рис. 30):



$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Обычно первоначальной средой является воздух, то есть падение света на преломлящую среду идет через воздух. Показатель преломления зависит от температуры и длины волны света. Так, повышение температуры на 1° уменьшает показатель преломления на 0,0005. Обычно показатель преломления определяют при длине вол-

Рис. 30. Преломление луча света на границе двух прозрачных сред

ны, соответствующей желтой линии натрия Δ (589 нм). Температуру и длину волны отмечают индексами, например n_{Δ}^{20} (по ГОСТу измеряют при 20°C).

Показатели преломления определяют рефрактометрами РФ-22, Аббе, УРЛ (модель I). Для измерения требуется несколько капель жидкости; точность измерения $\pm 0,0001$.

Показатель преломления зависит от концентрации раствора. Таким способом определяют концентрацию, проверяют чистоту вещества, контролируют процессы разделения.

5. Молекулярная рефракция

Молекулярная рефракция является мерой поляризуемости молекулы, то есть подвижности зарядов под влиянием электрического поля.

Зная показатель преломления исследуемого вещества (n), его плотность (d) и молекулярную массу (M), по формуле Лорен-

ца — Лорентца находят молекулярную рефракцию MR_{Δ} :

$$MR_{\Delta} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Найденную таким образом молекулярную рефракцию сравнивают с вычисленной молекулярной рефракцией, которую рассчитывают как сумму атомных рефракций связей по табличным данным (табл. 2).

Таблица 2

Значения некоторых атомных рефракций и инкременты кратных связей (для желтой Δ — линии натрия)

| Элемент | : Атомная рефракция |
|------------------------------------|---------------------|
| Водород (H)..... | 1,100 |
| Углерод (C)..... | 2,418 |
| Кислород (O) эфирный..... | 1,643 |
| гидроксильный..... | 1,525 |
| карбонильный..... | 2,211 |
| Хлор (Cl)..... | 5,967 |
| Хлор при карбонильной группе..... | 6,336 |
| Иод (I)..... | 13,900 |
| Бром (Br)..... | 8,865 |
| Азот (N) | |
| амин первичный..... | 2,328 |
| амин вторичный..... | 2,502 |
| амин третичный..... | 2,840 |
| Азот нитрильный..... | 3,118 |
| Инкремент двойной связи..... | 1,733 |
| Инкремент тройной связи..... | 2,336 |
| Нитрогруппа в бензольном ядре..... | 7,6—7,8 |

Так, вычисленная рефракция бензола складывается из шести атомных рефракций углерода, шести атомных рефракций водорода и трех инкрементов двойных связей:

$$MR_{\Delta} = 2,418 \cdot 6 + 1,100 \cdot 6 + 1,733 \cdot 3 = 26,307$$

Расхождение между найденной и вычисленной величинами молекулярной рефракции не должно превышать $\pm 0,3$. Достаточно удивительное совпадение служит подтверждением правильности представлений о составе и строении исследуемого вещества.

IV. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

I. Качественный элементный анализ органических соединений

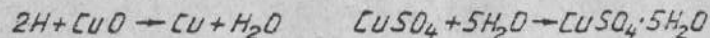
Качественный элементный анализ является одним из способов идентификации органических веществ. Задачей его является определение элементов, образующих данное соединение. В состав органических веществ обычно входит небольшое число элементов: углерод, водород, азот, сера, галогены, кислород. Для открытия их (за исключением кислорода) разработаны качественные реакции, большая часть которых представляет собой ионные процессы.

В связи с тем, что элементы в органической молекуле связаны ковалентными связями, необходимо разрушить молекулу и преобразовать элементы в хорошо ионизирующиеся в воде неорганические соединения, либо в простые вещества, которые можно легко обнаружить. Для этого органическое вещество окисляют или сплавляют его с металлическим натрием. В результате образуются удобные для аналитического определения вещества: CO_2 , H_2O , $NaNH_2$, Na_2S и другие.

