

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Часть 2

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рекомендовано Ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальности 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 020100.62 Химия

Оренбург  
2013

УДК 547:544(075.8)

ББК 24.2я73

О64

Рецензенты

профессор, доктор технических наук Л.В. Межуева

доцент, кандидат биологических наук М.Ю. Гарицкая

Авторы: Е.А. Строганова, И.Н. Паршина, М.А. Киекпаев, П.А.

Пономарева

О64

Органическая химия : Практикум. Часть 2. Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений / Е. А. Строганова, И. Н. Паршина, М. А. Киекпаев, П. А. Пономарева; Оренбургский гос. ун-т. — Оренбург : ОГУ, 2013. — 126 с.

Практикум представляет собой руководство к практическим занятиям по органической химии. Во второй части практикума по органической химии изложены теоретический и прикладной аспекты основных методов и приемов по выделению, очистке и определению физических констант органических соединений. Предложены методики и порядок проведения лабораторной работы, предусмотренной рабочими программами для студентов по направлениям подготовки 020201.65 «Фундаментальная и прикладная химия», 020100.62 «Химия»

УДК 547:544(075.8)

ББК 24.2я73

ISBN

© Строганова Е.А.,  
Паршина И.Н.,  
Киекпаев М. А.,  
Пономарева П. А., 2013

© ОГУ, 2013

## Содержание

Введение.....	5
1 Основные приемы и методы работы с органическими веществами.....	7
1.1 Измельчение и перемешивание.....	7
1.1.1 Измельчение.....	7
1.1.2 Перемешивание.....	8
1.2 Нагревание и охлаждение.....	10
1.2.1 Нагревание.....	10
1.2.2 Охлаждение.....	12
1.3 Высушивание.....	13
1.3.1 Высушивание газов.....	15
1.3.2 Высушивание жидкостей.....	15
1.3.3 Высушивание твердых веществ.....	16
1.4 Концентрирование растворов.....	17
2 Лабораторная работа. Методы выделения и очистки органических веществ...	19
2.1 Фильтрование и центрифугирование.....	19
2.1.1 Фильтрование.....	19
2.1.2 Центрифугирование.....	22
2.2 Экстракция.....	23
2.2.1 Экстракция в системе «твердое вещество – жидкость».....	23
2.2.2 Экстракция в системе «жидкость – жидкость».....	25
2.3 Хроматографические методы очистки органических веществ.....	32
2.3.1 Колоночная хроматография.....	33
2.3.2 Тонкослойная хроматография (ТСХ).....	37
2.3.3 Хроматография на бумаге (БХ).....	39
2.3.4 Газовая хроматография.....	41
2.4 Кристаллизация.....	48
2.5 Возгонка.....	54

2.6 Перегонка.....	59
2.6.1 Простая перегонка.....	59
2.6.2 Фракционная перегонка.....	66
2.6.3 Перегонка в вакууме.....	75
2.6.4 Перегонка с водяным паром.....	83
2.7 Химические методы очистки основных органических растворителей.....	87
3 Физические методы определения чистоты органического вещества.....	103
3.1 Калибрование посуды.....	103
3.2 Калибрование термометров.....	104
3.3 Определение температуры плавления.....	106
3.4 Определение температуры кипения.....	109
3.5 Определение плотности.....	111
3.6 Определение показателя преломления.....	113
3.7 Определение удельного вращения.....	116
Список использованных источников.....	120
Приложение А Организация лабораторных работ.....	122
Приложение Б Физические константы органических растворителей.....	123

## Введение

Выделение индивидуальных веществ из смеси, очистка и идентификация выделенных компонентов являются основополагающими операциями при работе с органическими веществами как синтетического, так и природного происхождения. Для успешного выполнения выше обозначенных мероприятий необходимо уметь правильно выбрать оптимальные методы выделения и очистки с учетом особенностей строения и химических свойств соединения, а также владеть навыками выполнения элементарных операций по определению физических констант (температур кипения, плавления, показателя преломления, плотности, хроматографической константы  $R_f$  и др.) и сравнению их с литературными данными.

Настоящая часть практикума по органической химии «Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений» посвящена рассмотрению теоретических основ и отработке основных операций техники эксперимента по выделению, очистке и определению физических констант органических соединений. В разделе 1 рассмотрены основные приемы и методы работы с органическими веществами (измельчение, перемешивание, нагревание, охлаждение, высушивание, концентрирование). Раздел 2 — лабораторная работа по методам выделения и очистки органических соединений (фильтрования, центрифугирования, экстракции, хроматографии, кристаллизации, возгонки, перегонки) с теоретическим освещением основ каждого из них и методическим описанием предлагаемых опытов. В этом же разделе приведены химические методы очистки наиболее распространенных органических растворителей с описанием методик и рекомендациями по безопасности работы с ними. В разделе 3 описаны методы определения некоторых наиболее важных физических констант химических соединений, по значениям которых можно установить чистоту получаемого вещества путем сравнения с литературными данными, частично приведенными в таблицах приложения Б.

Спектральные методы идентификации органических соединений, не вошедшие во вторую часть практикума, рассмотрены в третьей.

Необходимым условием успешного выполнения лабораторного практикума и избегания аварийных ситуаций или несчастных случаев является внимательное изучение методики проведения опыта, планирование этапов работы, соблюдение правил техники безопасности. Приступать к выполнению работы студент может **только после беседы с преподавателем** (допуск к лабораторной работе), в ходе которой следует описать основные этапы эксперимента с указанием мер предосторожности, уметь нарисовать схему установки, а также ответить на ряд теоретических контрольных вопросов по теме выполняемой работы. Перед занятием необходимо оформить лабораторный журнал в соответствии с требованиями, приведенными в приложении А.

# 1 Основные приемы и методы работы с органическими веществами

## 1.1 Измельчение и перемешивание

### 1.1.1 Измельчение

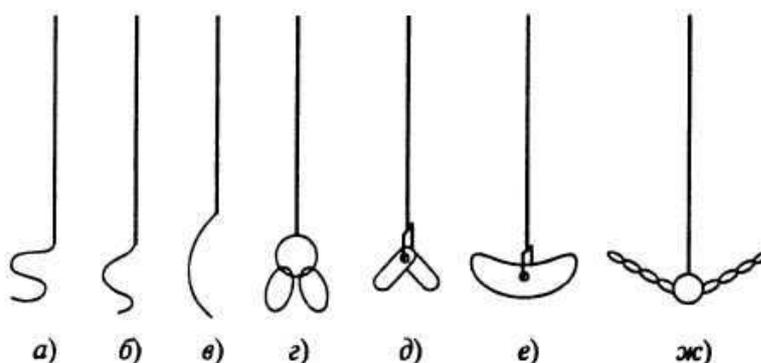
Необходимым этапом в осуществлении различных лабораторных операций часто является измельчение твердых материалов. Например, при проведении гетерогенных процессов за счет измельчения достигается увеличение поверхности твердой фазы, что приводит к возрастанию скорости реакции; измельченное вещество быстрее растворяется; измельченный материал эффективнее экстрагируется и т. д. Измельчение происходит путем дробления, размалывания или растирания. Выбор способа измельчения зависит от механических и химических свойств материала.

Небольшие количества веществ обычно измельчают в *ступках*. Ступки бывают металлические (медные или латунные), фарфоровые и агатовые. В металлических ступках можно проводить дробление и растирание; фарфоровые и агатовые ступки предназначены только для растирания. Растирание лучше производить небольшими порциями, заполняя ступку на одну треть объема.

Для измельчения больших количеств веществ служит *шаровая мельница*. В ней за один прием можно измельчить до 1 кг сухого вещества. Шаровая мельница представляет собой толстостенный фарфоровый цилиндрический сосуд, заполняемый примерно на одну треть веществом и таким же объемом фарфоровых шаров. Плотную закрытую мельницу вращают на специальном устройстве. Измельченное вещество просеивают через сита для отделения частиц нужной величины. Более крупные частицы подвергают повторному измельчению.

### 1.1.2 Перемешивание

К числу общеупотребительных приемов лабораторной техники относится перемешивание, которое используется при проведении реакции, как в гетерогенной, так и гомогенной средах. Перемешивание осуществляется с помощью мешалок различных форм (рисунок 1.1) [1].

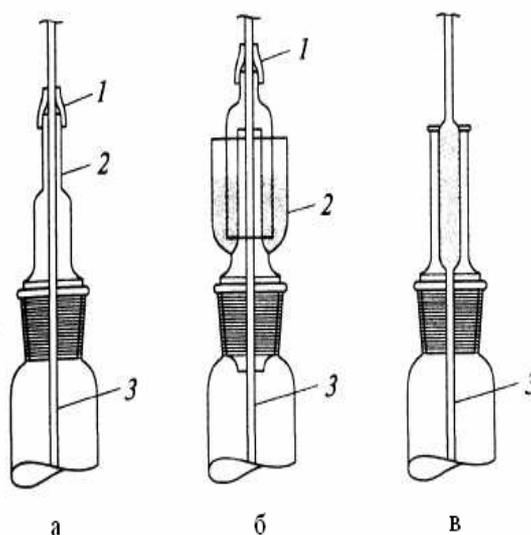


*a, б, в* – мешалки стеклянные (различной формы); *г* – мешалки с двумя кольцами; *д* – мешалки лопастные; *е* – мешалка якорная; *ж* – мешалка проволочная (Хершберга).