I.1. Открытие углерода и водорода

В сухую пробирку помещают смесь, состоящую из 1 г порошкообразного оксида меди (II) и $\sim 0,1$ г исследуемого вещества. Сверху насыпают еще ~ 1 г оксида меди. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и укрепляют лапкой в штативе почти горизонтально. Конец газоотводной трубки опускают в другую пробирку, содержащую 2-3 мл баритовой или известковой воды. Затем осторожно нагревают небольшим пламенем горелки сначала верхний слой оксида меди, а затем нижнюю часть пробирки, в которой находится смесь исследуемого вещества с оксидом меди.

При окислении органического вещества оксидом меди (II) углерод превращается в диоксид углерода (IV), водород - в воду. Образование диоксида углерода обнаруживается по помутнению баритовой (известковой) воды, а образование воды - по появлению на холодных стенках пробирки капель, которые вызывают повышение крутилки прокаленного сульфата меди (II):



I.2. Открытие азота, серы, галогенов

1) Сплавление вещества с металлическим натрием

Работа выполняется в вытяжном шкафу в защитных очках!

При сплавлении органического вещества с металлическим натрием такие элементы-органогены, как азот, сера, галогены (Hg) превращаются в удобные для аналитического определения соединения: $NaCN$, $NaNH_2$, Na_2S , $NaENS$.

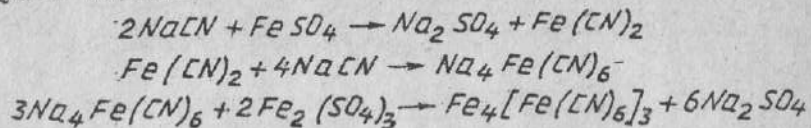
В сухую пробирку, закрепленную вертикально в лапке штатива (резинки не надевать!), вносят кусочек сухого металлического натрия величиной с полгорошины и несколько кристаллов или капель исследуемого вещества. Нагревают нижнюю часть пробирки до расплавления натрия и начала конденсации паров на стенках пробирки. Затем добавляют еще несколько мг вещества и вновь нагревают. Повторяют эту операцию еще раз, после чего дно пробирки нагревают до темно-красного каления.

Пробирку немного охлаждают, оставив горелку, и добавляют 1 мл этилового спирта для связывания непрореагировавшего натрия. Вновь нагревают пробирку и быстро опускают в стаканчик с 20 мл дистиллированной воды так, чтобы пробирка растрескалась. Если этого не произойдет, ее разбивают стеклянной палочкой. Содержимое пробирки переходит в воду. Водный раствор кипятят и отфильтровывают от кусочков угля и стекла. Бесцветный фильтрат делят на три части, которые используют для открытия азота, серы, галогенов.

2) Открытие азота

К 2-3 мл фильтрата прибавляют несколько капель насыщенного на холоду раствора сульфата железа (II), предварительно прокипяченного и содержащего поэтому примесь соли железа (III). Смесь, имеющую щелочную реакцию (проверить на лакмус), кипятят полминуты, быстро охлаждают и подкисляют разбавленной соляной кислотой.

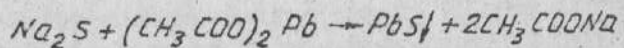
Появление синне-зеленого окрашивания и постепенное образование берлинской лазури указывает на присутствие азота в исследуемом веществе:



В отсутствие азота раствор имеет желтую окраску.

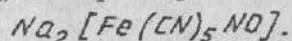
3) Открытие серы

а) к 2-3 мл фильтрата, полученного в результате сплавления исследуемого вещества с натрием, добавляют разбавленный раствор уксусной кислоты и несколько капель раствора уксуснокислого свинца. При наличии S^{2-} выпадает черный осадок сульфида свинца:

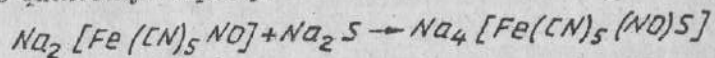


При незначительном содержании серы раствор окрашивается в коричнево-красный цвет;

б) к части фильтрата прибавляют несколько капель свежеприготовленного 1%-ного раствора нитропруссид натрия



В присутствии серы смесь сразу или постепенно приобретает ярко-фиолетовую окраску:



4) Открытие галогенов

а) проба Бейльштейна. Медную проволоку диаметром 1-2 мм с маленькой петлей на конце прокалывают в окислительном пламени горелки до исчезновения окрашивания пламени. Проволока покрывается черным налетом оксида меди. Дав проволоке остыть, на петлю помещают несколько крупинок или каплю исследуемого вещества и снова вводят петлю в наиболее горячую часть бесцветного пламени. В присутствии галогенов пламя окрашивается в красивый зеленый цвет за счет образования летучих при высокой температуре галогенидов меди. Эта проба чрезвычайно чувствительна.

Следует помнить, что некоторые азотистые вещества (производные пирридина, мочевины и другие), не содержащие галогена,

дают положительную пробу Бейльштейна, по-видимому, в результате образования цианистой меди. Поэтому необходимо подтвердить наличие галогена нижеописанной реакцией с нитратом серебра;

б) примерно 2 мл фильтрата, полученного после сплавления вещества с натрием, подкисляют разбавленной азотной кислотой и осторожно кипятят несколько минут для удаления возможно присутствующих синильной кислоты и сероводорода. Прибавляют несколько капель раствора нитрата серебра. Тяжелый осадок свидетельствует о наличии галогена - хлора, брома или йода:



При оформлении работы сделайте вывод об элементном составе исследованного Вами вещества.

2. Разделение смеси четыреххлористый углерод — орто-ксилол перегонкой

2.1. Перегонка смеси

В колбу, снабженную дефлегматором длиной 20-25 см (дефлегматор должен быть изолирован асбестовым шнуром), наливают 25 мл смеси равных количеств четыреххлористого углерода и орто-ксилола и бросают 2-3 кусочка пемзы. В дефлегматоре с помощью пробки укрепляют термометр так, чтобы ртутный шарик его находился на 0,5 см ниже отводной трубки.

Колбу закрепляют на штативе лапкой. К отводной трубке дефлегматора присоединяют холодильник Либиха, на конце которого укрепляют алонж. Конец алонжа должен быть опущен в приемник. Подключают воду к холодильнику и начинают нагревать колбу в песчаной бане. Через некоторое время жидкость в колбе закипает и начинается перегонка. Замечают температуру, при которой в приемник упадет первая капля. Перегонку следует вести со скоростью 1 капля в 2 секунды. Собирают три фракции в следующих температурных интервалах:

1-я фракция — от начала перегонки до 90°C;

2-я фракция — 90-130°C;

3-я фракция — 130-144°C.

Первая фракция содержит главным образом четыреххлористый углерод, вторая фракция — смесь четыреххлористого углерода и

орто - ксилола, третья фракция - в основном орто-ксилол.

Из первой и третьей фракций отбирают небольшие количества дистиллята с целью определения показателя преломления. Для этого поступают следующим образом: вскоре после начала перегонки, когда отгонится ~ 1 мл первой фракции, собирают в сухую пробирку 2-3 мл дистиллята; при отборе третьей фракции, когда в перегонной колбе останется 5-6 мл смеси, также собирают в сухую пробирку 2-3 мл дистиллята.

Закончить перегонку следует, когда в перегонной колбе останется 2-3 мл смеси.

Необходимо помнить, что нельзя перегонять досуха!

По окончании перегонки с помощью рефрактометра определяют показатели преломления дистиллятов, отобранных от первой и третьей фракций. Затем измеряют объем каждой фракции и остатка в колбе мерным цилиндром. Рассчитывают выходы всех фракций и остатка в объемных процентах. Определяют потери.

Полученные результаты вносят в лабораторный журнал, оформленный следующим образом:

| № фракции | Т. кип., °С | Объем, мл | n_D^{20} | Выход, % |
|--------------|---------------|-----------|------------|----------|
| 1. | $t^{\#}$ - 90 | | | |
| 2. | 90 - 130 | | | |
| 3. | 130 - 144 | | | |
| 4. (остаток) | - | | | |
| 5. (потери) | - | | | |

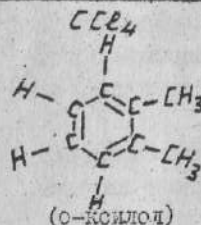
$t^{\#}$ - температура, при которой в приемник поступила первая капля.

Сравнивают экспериментально найденные значения n_D^{20} первой и третьей фракций с литературными данными для четыреххлористого углерода и орто-ксилола (см. табл. 3).