Рисунок 1.1 — Мешалки

Для перемешивания в открытых сосудах пользуются мешалками, согнутыми из стеклянной палочки. Они удобны тем, что им можно придать требуемую форму в соответствии с формой и размером сосуда. Для перемешивания в узкогорлых сосудах используют мешалки с двумя кольцами, лопастные, якорные или проволочные. При выполнении работ по синтезу органических соединений бывает необходимо исключить утечку из реакционного сосуда паров растворителя или, наоборот, проникновение в реакционную среду воздуха и паров воды. В этих случаях мешалку герметизируют с помощью затворов различной конструкции (рисунок 1.2). В качестве обычного затвора (рисунок 1.2, а) используют кусок резинового шланга, надетого на направляющую трубку. Для облегчения вращения

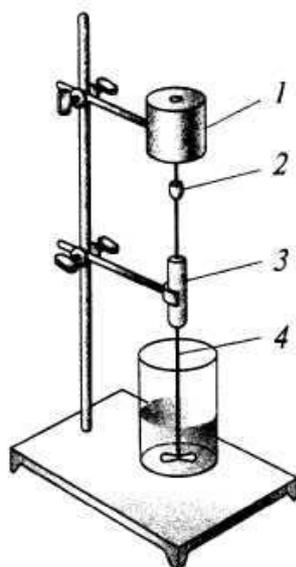
мешалки шланг смазывают глицерином или силиконовой жидкостью. Более эффективная герметизация обеспечивается с помощью ртутного затвора (рисунок 1.2, б). Запирающей жидкостью в нем служит ртуть (отсюда и его название), глицерин или вазелиновое масло. В последнее время все чаще используются затворы с цилиндрическим шлифом (рисунок 1.2, в).



*а* – обычный затвор (*1* – резиновый шланг, *2* – направляющая трубка, *3* – мешалка); *б* – ртутный затвор (*1* – резиновый шланг, *2* – запирающая жидкость, *3* – мешалка); *в* – затвор с цилиндрическим шлифом.

Рисунок 1.2 — Затворы для мешалок

Вращение мешалки обеспечивается электромотором, вал которого соединяется со стержнем мешалки коротким отрезком вакуумного шланга (рисунок 1.3). Скорость вращения регулируют лабораторным автотрансформатором. Для равномерной и бесшумной работы мешалки положение ее оси центрируют. Если перемешивание осуществляется в открытом сосуде, мешалку фиксируют, пропуская ее стержень через отрезок стеклянной или металлической трубки, закрепленной в лапке штатива и имеющей несколько больший диаметр по сравнению со стержнем мешалки. Для этой же цели можно использовать резиновую пробку с отверстием по центру. При использовании затвора дополнительная фиксация мешалки не требуется.



1 – мотор; 2 – резиновый шланг, соединяющий вал мотора с мешалкой;  
3 – трубка, фиксирующая положение мешалки; 4 – мешалка.

Рисунок 1.3 — Прибор для перемешивания

При работе с легко воспламеняемыми веществами (ЛВЖ) или взрывоопасными газами во избежание их контакта с искрящим электромотором последний соединяют с мешалкой с помощью достаточно длинного гибкого вала.

Широкое применение получили *магнитные мешалки*. С их помощью осуществляют перемешивание в герметически закрытых сосудах. В ряде случаев используется встряхивание, осуществляемое с помощью специальных аппаратов, где сосуд с жидкостью помещается на платформу, совершающую ритмичные перемещения в горизонтальной плоскости.

## 1.2 Нагревание и охлаждение

### 1.2.1 Нагревание

Достижение необходимой температуры реакционной смеси осуществляют с помощью различных нагревательных приборов. Применяют как правило термостаты

и бани.

Термостаты предназначены для постоянного поддержания строго определенной температуры. Термостаты бывают воздушные и жидкостные.

Бани с соответствующими теплоносителями используют для равномерного нагревания в определенном интервале температур.

*Водяная баня* применяется в тех случаях, когда достаточен нагрев не выше 100 °С. Используя в качестве теплоносителя растворы солей (хлориды калия и кальция, иодид калия и др.), можно повысить температуру нагрева бани. Увеличение концентрации соли ведет к повышению температуры кипения раствора. Водяная баня представляет собой металлическую кастрюлю, снабженную водомерной трубкой с воронкой для контроля за уровнем жидкости в бане и доливания ее по мере испарения. Сверху баня закрывается рядом съемных концентрических колец разного диаметра. С их помощью регулируют размер отверстия, в которое помещают нагреваемый сосуд. Опускаемые в баню колбы не должны касаться ее стенок или дна. Пробирки помещают в баню в специальных круглых штативах.

*Масляная баня* заполняется более высококипящим, чем вода, теплоносителем (минеральным маслом, глицерином, силиконовой жидкостью), что позволяет проводить нагревание в интервале температур от 100 до 300 °С (в зависимости от вида теплоносителя). Контроль температуры бани осуществляют с помощью термометра, укрепленного так, чтобы ртутный шарик находился на одном уровне с дном колбы. У масляной бани «водомерная» трубка отсутствует. При работе необходимо следить, чтобы в масляную баню не попала вода, иначе может произойти вспенивание и разбрызгивание горячего масла.

*Песчаная баня* позволяет получать более сильный нагрев по сравнению с другими видами бань. Песчаная баня представляет собой кастрюлю без ручки и крышки, заполненную наполовину чистым прокаленным песком.

## 1.2.2 Охлаждение

Для снижения скорости реакции, инициирования кристаллизации, а также при работе с термически нестойкими соединениями широко используется охлаждение. Простейший способ состоит в том, что сосуд с охлаждаемым веществом помещают в баню с холодной водой или льдом. Для быстрого охлаждения небольших сосудов и пробирок их помещают под струю водопроводной воды. Для достижения температур ниже 0 °С используют охлаждающие смеси, состоящие из льда и неорганических солей (таблица 1.1).

Глубокое охлаждение (от минус 70 °С до минус 80 °С) достигается с помощью твердого диоксида углерода (сухого льда). Охлаждаемую смесь помещают в баню с ацетоном или спиртом, куда прибавляют кусочки сухого льда до достижения нужной температуры. Для получения очень низкой температуры (до минус 180 °С) охлаждение производят сжиженными газами (жидким воздухом или азотом). В последних двух случаях используют вместо бани сосуды Дьюара, т.е. сосуды с двойными стенками, из внутреннего пространства которых откачан воздух. Известным примером сосуда Дьюара служит внутренний сосуд бытового термоса.

Таблица 1.1 – Нижние границы температур охлаждения смесями на основе льда с солями

Соль	Масса соли, г/100 г льда	Температура, °С
KCl	30	-11
NH <sub>4</sub> Cl	25	-15
NaCl	33	-21
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	124	-40
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	143	-55

### 1.3 Высушивание

Под высушиванием обычно понимают удаление воды, хотя в более широком смысле это и удаление остатков органических растворителей из твердых веществ. Высушиванию подвергают газы, жидкости и твердые вещества. Высушивание можно осуществлять с помощью физических или химических способов.

*Физическими способами* высушивают путем пропускания через высушиваемое вещество сухого газа (воздуха), нагревания или выдерживания его в вакууме, охлаждения (вымораживания), дробной перегонки, азеотропной перегонки и т. д.

*Химические высушивающие средства* можно подразделить на вещества, образующие с водой гидраты (например, серная кислота, хлорид кальция, сульфаты меди, кальция, магния, натрия), и вещества, реагирующие с водой с образованием других соединений (например, оксид фосфора (V), оксид кальция, металлический натрий, магний, гидрид кальция и др.).

При выборе высушивающих средств необходимо руководствоваться правилом, что осушитель не должен реагировать с осушаемым веществом. Так, применение концентрированной серной кислоты ограничено из-за ее взаимодействия со многими органическими веществами (аминами, спиртами и др.), щелочи нельзя использовать для высушивания веществ кислотного характера. Один из наиболее распространенных осушителей - безводный хлорид кальция - способен образовывать комплексные соединения с такими веществами, как спирты, амины, аминокислоты, амиды. Осушитель для веществ неизвестного строения следует выбирать с большой осторожностью. Наиболее часто используемые осушители и классы органических соединений, для которых они применимы, представлены в таблице 1.2.

При использовании осушителей, образующих с водой гидраты, нужно учитывать, что гидраты некоторых солей сравнительно слабо удерживают кристаллизационную воду. В этом случае очень важно знать, при какой температуре происходит высушивание.

Таблица 1.2 – Осушители, рекомендуемые для различных классов органических веществ

Классы органических соединений	Рекомендуемые осушители
Предельные, непредельные и ароматические углеводороды, циклоалканы, простые эфиры	Хлористый кальций, серноокислый натрий, серноокислый магний, металлический натрий
Галогенпроизводные углеводородов	Хлористый кальций, серноокислый натрий, серноокислый магний, пятиокись фосфора
Спирты	Углекислый калий, серноокислый натрий, серноокислый магний, окись кальция, сульфат меди
Альдегиды, кетоны	Серноокислый натрий, серноокислый магний
Амины и другие органические основания	Едкое кали и едкий натр, окись кальция, углекислый кальций
Карбоновые кислоты	Серноокислый натрий, серноокислый магний
Сложные эфиры	Серноокислый натрий, серноокислый магний

Осушители, химически реагирующие с водой, как правило, более эффективны, потому что такое взаимодействие обычно представляет собой необратимую реакцию. Поэтому для наиболее полного обезвоживания, так называемого *абсолютирования*, органических растворителей применяют осушители именно этой группы. Так, продажный спирт-ректификат содержит 95,6 % этанола и 4,4 % воды. Кипячением со свежепрокаленным оксидом кальция можно получить абсолютный спирт (99,5 % этанола). Для получения совершенно безводного этанола (99,95 %) абсолютный спирт подвергают воздействию металлического магния или натрия.

### 1.3.1 Высушивание газов

Газы сушат путем пропускания их либо через слой водопоглощающей жидкости (обычно через концентрированную серную кислоту), налитой в промывную склянку, либо через слой гранулированного осушителя, помещенного в специальную колонку или U-образную трубку. Наиболее эффективными осушителями адсорбционного типа являются оксид алюминия и оксид кремния (силикагель). Преимущество адсорбентов состоит в том, что они химически нейтральны, не расплываются при насыщении водой, легко регенерируются при нагревании.

В последние годы стали применяться молекулярные сита — гранулированные адсорбенты на основе алюмосиликатов, имеющие пористую поверхность с четко фиксированным размером пор. Они способны поглощать молекулы строго определенного размера. Молекулы, имеющие больший размер, чем размер пор используемого молекулярного сита, не сорбируются. Для удаления воды применяются молекулярные сита с размером пор 0,4 нм.

Сильное охлаждение является эффективным способом высушивания воздуха и газов. При пропускании тока газа через ловушку, охлаждаемую смесью ацетона с сухим льдом или жидким азотом, происходит вымораживание воды, которая осаждается на поверхности ловушки.

### 1.3.2 Высушивание жидкостей

Жидкость сушат с помощью непосредственного контакта с тем или иным осушителем. Например, твердый осушитель помещают в колбу, в которой находится высушиваемая органическая жидкость, или же высушиваемую жидкость пропускают через слой осушителя, помещенный в колонку. Следует учитывать, что применение слишком большого количества осушителя может привести к потере вещества в результате его сорбции. Жидкости можно сушить также путем дробной

или азеотропной отгонки воды.

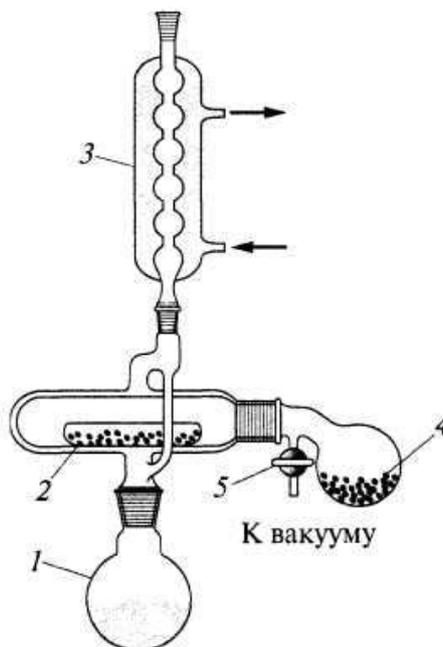
Из некоторых жидкостей, затвердевающих при плюсовых температурах (уксусная кислота, диоксан, диметилсульфоксид), воду можно удалить методом вымораживания. Например, уксусную кислоту, содержащую воду, охлаждают до 0 °С. Уксусная кислота, температура плавления которой 16,6 °С, затвердевает, а незастывшую воду отделяют декантацией. В результате получают так называемую ледяную уксусную кислоту. Недостаток метода вымораживания состоит в том, что не удается достичь полного обезвоживания.

### 1.3.3 Высушивание твердых веществ

Высушиваемое вещество помещают тонким слоем на лист чистой фильтровальной бумаги и оставляют при комнатной температуре. Высушивание ускоряется, если его проводят при нагревании, например в сушильном шкафу. Эффективность высушивания повышается при уменьшении давления. Поэтому в вакуумном сушильном шкафу сушка происходит гораздо интенсивнее. Особенно она целесообразна при высушивании термически нестабильных соединений. Относительно небольшие количества твердых веществ сушат в обычных или вакуумных эксикаторах, которые представляют собой толстостенные сосуды с притертой шлифованной крышкой. Шлифованные поверхности крышки и самого эксикатора должны быть смазаны. Осушитель находится в нижней части эксикатора, а высушиваемые вещества в бюксах или чашках Петри размещают на фарфоровой перегородке.

Вакуумный эксикатор отличается от обычного тем, что в его крышке есть кран для подключения к вакууму. Эксикаторы применяют только для работы при комнатной температуре, их нельзя нагревать. Эксикатор при вакуумировании оборачивают полотенцем или помещают под специальный колпак из частой металлической сетки. Небольшие количества веществ удобно высушивать в приборе, называемом *пистолетом Фишера* (рисунок 1.4). Вещество в лодочке

помещают в трубку, обогреваемую парами кипящей в колбе жидкости. В ретортообразную часть пистолета помещают осушитель, например оксид фосфора (V). Систему при необходимости вакуумируют. Применяя для обогрева различные по температуре кипения жидкости, можно провести процесс высушивания при оптимальной температуре.



1 – колба с жидкостью; 2 – лодочка с высушиваемым веществом;  
3 – обратный холодильник; 4 – осушитель; 5 – кран.

Рисунок 1.4 — Сушильный пистолет Фишера

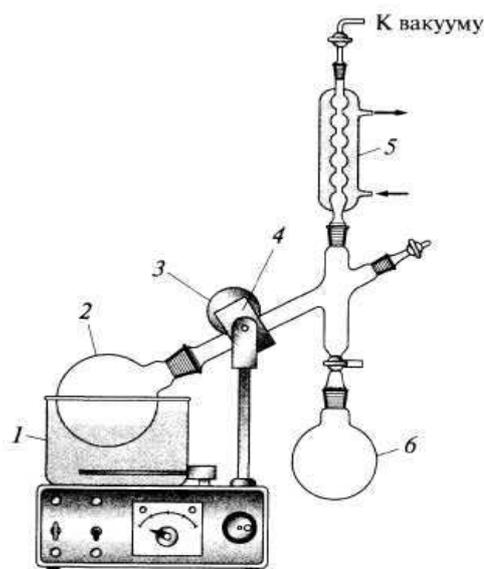
## 1.4 Концентрирование растворов

В лабораторной практике термины «упаривание» и «концентрирование» часто употребляют как синонимы. Правильнее же понимать под упариванием полное удаление растворителя из раствора, а под концентрированием — уменьшение объема раствора в несколько раз без полного удаления растворителя.

Один из самых простых способов упаривания заключается в том, что раствор вещества наливают в фарфоровую чашку и нагревают на песчаной бане. При упаривании не следует нагревать раствор до кипения, иначе будет происходить

разбрызгивание. Такой способ применим только для термически устойчивых веществ. Упаривание в открытых сосудах применимо только для водных растворов.

Растворитель можно удалить с помощью простой или вакуумной перегонки. Наиболее эффективным прибором для упаривания и концентрирования является роторный испаритель (рисунок 1.5).



1 — водяная баня с терморегулятором; 2 — вращающаяся колба с раствором; 3 — электромотор; 4 — привод; 5 — холодильник; 6 — приемник.

Рисунок 1.5 — Роторный испаритель

В нем осуществляется упаривание жидкости в вакууме. Роторный испаритель через предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом. Необходимо строго соблюдать последовательность операций при включении и выключении прибора. Сначала пускают воду в холодильник и включают водоструйный насос. Затем присоединяют к прибору испарительную колбу. Кран, соединяющий прибор с атмосферой, закрывают и включают мотор, вращающий испарительную колбу. Скорость вращения меняют с помощью регулятора. Колбу погружают в терморегулируемую водяную баню. При вращении колбы на ее стенках образуется тонкая пленка жидкости, что обеспечивает эффективное испарение. Пары жидкости конденсируются в холодильнике и поступают в колбу-

приемник. Выключают роторный испаритель в обратном порядке.

## **2 Лабораторная работа. Методы выделения и очистки органических веществ**

Полученные при синтезе вещества, как правило, содержат некоторое количество примесей (исходные вещества, не вступившие в реакцию, побочные продукты, растворители и др.). Чтобы избавиться от них, применяют различные методы очистки и выделения органических соединений. Эти методы разнообразны и зависят, в основном, от агрегатного состояния соединения.

Среди методов выделения и очистки органических соединений наиболее широко распространены фильтрование, центрифугирование, кристаллизация, перегонка, возгонка, хроматография.

### **2.1 Фильтрование и центрифугирование**

#### **2.1.1 Фильтрование**

Эти методы используются, когда основное вещество находится в твердой фазе, а примеси – в жидкой или наоборот. Фильтрование — это пропускание жидкости с осадком через фильтрующий материал. Существуют различные фильтрующие материалы и различные способы фильтрования. Наиболее распространенным фильтрующим материалом в лаборатории является фильтровальная бумага. Из нее изготавливают бумажные фильтры – простые и складчатые. Размер фильтра определяется массой осадка, а не объемом фильтруемой жидкости. Отфильтрованный осадок должен занимать не более половины объема фильтра. Перед началом работы фильтр смачивают тем растворителем, который предстоит фильтровать. Во время фильтрования уровень жидкости должен быть немного ниже

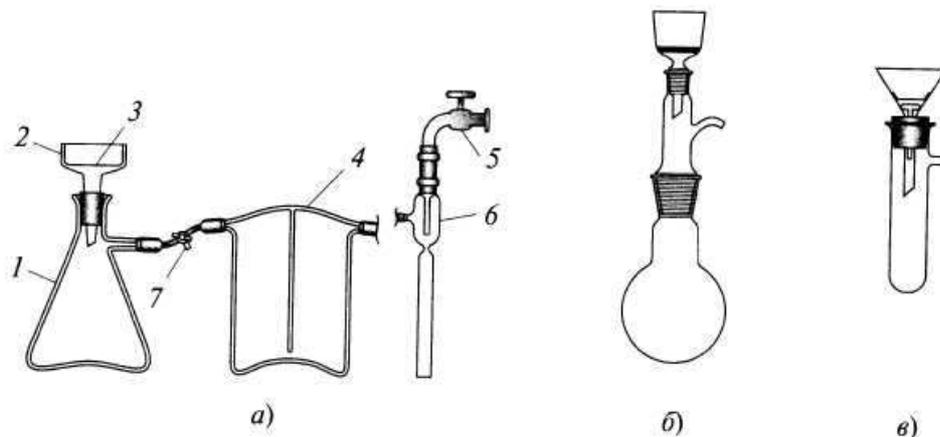
верхнего края бумажного фильтра.

Если в растворе содержатся сильные кислоты или другие агрессивные вещества, разрушающие бумагу, для фильтрования используют стеклянные тигли с пористым стеклянным дном или стеклянные воронки с впаянными в них пористыми стеклянными пластинками. Стеклянные фильтры в соответствии с размером пор имеют четыре номера (маркировка сделана на самом фильтре). Чем больше номер фильтра, тем меньше сечение пор и тем более мелкие осадки можно на нем фильтровать.