Таблица 3

Физические свойства четыреххлористого углерода и орто-ксилола ^ж

| № | Вещество | Т. кип., °С | n_D^{20} | d_4^{20} | M |
|----|-------------------------|-------------|------------|------------|-------|
| 1. | <chem>CCc1ccccc1</chem> | 76,54 | 1,4601 | 1,5940 | 153,8 |
| 2. | <chem>Cc1ccccc1C</chem> | 144,41 | 1,5054 | 0,8802 | 106,2 |



^ж Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л., 1984. С. 74, 252.

2.2. Расчет молекулярной рефракции

Используя полученные экспериментально значения n_D^{20} и литературные данные для плотности (табл. 3) четыреххлористого углерода и орто-ксилола, рассчитывают для первой и третьей фракций MR_D , найденную по формуле Лоренца-Лорентца:

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Затем находят MR_D , вычисленную для четыреххлористого углерода и орто-ксилола по сумме атомных рефракций (см. с. 53, табл. 2).

Сравнивают MR_D , найденную для первой фракции и вычисленную для четыреххлористого углерода, а также MR_D , найденную для третьей фракции и вычисленную для орто-ксилола.

* * *

При оформлении работы необходимо привести рисунок-схему установки для перегонки, и сделать вывод на основании полученных значений n_D^{20} и MR_D о чистоте выделенных веществ и эффективности использованного Вами метода для разделения указанной смеси.

3. Очистка ацетанилида перекристаллизацией

из воды

В коническую колбу объемом 100 мл вносят 1 г ацетанилида, приливают 30 мл воды и нагревают на песчаной бане до кипения: ацетанилид растворяется, а часть его из-за недостатка воды плавится, образуя на дне колбы маслянистые капли. Перемешивая всё время смесь и слегка кипятя ее, прибавляют постепенно небольшие порции горячей воды (из мерного цилиндра) до тех пор, пока все твердое вещество не растворится.

Если получится окрашенный раствор, то несколько охлаждают его (до 50-60°), прибавляют около 0,1 г растёртого в порошок активированного угля и кипятят 3-5 мин для удаления окрашенных примесей. Кипящий раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр, пользуясь воронкой, нагретой предварительно в воронке для горячего фильтрования. Фильтрат собирают в коническую колбу. Колбу с горячим фильтратом охлаждают холодной водой или льдом. После охлаждения в течение 30 мин выделение кристаллов заканчивается.

Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера. Затем фильтр с веществом переносят на сложенный вдвое лист фильтровальной бумаги. Вещество высушивают, отжимая его сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем на воздухе.

Для решения вопроса о чистоте вещества определяют его температуру плавления.

Температуру плавления определяют в запаянном с одного конца капилляре длиной 40-50 мм и диаметром ~ 1 мм.

Хорошо высушенные и измельченные в ступке кристаллы забирают открытым концом капилляра. Затем, перевернув капилляр открытым концом вверх, осторожным постукиванием по столу перемещают вещество в запаянный конец. Для уплотнения порошка капилляр бросают несколько раз через вертикально поставленную на твердую поверхность стеклянную трубку высотой 80-90 см. Высота плотного слоя на дне капилляра должна быть 2-3 мм. Капилляр прикрепляют к термометру таким образом, чтобы вещество находилось на уровне середины ртутного шарика термометра, и вместе с термометром помещают в прибор для определения температуры плавления.

Прибор нагревают на песчаной бане пламенем горелки сначала довольно быстро, а за 10-20°С до ожидаемой температуры устанавливают такую скорость нагревания, чтобы температура повышалась примерно на 1-2° в мин. Замечают интервал температуры с момента появления жидкой фазы до полного исчезновения твердой фазы.

Температура плавления чистого ацетанилида 114°С.

При оформлении работы следует сделать рисунок - схему установки для определения температуры плавления.

4. Разделение смеси орто-, мета-, пара-нитроанилинов и азобензола в тонком незакрепленном слое оксида алюминия

Перед выполнением работы следует получить у лаборанта или преподавателя смесь веществ, содержащую 2-3 компонента, и набор 4 чистых соединений - свидетелей, которые могут входить в исследуемую смесь: *О*-нитроанилин, *М*-нитроанилин, *П*-нитроанилин, азобензол.