*Простое фильтрование* — это обычный способ фильтрования через бумажный фильтр с использованием стеклянной воронки. Воронку вставляют в кольцо, под нее ставят стакан или плоскодонную колбу для сбора отфильтрованной жидкости (фильтрата). Носик воронки должен быть немного опущен в приемник и касаться его стенки. Фильтруемую жидкость переносят на фильтр по стеклянной палочке.

*Фильтрование в вакууме* используют для ускорения и более полного отделения осадка от фильтрата. Обычный прибор для фильтрования в вакууме показан на рисунке 2.1, а. В плоскодонную толстостенную колбу Бунзена с помощью резиновой пробки вставлена фарфоровая воронка Бюхнера, имеющая плоскую дырчатую перегородку, на которую кладут бумажные фильтры. Колбу Бунзена подключают последовательно к предохранительной склянке (Вульфа) и вакуум-насосу (Камовского или водоструйному). Тогда при ослаблении напора в водопроводной сети или при отключении крана вода попадет в предохранительную склянку, а не в прибор. Первый фильтр вырезают с диаметром немного меньшим, чем у воронки, и кладут на дно воронки. Смачивают первый фильтр растворителем и создают вакуум. Далее вырезают бумажный фильтр по размеру или чуть больше дна воронки, выкладывают, снова смачивают растворителем (при работающем насосе) и постепенно вливают смесь. Если при фильтровании возникает свистящий звук, то это указывает на неплотно прилегающий или прорвавшийся фильтр. В этом случае фильтр заменяют. По отделении осадка от маточного раствора систему соединяют с атмосферой (снятием шланга с отвода колбы Бунзена или поворотом

крана предохранительной склянки), насос отключают, осадок смачивают минимальным количеством охлажденного растворителя, осторожно перемешивают и повторно фильтруют с вакуумом.



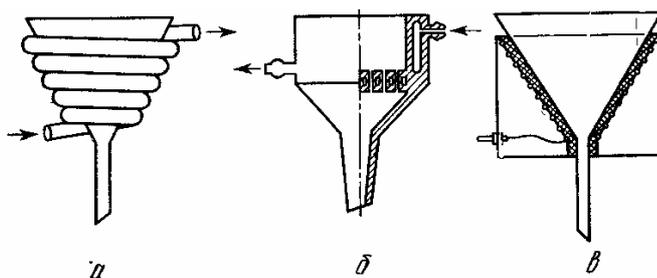
*a* — обычный прибор (*1* — колба Бунзена; *2* — воронка Бюхнера; *3* — бумажный фильтр; *4* — предохранительная склянка; *5* — водопроводный кран; *6* — водоструйный насос; *7* — трехходовой кран); *б* — прибор для фильтрования на шлифах; *в* — прибор для фильтрования на воронке с гвоздиком.

Рисунок 2.1 — Фильтрование в вакууме

Собранный на фильтре осадок отжимают стеклянной пробкой, пока из воронки не перестанет капать маточный раствор. После окончания фильтрования сначала отключают всю систему от вакуума и лишь после этого выключают водоструйный насос. Для фильтрования в вакууме небольших количеств веществ применяют прибор на шлифах со стеклянным фильтром (рисунок 2.1, б) или воронку со стеклянным гвоздиком (рисунок 2.1, в). На шляпку гвоздика кладут бумажный фильтр несколько большего диаметра, чем размер шляпки.

*Горячее фильтрование* используют для повышения скорости фильтрования. Горячие растворы фильтруются быстрее, чем холодные, так как нагретая жидкость имеет меньшую вязкость. Горячее фильтрование проводят в стеклянных воронках, обогреваемых снаружи (рисунок 2.2). Простейший способ, наиболее применимый для фильтрования водных растворов, состоит в использовании воронки с

укороченным хвостом, которую помещают в стакан без носика с диаметром несколько меньшим, чем верхний край воронки. На дно стакана наливают немного воды, а воронку закрывают часовым стеклом. Воду в стакане доводят до кипения. Когда пары воды нагреют воронку, часовое стекло снимают и в воронку наливают горячую фильтруемую смесь. В течение всего процесса фильтрования раствор в стакане поддерживают в состоянии слабого кипения [2].



*a* — воронка с обогревом горячей водой; *б* — воронка с обогревом водяным паром; *в* — воронка с электрообогревом.

Рисунок 2.2 — Воронки для горячего фильтрования

### 2.1.2 Центрифугирование

Этот метод применяют для отделения аморфных рыхлых осадков. Отделение проводят в специальном приборе – *центрифуге*, в которой используется принцип центробежных сил. Скорость и продолжительность центрифугирования зависят от характера отделяемого осадка и обычно подбираются экспериментально. Кристаллические осадки оседают быстро. Для осаждения же тонкой взвеси требуется значительно больше времени и выше скорость вращения. После центрифугирования надосадочную жидкость отделяют либо декантацией (если осадок плотный), либо с помощью пипетки (если осадок рыхлый). Для промывания осадка в пробирку наливают промывную жидкость, осадок взмучивают и центрифугирование повторяют.

## 2.2 Экстракция

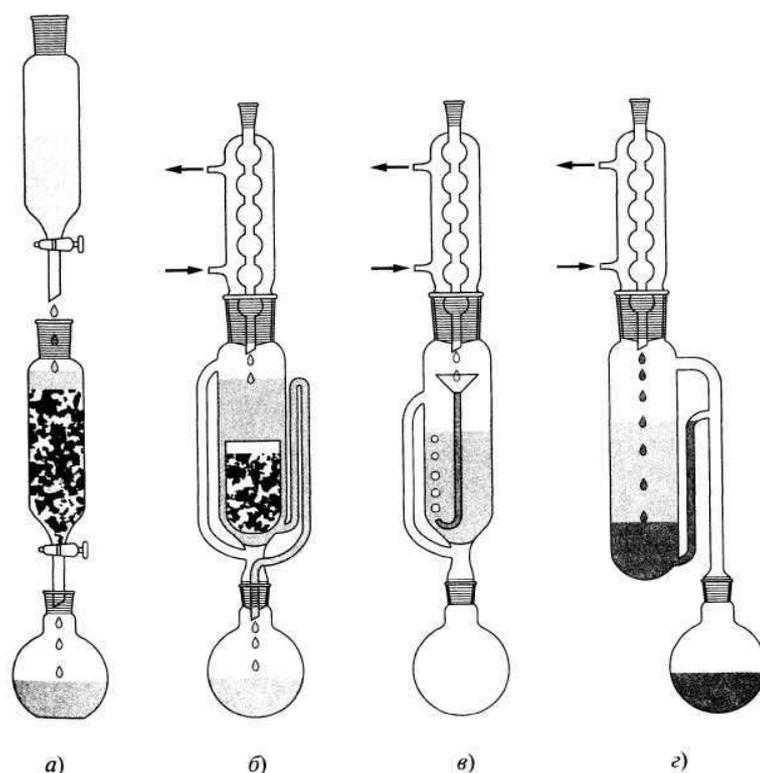
Экстракция применяется для очистки веществ или разделения смеси веществ. Экстракцией (или извлечением) называют процесс перевода вещества из одной жидкой или твердой фазы в другую жидкую фазу. Экстракция может осуществляться в двух режимах: периодическом и непрерывном.

### 2.2.1 Экстракция в системе «твердое вещество — жидкость»

Для извлечения из смеси твердых веществ только одного компонента необходимо так подобрать растворитель, чтобы в нем растворялся только данный компонент и не растворялись другие компоненты. Чем лучше измельчен образец, тем полнее извлекается из него требуемое вещество.

Периодическая экстракция из твердого образца называется *мацерацией*. Измельченное твердое вещество смешивают с подходящим растворителем, встряхивают или перемешивают в течение некоторого времени, которое подбирается экспериментально. Затем растворитель отделяют фильтрованием или декантацией. Для полноты извлечения операцию повторяют несколько раз небольшими порциями свежего растворителя.

Непрерывная экстракция (*перколяция*) проводится в перколяторах (рисунок 2.3, а). В нижнюю часть воронки перколятора помещают кусочек ваты и заполняют ее экстрагируемым твердым материалом. Подаваемый сверху растворитель просачивается через твердое вещество. Кран воронки открывают настолько, чтобы уровень жидкости в воронке оставался постоянным, а над слоем экстрагируемого материала все время находился слой растворителя.



*a* – перколятор; *б* – экстрактор Сокслета; *в* – перфоратор для экстракции из жидкости более легким растворителем; *г* – перфоратор для экстракции более тяжелым растворителем.

Рисунок 2.3 — Приборы для экстракции

Широкое применение для экстракции вещества из твердого образца получил экстрактор Сокслета (рисунок 2.3, б), позволяющий вести растворителем непрерывную экстракцию сравнительно небольшим количеством растворителя. Экстрагируемый материал помещают в бумажном патроне в экстрактор. В колбу наливают необходимое количество растворителя и нагревают его до кипения. Пары растворителя, поднимаясь по боковой трубке, конденсируются в обратном холодильнике, и растворитель стекает каплями на экстрагируемый материал. Когда экстрактор заполнится растворителем до уровня сгиба сливной трубки сифона, экстракт сбрасывается по сифону в перегонную колбу и процесс повторяется. Таким образом, экстрагируемый материал каждый раз обрабатывается порцией чистого растворителя, а экстрагируемое вещество скапливается в перегонной колбе. Этот метод применим, когда экстрагируемое вещество выдерживает длительное нагревание без разложения [3].

## 2.2.2 Экстракция в системе «жидкость—жидкость»

В системе из двух несмешивающихся жидкостей вещество распределяется между двумя жидкими фазами в соответствии с законом распределения *Нернста*:

$$C_A / C_B = K, \quad (1)$$

где  $C_A$  – концентрация вещества в фазе  $A$ ;

$C_B$  – концентрация вещества в фазе  $B$ .

В состоянии равновесия отношение концентраций  $C_A$  и  $C_B$  вещества, которое растворено в двух несмешивающихся фазах  $A$  (*экстрагент*) и  $B$  (*экстрагируемая жидкость*), при определённой температуре является постоянной величиной  $K$  (*коэффициентом распределения*). В приведённой форме закон Нернста применим только для небольших концентраций (идеальные условия) и в тех случаях, когда растворённое соединение имеет в обеих фазах одинаковую степень ассоциации.

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

Растворитель для экстракции вещества из жидкой фазы (экстрагент) должен растворять вещество лучше, чем жидкость, в которой оно растворено. Экстрагент также должен иметь невысокую температуру кипения, легко отгоняться при достаточно низкой температуре и значительно отличаться от раствора по плотности. Экстракцию веществ растительного и животного происхождения в основном проводят из водных растворов. Для этих случаев рекомендуются такие экстрагенты, как петролейный эфир, бензол, толуол, хлороформ, растворимость которых в воде менее 1 %. Часто применяемые в этих целях диэтиловый эфир, этилацетат, бутанол ограниченно растворимы в воде (от 7 % до 8 %).

С целью экстракции более полного выделения вещества из фазы, в которой оно содержится, экстракцию осуществляют *многokратно небольшими объёмами*

*экстрагента*. При этом оптимальным соотношением объемов в системе раствор – экстрагент является пять (шесть) к одному.

*Методика проведения периодической экстракции*. Периодическая экстракция проводится в толстостенной делительной воронке (рисунок 2.4).

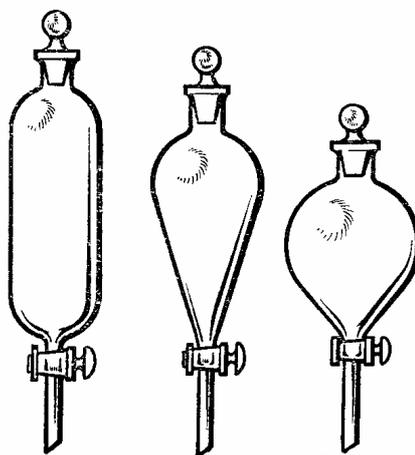


Рисунок 2.4 — Делительные воронки

Предварительно необходимо смазать кран специальной смазкой и убедиться в герметичности воронки с притертой пробкой (добавить небольшое количество экстрагента, закрыть воронку и перевернуть). Далее помещают раствор экстрагируемого вещества и добавляют к нему экстрагент в количестве примерно одной пятой объема образца. При этом делительная воронка должна быть заполнена не более чем на две трети объема. Воронку закрывают пробкой и, придерживая одной рукой пробку, другой — кран, содержимое осторожно встряхивают качающим движением, держа воронку в горизонтальном положении. Затем воронку переворачивают пробкой вниз и открывают кран для выравнивания давления (сравливают газ). После этого воронку опять встряхивают в горизонтальном положении. Эту операцию проводят несколько раз, пока воздушное пространство над жидкостью не будет насыщено парами растворителя (при этом при открывании крана не будет слышно характерного шипения). После последнего интенсивного встряхивания в течение 2 мин воронку закрепляют в штативе при помощи лапки и кольца, давая возможность наиболее полно разделиться двум фазам. После

расслоения жидкостей открывают пробку. Нижний слой, имеющий большую плотность, сливают через кран в колбу-приемник, а верхний слой – либо через верхнее отверстие, либо через кран в другой приемник. Если первым сливается водный слой, то отводную трубку лучше просушить фильтровальной бумагой. Экстракцию повторяют несколько раз (обычно 3—4) до тех пор, пока вещество не перестанет переходить в экстрагент. В этом можно убедиться, выпаривая каплю экстракта на часовом стекле (при выпаривании не должно оставаться на стекле остатка). В том случае, когда трудно определить, какой из слоев водный, каплю каждого слоя добавляют в пробирки с водой и определяют, в какой происходит смешивание. Экстрагирование окрашенных растворов проводят до тех пор, пока не прекратится окрашивание растворителя.

Некоторые растворители образуют стойкие эмульсии. Для разрушения образовавшейся эмульсии либо добавляют небольшие количества противовспенивающих веществ (например, низших спиртов), либо насыщают солями, либо фильтруют. После разделения фаз нижний слой выпускают через кран воронки, предварительно открыв пробку. Верхний слой сливают через горло воронки. Для более полного извлечения экстракцию повторяют несколько раз небольшими порциями свежего экстрагента. Если экстрагируемое вещество хорошо растворимо в экстрагируемой фазе (особенно в воде), то применяют *метод высаливания*. К раствору добавляют твердую соль, обладающую высокой растворимостью в растворителе (для водных растворов – хлорид натрия, сульфат натрия и аммония, карбонат калия и др.). Происходит изменение плотности раствора, уменьшается растворимость извлекаемого вещества, и экстракция облегчается.

**При работе с сильноокислыми, щелочными или раздражающими растворами при экстрагировании следует надевать защитные перчатки и очки! При работе с легколетучими растворителями экстракцию следует проводить под вытяжкой!**

При нейтрализации кислого раствора раствором карбоната натрия выделяется двуокись углерода, что приводит к повышению давления в воронке и может при

встряхивании выбить пробку. Давление следует выравнять осторожно, открывая кран воронки и перевернув ее пробкой вниз. Непрерывная экстракция (*перфорация*) в системе «жидкость — жидкость» осуществляется в специальных приборах — перфораторах (рисунок 2.3, в, г). Принцип действия перфоратора аналогичен описанному для экстрактора Сокслета.

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

Два вещества (с коэффициентами распределения  $K_1$  и  $K_2$ ) в идеальном случае распределяются между двумя жидкими фазами независимо друг от друга. Возможности разделения этих веществ определяются *коэффициентом разделения*  $v$ :

$$v = K_1 / K_2. \quad (2)$$

Оба вещества могут быть удовлетворительно разделены простой экстракцией, если  $v \geq 100$ . Для разделения смесей с  $v \leq 100$  следует применять методы дробной экстракции, основанные на противоточном распределении [3].

### *Опыт № 1 Экстракция йода*

*Реактивы и оборудование.* Кристаллический йод, дистиллированная вода, бензол, делительная воронка на 500 мл, коническая колба с притертой пробкой (2 шт.), стеклянная палочка, спеткрофотометр (СФ-46) или фотоколориметр (КФК-2), набор стеклянных кювет.

*Задание.* Необходимо провести экстракцию йода из водной фазы в органическую.

*Методика.* 20 мл водного раствора йода с известной концентрацией прилить в делительную воронку, закрепленную в лапке штатива, добавить 5 мл бензола (экстрагент) и закрыть воронку пробкой (воронка должна быть заполнена не более чем на две трети). Закрытую воронку осторожно встряхивают 2 раза, прочно удерживая пробку и кран. Затем переворачивают воронку краном вверх и стравливают избыточное давление. Операцию повторяют два-три раза. Далее

воронку энергично встряхивают в течение одной-двух минут, закрепляют в лапке штатива и оставляют до расслаивания эмульсии (отмечают изменение окраски слоя бензола). Водный нижний слой отстоявшейся смеси при открытой пробке сливают через кран в первую колбу – приемник, а органический окрашенный слой – во вторую колбу. Далее закрывают кран воронки, приливают водный раствор из первой колбы и добавляют новую порцию растворителя. Экстракцию повторяют еще несколько раз новыми порциями бензола до прекращения изменения цвета экстрагента. Полученный экстракт фотометрируется в области длин волн от 400 до 600 нм, строится спектр поглощения (отмечается максимум поглощения), по закону Бугера-Ламберта-Бера рассчитывается концентрация йода в органической фазе ( $\epsilon(I_3^-)_{\text{бензол}} = 520 \text{ см} \cdot \text{л}/\text{моль}$ ) и далее находится коэффициент распределения по формулам (1) и (2).

### *Опыт № 2 Экстракция хлорофилла*

*Реактивы и оборудование.* Свежие или сухие зеленые листья, дистиллированная вода, 70 % этиловый спирт, бензин, карбонат кальция, соляная кислота, гидроксид натрия, ступка с пестиком, делительная воронка на 500 мл, коническая колба с притертой пробкой (4 шт.), коническая воронка для фильтрования, стеклянная палочка, мерная колба на 50 мл; спектрофотометр, кюветы (толщиной 1 см)

*Задание.* Необходимо путем экстракции хлорофилла из листьев получить раствор хлорофилла в бензине.

*Методика.* 1 г растительного материала измельчить (сухие листья предварительно обработать горячей водой, поместить в ступку и растереть с небольшим количеством  $\text{CaCO}_3$  (для нейтрализации кислот клеточного сока и предотвращения феофитинизации пигментов). Постепенно в ступку прилить от 3 до 5 мл 70 % этилового спирта и тщательно растереть навеску до получения однородной массы. Затем добавить еще 10 мл спирта, содержимое перемешать и дать настояться в течение 15 минут. Носик ступки снизу смазать вазелином и по стеклянной палочке содержимое ступки перенести на бумажный фильтр

(фильтровать на воронке Бюхнера). Собрать полученный фильтрат и перенести в колбу с притертой пробкой. Оставшуюся на фильтре биомассу перенести в ступку и еще раз растереть с новой порцией спирта. После фильтрования вторую порцию фильтрата объединить с первой и довести объем до 50 мл. Объединенная спиртовая вытяжка содержит сумму зеленых (хлорофиллы *a* и *b*) и желтых (каротиноиды, ликопин, каротины  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , фитоксантины (ксантофиллы — лютеин, зеаксантин, виолаксантин, неоксантин и др.)) пигментов (таблица Б.2). Полученный раствор разделить на 3 части.