Помещают чистую матовую стеклянную пластинку размером 13 x 18 см в специальный станок (рис. 20), насыпают на нее слой оксида алюминия для хроматографии II степени активности, просеивая его через капроновый чулок, сложенный в три слоя. Разравнивают оксид алюминия металлическим валиком, который медленно передвигают по пластинке не перекачивая. Толщина слоя регулируется валиком, на концах которого имеются утолщения 0,5 - 1 мм. Края пластинки на 5-7 мм должны быть свободны от адсорбента. На расстоянии 1,5 - 2 см от нижнего края пластинки наносят пробы стандартных веществ и исследуемой смеси, растворенных в этаноле (0,1 - 0,5%-ные растворы). Точки нанесения должны находиться строго на одной прямой на расстоянии 1,5-2 см друг от друга. Каждое из веществ следует наносить своим капилляром, лишь слегка касаясь при этом слоя адсорбента, чтобы не нарушить его. Для этого капилляр опускают в адсорбент перпендикулярно пластинке. Диаметр пятен при нанесении не должен быть больше 0,5 - 0,7 см. Пластинку оставляют на несколько минут на воздухе для испарения растворителя и затем помещают в хроматографическую камеру (рис. 21), в которую предварительно

наливают 18-20 мл смеси - хлороформ-петролейный эфир (1:1). Пластина устанавливается наклонно на специальной стеклянной подставке.

Когда фронт растворителя поднимается на расстояние 1-1,5 см от верхнего края, пластинку вынимают и отмечают линию фронта растворителя. Для этого слегка постукивают по только что вынутой пластине, в результате часть оксида алюминия, не смоченная растворителем, осыпается. Пластинку оставляют на воздухе для высушивания. Если пятна хорошо видны, отмечают карандашом пятна, линию финиша и следы нанесенных проб на стартовой линии. Если пятна видны плохо, пластинку помещают в эксикатор с парами воды на 10-15 мин для проявления. Затем хроматограмму снимают на пергаментную бумагу. Находят значения R_f для компонентов исследуемой смеси и свидетеля по формуле:

$$R_f = \frac{x}{y},$$

где x - расстояние от линии старта до центра пятна, мм;
 y - расстояние от линии старта до линии фронта, мм.

Путем сравнения значений R_f определяют какие вещества входят в исследуемую смесь.

Рисунок, имеющий соответствующие подписи, вклеивается в лабораторный журнал студента.

ПРОГРАММА ОТЧЕТА

по теме "МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ВАЖНЕЙШИХ КОНСТАНТ. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ"

Высушивание жидких органических соединений или органических соединений в органических растворителях. Высушивание твердых веществ. Проверка термометров.

Простая перегонка при атмосферном давлении. Схема установки. Холодильники. Кипятильники. Перегонка смесей жидкостей, смешивающихся во всех отношениях. Разделение смеси двух летучих жидкостей путем фракционной (дробной) перегонки. Фракционная перегонка с дефлегматорами, перегонка на колонках. Перегонка смесей двух жидкостей с максимумом и минимумом темпера-

туры кипения. Разделение азетропных смесей. Перегонка в вакууме. Перегонка с водяным паром.

Перекристаллизация. Выбор растворителя. Общие правила кристаллизации органических веществ. Возгонка.

Экстракция. Экстрагирование из водных растворов, из смесей твердых веществ.

Хроматография. Основные виды хроматографии: адсорбционная, распределительная, ионообменная. Хроматографические методы. Тонкослойная хроматография на закрепленном и незакрепленном слое сорбента. Колоночная хроматография. Газожидкостная хроматография.

Важнейшие константы органических веществ: температура плавления, температура кипения, определение температур кипения по Сиволобову, плотность, показатель преломления, молекулярная рефракция и их определение.

Качественный элементный анализ органических соединений. Открытие C, H, S, N , галогенов. Проба Геймштейна.

Общие правила работы в лаборатории органического синтеза. Правила работы с легко воспламеняющимися взрывоопасными веществами. Работа с ядовитыми веществами. Работа с бромом. Работа с натрием. Работа с концентрированными кислотами и щелочами. Меры предосторожности при работе с вакуумными приборами (вакуум-эксикаторы, установки для перегонки в вакууме, колбы Бунзена).

Противопожарные средства и их использование. Тушение горячей одежды.

Первая помощь при ожогах, отравлениях и других несчастных случаях.

ЛИТЕРАТУРА
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. Изд-во Моск.ун-та, 1961. Вып. I и П. 419 с.
2. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М., 1974. 375 с.
3. Берлин А.Е. Техника лабораторных работ в органической химии. М., 1973. 372 с.
4. Лабораторные работы по органической химии / Под ред. О.Ф.Гинзбурга и А.А.Петрова. М., 1982. 269 с.
5. Органикум, I. 2-е изд. М., 1979. 453 с.

О Г Л А В Л Е Н И Е

| | С |
|--|----|
| I. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ | 3 |
| 1. Общие правила работы..... | 3 |
| 2. Работа с легковоспламеняющимися, взрывоопасными и ядовитыми веществами..... | 5 |
| 3. Тушение местного пожара и горящей одежды..... | 7 |
| 4. Первая помощь при несчастных случаях..... | 8 |
| II. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ..... | 9 |
| 1. Высушивание органических соединений..... | 9 |
| 1.1. Высушивание жидкостей..... | 9 |
| 1.2. Высушивание твердых веществ..... | 11 |
| 2. Проверка термометра..... | 12 |
| 3. Перегонка..... | 14 |
| 3.1. Простая перегонка при атмосферном давлении.. | 18 |
| 3.2. Фракционная (дробная) перегонка..... | 21 |
| 3.3. Фракционная перегонка на колонках (ректификация)..... | 23 |
| 3.4. Перегонка в вакууме..... | 25 |
| 3.5. Перегонка с водяным паром..... | 27 |
| 3.6. Разделение азеотропных смесей..... | 29 |
| 4. Перекристаллизация..... | 30 |
| 4.1. Выбор растворителя..... | 30 |
| 4.2. Проведение перекристаллизации..... | 31 |
| 5. Возгонка..... | 33 |
| 6. Экстракция..... | 34 |
| 7. Хроматография..... | 38 |
| 7.1. Адсорбционная хроматография..... | 39 |
| 7.2. Распределительная хроматография..... | 40 |
| 7.3. Ионообменная хроматография..... | 40 |
| 7.4. Хроматографические методы..... | 41 |
| 7.4.1. Тонкослойная хроматография..... | 41 |
| 7.4.2. Колоночная хроматография..... | 43 |
| 7.4.3. Газожидкостная хроматография..... | 45 |

| | |
|---|----|
| III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЖНЕЙШИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ..... | 46 |
| 1. Температура плавления..... | 47 |
| 2. Температура кипения..... | 49 |
| 3. Относительная плотность..... | 50 |
| 4. Показатель преломления..... | 52 |
| 5. Молекулярная рефракция..... | 52 |
| IV. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ..... | 54 |
| 1. Качественный элементный анализ органических соединений..... | 54 |
| 2. Разделение смеси четыреххлористый углерод - орто-ксилол перегонкой..... | 57 |
| 3. Очистка ацетанилида перекристаллизацией из воды..... | 60 |
| 4. Разделение смеси орто-, мета-, пара-нитроанилинов и азобензола в тонком незакрепленном слое оксида алюминия..... | 61 |
| ПРОГРАММА ОТЧЕТА по теме: "МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ВАЖНЕЙШИХ КОНСТАНТ. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ"..... | 62 |
| ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ..... | 64 |

Астахова Людмила Николаевна

РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Для студентов
вечернего отделения
химического факультета

Редактор Э.П. Кезиклина
Технический редактор Л.А. Мартыненко
Корректор Ю.М. Астахова

Н/К

Подписано к печати 1. VII. 88 г. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная
Бумага типографская № 3. Усл. печ. л. 3,95 (4,25).
Уч.-изд. л. 3,8. Тираж 600 экз. Заказ 369 Цена 10 коп.
Издательство Саратовского университета. 410601, Саратов,
Университетская, 42.
Типография СГУ. 410601, Саратов, Астраханская, 83.