Первую часть спиртового раствора фотометрировать на спектрофотометре при длинах волн 440,5, 649 и 665 нм относительно холостого раствора (70 % спирт). При необходимости (если значение оптической плотности анализируемого раствора превышает 0,6) отбирается часть исходного раствора и разбавляется в необходимое число раз. Концентрация компонентов (хлорофиллов и суммарная каротиноидов) определяются по формулам Вернона (3), (4) и Веттштейна (5) [4]:

$$C_a = 11,63 \cdot D_{665} - 2,39 \cdot D_{649}, \quad (3)$$

$$C_b = 20,11 \cdot D_{649} - 5,18 \cdot D_{665}, \quad (4)$$

где  $C_a$ ,  $C_b$  — концентрации хлорофилла *a* и хлорофилла *b*, мг/л.

$$C_{car} = 4,695 \cdot D_{440,5} - 0,268 \cdot C_{(a+b)}, \quad (5)$$

где  $C_{car}$  — концентрация каротиноидов, мг/л;

$C_{(a+b)}$  — суммарная концентрация хлорофиллов *a* и *b*, мг/л.

Вторую часть спиртового раствора перенести в делительную воронку, добавить 5 мл бензина, затем дистиллированную воду в таком количестве, чтобы наступило четкое разделение слоев (от 5 до 6 капель). Смесь энергично встряхивать

в течение 2 минут, закрепить воронку в штативе, подождать расслоения смеси. При избытке воды возможно помутнение нижнего слоя, тогда следует прилить немного этилового спирта и взболтать содержимое пробирки. Отметить изменение окраски верхнего слоя неполярного растворителя. Собрать экстракт (бензиновую фракцию) в колбу-приемник, а к водно-спиртовому раствору добавить новую порцию экстрагента. Операцию экстракции повторить еще два-три раза до полного исчезновения зеленой окраски спиртовой фазы. Замерить объем объединенного экстракта, отдельно собрать водно-спиртовой раствор и фотометрировать. Бензиновый экстракт обогащен хлорофиллами и каротинами (оранжево-красная окраска каротинов замаскирована зеленой хлорофиллов). Ксантофиллы остаются в спиртовом слое, придавая ему золотисто-желтую окраску. Спиртовая фракция анализируется при 450 нм (фиксируется один из максимумов поглощения ксантофиллов), а также при 649 и 660 нм (определяется остаточная концентрация хлорофиллов). В качестве растворов сравнения применяются чистые соответствующие растворители. По результатам анализа рассчитывается концентрация пигментов (хлорофиллов и каротиноидов — по формулам (3), (4), (5), ксантофиллов — по закону Бугера-Ламберта-Бера, исходя из значения коэффициента молярной экстинкции, соответствующего данной длине волны (см. рисунок 2.5)).

Далее, учитывая исходное содержание пигментов в спиртовой фазе (по результатам анализа первой части раствора), рассчитывают концентрацию хлорофиллов и каротиноидов в бензиновой фракции. Затем определяют коэффициенты распределения и разделения зеленых и желтых пигментов по формулам (1), (2).

Третью часть раствора хроматографируют на бумаге (опыт № 3).

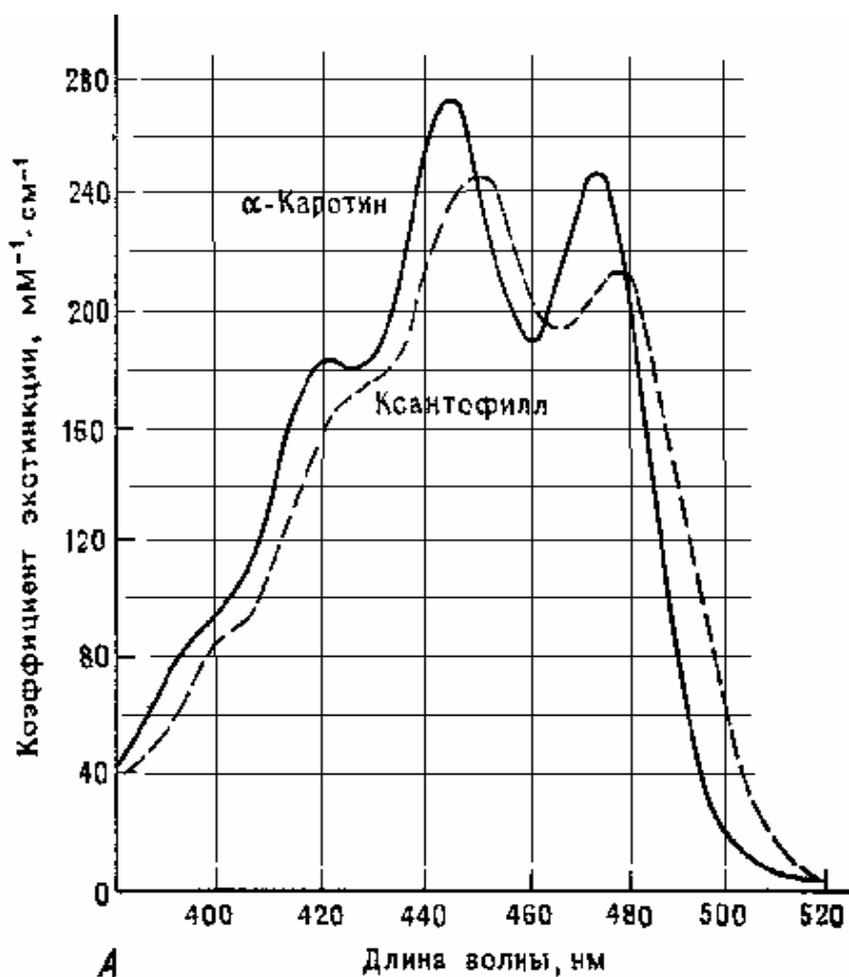


Рисунок 2.5 – Спектры поглощения  $\alpha$ -каротина и ксантофилла

### 2.3 Хроматографические методы очистки органических веществ

Хроматографические методы широко используются в органической химии для очистки, идентификации веществ и препаративного выделения продуктов реакции, в частности для:

- контроля за полнотой протекания реакции;
- проверки полученных соединений на чистоту;
- разделения смеси веществ.

Основой хроматографии является различие в значениях коэффициентов распределения между двумя фазами. В зависимости от состава фаз природа этого

явления может быть различной, поэтому хроматографию делят на три основных вида: адсорбционную, распределительную и ионообменную.

*Адсорбционная хроматография* основана на различной способности веществ удерживаться на твердой поверхности адсорбента (оксид алюминия, силикагель, активированный уголь и т.п.). Различают *тонкослойную, бумажную и колоночную адсорбционную хроматографию*.

*Распределительная (адсорбционная) хроматография* заключается в многократном повторении процессов распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами различной полярности (подвижной и неподвижной, нанесенной на твердый носитель — сорбент).

В *ионообменной хроматографии* используются многократно повторяющиеся процессы обмена между ионами исследуемых веществ и ионами, входящими в состав ионообменных смол. Ионообменные смолы представляют собой полимеры, синтезированные на основе стирола, дивинилбензола или эпихлоргирина, имеющие ионогенные группы, способные к диссоциации. Заряд противоионов ионогенных групп определяет принадлежность ионита к анионообменникам (анионитам) или катионообменникам (катионитам).

В зависимости от агрегатного состояния разделяемой смеси различают *жидкостную* (тонкослойную на пластинах, бумажную и колоночную), *газовую* и *газожидкостную* хроматографию.

Для разделения и очистки твердых и жидких органических соединений чаще всего используют колоночную адсорбционную хроматографию.

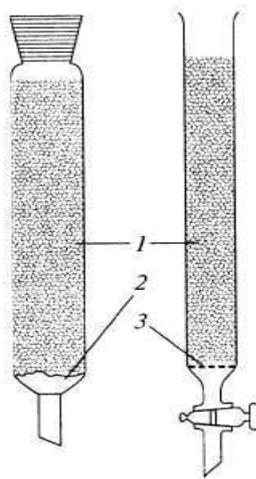
### 2.3.1 Колоночная хроматография

Колоночная хроматография — это метод для разделения смесей в препаративных целях. Суть метода заключается в пропускании через колонку, заполненную адсорбентом, раствора, содержащего смесь веществ. В результате различного сродства соединений к данному адсорбенту, происходит разделение по

скорости сорбции и как следствие распределение соединений по высоте колонки. Далее разделение ведут *фронтальным*, *элюентным* или *вытеснительным* методами.

*Фронтальный метод* заключается в постоянном пропускании через колонку раствора, содержащего смесь веществ. По мере продвижения раствора по колонке происходит накапливание легко адсорбирующегося вещества в верхней части, а первая порция прошедшего раствора будет содержать только вещество с малым сродством к адсорбенту. Этот метод удобно применять для очистки веществ от небольшого количества примесей. Адсорбент подбирают экспериментально.

*Элюентный метод* (или колоночная хроматография с “гравитационным элюированием”) заключается в пропускании раствора смеси веществ через колонку и последующем промывании колонки чистым растворителем (элюентом). Разделение выполняют на колонке, представляющей собой стеклянную трубку (оптимальное отношение высоты колонки к ее диаметру составляет 10—15), заполненную сорбентом (например, оксид алюминия или силикагель с размером частиц от 40 до 400 мкм), выполняющим роль пористого слоя, через который протекает подвижная фаза (рисунок 2.6).



1 – сорбент; 2 – тампон; 3 – фильтр.

Рисунок 2.6 – Хроматографические колонки

Подвижной фазой, обычно называемой "элюирующий растворитель" или "элюент", является органический растворитель типа гексана или петролейного эфира.

Разделяемая смесь с помощью растворителя помещается в верхнюю часть колонки, где она сорбируется неподвижной фазой, а затем через колонку непрерывно пропускают элюент. Каждый компонент смеси переносится вниз по колонке элюентом со скоростью, которая зависит от его сродства к сорбенту. В идеальном случае смесь разделяется на отдельные компоненты (слои), которые медленно опускаются вниз и в конечном итоге собираются в приемник.

Если зоны не видны, то во многих случаях их можно проявлять путем обработки соответствующими реагентами или облучения ультрафиолетовым светом. Для более полного разделения следует правильно выбирать исходный растворитель и элюент. Так, для нанесения веществ на полярный адсорбент (например, оксид алюминия) следует брать наименее полярный растворитель (стоящий в самом начале "элюотропного ряда" – ряда растворителей по увеличению их полярности [5]: петролейный эфир – бензин – сероуглерод – бензол – хлористый метилен – хлороформ – диэтиловый эфир – этилацетат – ацетон – пропанол – метанол – вода – ледяная уксусная кислота – пиридин). Для проявления и элюирования необходимо повышать полярность растворителя либо путем полной замены первоначально взятого следующим в ряду растворителем, либо путем его постепенного примешивания. В случае неполярного адсорбента (например, активированного угля) растворители выбирают в обратном порядке.

Заполнение колонки сорбентом необходимо проводить тщательно и аккуратно. Это важное условие успешного разделения. Если колонка не снабжена пористым стеклянным фильтром, в сужающуюся часть колонки помещают неплотный тампон из обычной или стеклянной ваты. Заполнение колонки сорбентом осуществляют двумя способами. Тяжелые сорбенты, например оксид алюминия, постепенно всыпают в колонку, заполненную неполярным растворителем, постукивая по колонке резиновой пробкой. Легкие сорбенты (силикагель) вносят в виде суспензии в неполярном растворителе. Растворителю дают вытекать из

колонки, при этом сорбент уплотняется. Суспензию добавляют до достижения необходимой высоты столбика сорбента. В обоих способах заполнения необходимо следить, чтобы уровень растворителя не оказался ниже слоя сорбента. В противном случае в сорбенте возникнут трещины или воздушные пузыри. Как только раствор впитается, начинают подавать выбранный заранее элюент. Элюент подают в верхнюю часть колонки, и он вытекает самотеком. Регулировать скорость вытекания можно краном, а при его отсутствии скорость потока уменьшают с помощью надетого на носик колонки полиэтиленового шланга меньшего диаметра, который может пережиматься винтовым зажимом. Увеличить скорость потока можно путем повышения давления в колонке. С этой целью верхний конец колонки герметизируют, закрывая его шлифом, который далее присоединяют к сосуду с элюентом, расположенному выше колонки. Давление можно создать и специальными насосами, подающими элюент в герметизированную колонку. Вытекающий из колонки элюат собирают по фракциям (удобны автоматические коллекторы фракций, отбирающие равные объемы элюата в пробирки). Разделение заканчивают после анализа всех фракций элюата.

Анализ элюата в редких случаях хроматографирования смеси окрашенных веществ проводят визуальным путем (так, кстати, поступал автор метода хроматографии М. С. Цвет при разделении экстракта из листьев растений). Обычно же каждую фракцию элюата анализируют методом ТСХ, сравнивая ее с разделяемой смесью. Более удобным является такой способ, когда элюат сразу из колонки проходит через кювету, где он анализируется (зачастую с регистрацией на самописце) каким-либо физическим методом, например рефрактометрическим, фотометрическим, потенциометрическим. Для того, чтобы не потерять какое-либо соединение из разделяемой смеси, её взвешивают перед началом хроматографирования и после разделения взвешивают каждый компонент.

*Вытеснительный метод* заключается в промывке предварительно адсорбированной смеси веществ раствором другого вещества, которое адсорбируется легче остальных. Это приводит к последовательному вытеснению и разделению остальных веществ в соответствии с их способностью к адсорбции [2].

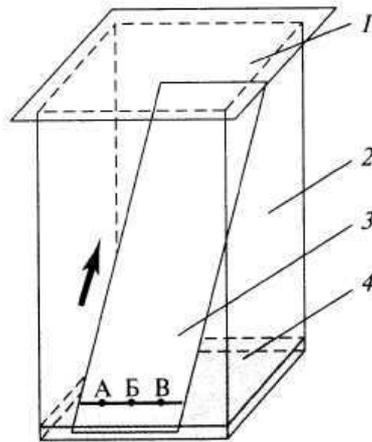
### 2.3.2 Тонкослойная хроматография (ТСХ)

ТСХ — один из наиболее широко используемых методов в практикуме. Разделение проводят на пластинке с готовым слоем сорбента (силикагель или оксид алюминия), нанесенным на пластмассовую подложку или алюминиевую фольгу. Большие листы разрезают на полоски нужного размера.

*Методика проведения (ТСХ).* На хроматографической пластинке "силуфол" размером 7×5 см отмечают карандашом линию старта на расстоянии от 1 до 1,5 см от нижнего края. Затем на эту линию с помощью капилляра наносят разбавленный до 2 % анализируемый раствор в летучем растворителе и раствор сравнения (содержащий чистое анализируемое вещество, растворенное в том же растворителе). Расстояние между пятнами должно быть не менее 1 см.

После нанесения капель пластинку сушат на воздухе и погружают в стакан (рисунок 2.7) с проявляющим растворителем, стараясь расположить пластинку вертикально. В стакан предварительно наливают столько растворителя, чтобы стартовая линия оказалась над его поверхностью. Когда фронт растворителя поднимется почти до верха пластины, ее вынимают из стакана и сразу же карандашом отмечают положение фронта растворителя (рисунок 2.8). Пластинку сушат и проявляют. Определяют расположение пятен веществ в УФ свете (254 нм) или помещают в сосуд с йодом (несколько кристалликов).

Пары йода растворяются в органических "пятнах", окрашивая их в желтый цвет. Высота, на которую поднимается по пластинке "пятно" соединения, зависит от сродства последнего к сорбенту и полярности проявляющего растворителя или смеси растворителей (элюентов). Для чистых растворителей предусматривается элюотропный ряд, в котором элюенты располагаются по увеличивающейся полярности: н-пентан, циклогексан, четыреххлористый углерод, толуол, дихлорметан, диэтиловый эфир, этилацетат, ацетон, метанол, вода, уксусная кислота, пиридин.



1 – крышка; 2 – камера; 3 – пластинка; 4 - элюент.

Рисунок 2.7 – Хроматографическая камера с пластинкой с закрепленным слоем сорбента

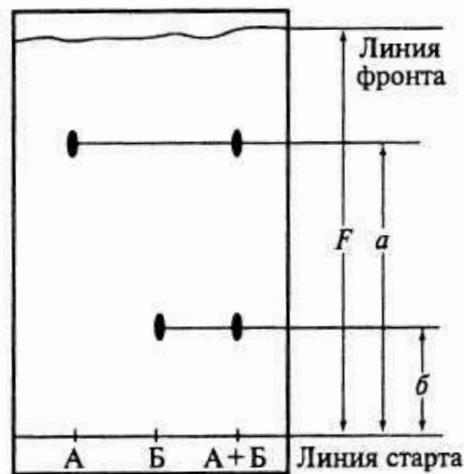


Рисунок 2.8 – Разделение веществ А и Б методом ТСХ

Характеристикой каждого вещества при (ТСХ) служит значение  $R_f$  (от англ. ratio of fronts – отношение фронтов) — отношение расстояния от точки старта до середины пятна вещества к расстоянию, пройденному фронтом растворителя от точки старта:

$$R_f = \frac{\text{удаление "пятна" вещества от старта}}{\text{удаление фронта растворителя от старта}}, \quad (6)$$

Различные соединения, находящиеся в смеси, поднимаются с разными скоростями в зависимости от их сродства к сорбенту. Идентичность значения  $R_f$  соединения, находящегося в смеси, со значением  $R_f$  вещества сравнения, дает полное основание считать, что они одинаковы. Однако, поскольку сорбенты различны, а состав смеси растворителей трудно воспроизвести точно, необходимо доказать, что значения  $R_f$  одинаковы. Для этого хроматографируют смесь и вещество сравнения рядом друг с другом на одной и той же пластинке, чтобы удостовериться в точном совпадении пятен [6].

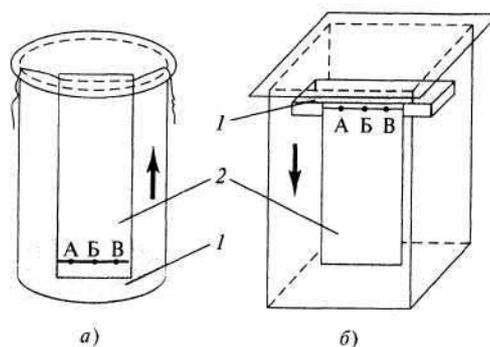
### 2.3.3 Хроматография на бумаге (БХ)

Бумажная хроматография (БХ) является преимущественно аналитическим методом для полярных соединений — алифатических кислот, гидрокси- и аминокислот, углеводов. Носителем неподвижной фазы служит хроматографическая бумага — особый тип фильтровальной бумаги высокой чистоты и, главное, очень равномерной плотности. В зависимости от плотности бумага подразделяется на медленную, среднюю и быструю. Неподвижной фазой, если бумага специально не обработана, является вода, находящаяся в порах целлюлозы (около 20 % в воздушно-сухой целлюлозе).

По технике выполнения восходящая БХ очень похожа на ТСХ: одну-две капли раствора наносят на стартовую линию в 4 см от нижнего края бумажной полосы, которую затем вертикально подвешивают в хроматографической камере (рисунок 2.9, а), опустив нижний конец в органический растворитель, содержащий воду и смешивающийся в значительной степени с водой. Когда растворитель поднимется по полосе за счет капиллярных сил, вещества распределяются между стационарной водно-целлюлозной фазой и подвижной (органической) фазой. Расстояние, которое проходит вещество в строго контролируемых условиях (состав растворителя, температура, сорт бумаги, продолжительность процесса, герметичность сосуда,

насыщенность парами растворителя) определяется, как и в случае ТСХ, величиной  $R_f$ , которая является такой же индивидуальной характеристикой каждого вещества, как температура плавления и удельное вращение (с тем отличием, что  $R_f$  не зависит от примесей). При восходящем методе растворитель поднимается не более, чем на 30 см, что может оказаться недостаточно точным для разделения веществ. Поэтому часто применяют проточное хроматографирование (нисходящий метод) (рисунок 2.9, б). При этом пробег фронта растворителя может быть существенно увеличен, что приводит к лучшему разделению веществ с близкой хроматографической подвижностью.

Однако в таком случае значение  $R_f$  определить невозможно, поэтому для оценки подвижности вещества используют величину его пробега относительно какого-либо стандарта. Более совершенным является метод двумерной хроматографии на бумаге. Смесь наносят в угол квадратного листа фильтровальной бумаги и производят хроматографирование в одном направлении. Полученные пятна подвергают хроматографированию в другом растворителе, повернув лист на  $90^\circ$ . Поскольку вещества имеют разные  $R_f$  в различных растворителях, то происходит их дальнейшее разделение.



1 – элюент; 2 – хроматографическая бумага.

Рисунок 2.9 – Восходящая (а) и нисходящая (б) хроматография на бумаге веществ А, Б и В

Для более быстрого разделения применяют метод круговой хроматографии, в котором анализируемую смесь помещают в центр круглого листа фильтровальной бумаги, вырезают тонкую полоску по радиусу и погружают ее в растворитель. При этом полоска работает как фитиль, по которому поступает растворитель. Вещества разделяются в виде концентрических кругов. С помощью препаративной БХ можно разделять относительно небольшие количества веществ.

### 2.3.4 Газовая хроматография

Газовую хроматографию проводят на специальных приборах – хроматографах. Газовая хроматография – высокоэффективный метод разделения веществ, в процессе которого подвижная фаза находится в состоянии газа или пара. Существуют две разновидности метода:

а) система «газ — твердое вещество», где разделение происходит за счет адсорбции на поверхности твердого адсорбента, которым наполнена колонка (адсорбционная хроматография);

б) система «газ — жидкость», где анализируемая газовая смесь проходит через колонку, наполненную твердым носителем, на поверхность которого нанесен тонкий слой нелетучей жидкости (газожидкостная хроматография (ГЖХ)).

Исследуемые вещества вводятся в поток газа-носителя, где они испаряются и в парообразном состоянии проходят через колонку с сорбентом. В колонке происходит разделение веществ при высокой температуре, а газ-носитель переносит поочередно индивидуальные вещества к детектору, с помощью которого фиксируется их выход в виде диаграммы (рисунок 2.10), на которой каждое вещество имеет свое индивидуальное время удержания.

По площади пика методом *внутренней нормализации* можно установить относительное количество каждого компонента [10]:

$$w_i = \frac{S_i k_i}{\sum_i^n S_i k_i} \cdot 100, \quad (7)$$

где  $\omega_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента в смеси, %;

$S_i$  – площадь пика  $i$ - компонента;

$k_i$  – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к  $i$  компоненту.

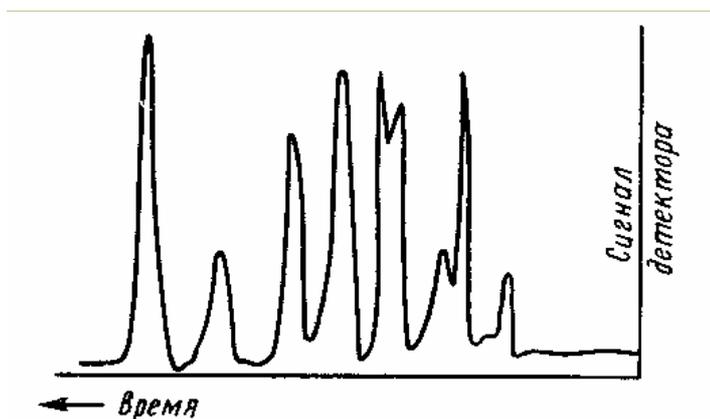


Рисунок 2.10 – Вид газожидкостной хроматограммы смеси веществ

Кроме метода внутренней нормализации в количественной газовой хроматографии применяют метод *абсолютной градуировки*. При *абсолютной градуировке* экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики или рассчитывают соответствующие коэффициенты. Далее определяют те же характеристики пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества. Этот простой и точный метод является основным при определении микропримесей.

Для качественной характеристики используются следующие элюционные параметры: *время удерживания* ( $t_R$ ), *расстояние удерживания* ( $l_R$ ), *удерживаемый объем* ( $V_R$ ).

*Время удерживания* ( $t_R$ ) — это время, прошедшее от момента ввода пробы до выхода максимума концентрации определяемого компонента; экспериментально определяется по секундомеру; измеряется в минутах или секундах.

*Расстояние удерживания ( $l_R$ )* — это расстояние на хроматограмме от момента ввода пробы до выхода пика определяемого компонента; измеряется на хроматограмме с помощью линейки от линии старта до вершины пика (в мм). Расстояние удерживания – непредставительная величина, так как она зависит от скорости перемещения диаграммной ленты и от других факторов.

*Удерживаемый объем ( $V_R$ )* — это объем газа-носителя (в см<sup>3</sup>), прошедший через хроматографическую колонку от момента ввода пробы до момента выхода максимальной концентрации определяемого вещества, измеренный при давлении и температуре на выходе из колонки. Объем удерживания находят по уравнению:

$$V_R = t_R \cdot F_{об}, \quad (8)$$

где  $F_{об}$  – объемная скорость газа-носителя, т.е. объем газа-носителя, протекающего за единицу времени через пенный расходомер (на выходе из колонки и при данной температуре колонки), см<sup>3</sup>/мин [7].

Газовая хроматография за короткое время с высокой эффективностью позволяет провести препаративное и аналитическое разделение смеси небольшого количества веществ (от 0,5 до 30 мг на капиллярных колонках), а также провести качественный и количественный анализ.

### *Опыт № 3 Обнаружение пигментного состава спиртовой вытяжки зеленых растений методом БХ*

*Реактивы и оборудование.* Обеззоленная фильтровальная бумага, пипетка, ножницы, чашка Петри с крышкой, спиртовая вытяжка пигментов зеленого растения (из опыта № 2), бензин (10 мл).

*Задание.* Определить состав смеси пигментов спиртовой вытяжки зеленого растения методом бумажной хроматографии путем сравнения цветов полос с окраской природных соответствующих красителей.

*Методика.* На круглом обеззоленном химическом фильтре сделать по радиусу

два надреза, не доходя до центра, и полученный «язычок» немного отогнуть вниз. В центр с помощью пипетки нанести стартовое пятно пигментов и следить, чтобы оно не расплывалось. Пятно должно иметь интенсивно зеленый цвет, что достигается двух-трех кратным нанесением вытяжки. Затем просушить хроматограмму, положить ее на края чашки Петри, куда налит слой бензина (0,5 см), опустить «язычок» в растворитель и плотно закрыть чашку крышкой. На хроматограмме пигменты будут расположены концентрическими кругами со стартовым пятном в центре в следующем порядке (см. рисунок 2.11): слабо-зеленая зона, которая иногда наблюдается на месте стартовой полосы или пятна, представляет собой хлорофиллид — бесфитольное производное хлорофилла, нерастворимое в бензине; непосредственно над стартовой полосой находится хлорофилл *b* желтовато-зеленого цвета; над ним — хлорофилл *a*, голубовато-зеленого цвета; далее следуют ксантофиллы, не разделяющиеся на отдельные компоненты при данном способе хроматографии, а затем с фронтом растворителя — каротины [11,12].

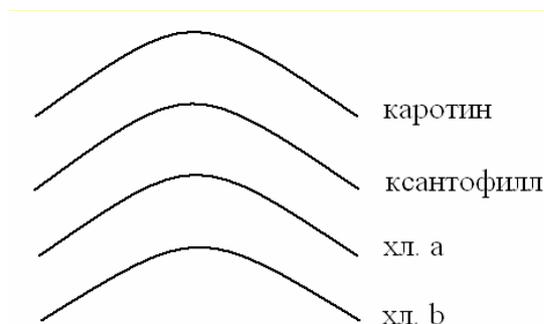


Рисунок 2.11 — Распределение пигментов на бумаге

#### *Опыт № 4 Обнаружение органического вещества методом ТСХ.*

*Реактивы и оборудование.* Органика природного происхождения (плодово-ягодный сок или водная вытяжка чая, кофе), раствор соединения-сравнения (1 % раствор аскорбиновой кислоты, 1 % раствор лимонной кислоты, 1 % раствор кофеина), пластина с адсорбентом, капилляр, эксикатор, хроматографическая

камера, смесь этанол – гексан (в соотношении три к одному), йод кристаллический.

*Задание.* По заданию преподавателя ведут обнаружение аскорбиновой кислоты, лимонной кислоты или кофеина в соответствующих жидкостях (фруктово-ягодном соке или растворе чая или кофе).

*Методика.* На пластинке с адсорбентом отмечают линию старта и наносят с помощью капилляра каплю какого-либо фруктово-ягодного сока (или раствор чая, кофе) и на расстоянии 1,5 см каплю 1 % раствора аскорбиновой кислоты (лимонной кислоты или кофеина). После подсыхания пятен пластинку вертикально подвешивают в хроматографической камере, опустив нижний край пластинки в смесь этанол - гексан. После достижения растворителем верхней границы (1 см от верхнего края пластины), пластинку вынимают, отмечают линию фронта растворителя и сушат. Для обнаружения вещества высушенную пластинку далее помещают в эксикатор с кристаллическим йодом, закрывают крышкой и выдерживают 5—10 минут. Затем пластинку вынимают, отмечают проявившиеся пятна и рассчитывают  $R_f$ .

#### *Опыт № 5 Разделение смеси красителей методом колоночной хроматографии*

*Реактивы и оборудование.* Сухая бюретка (диаметром 1 см), ватные тампоны, оксид алюминия марки «для хроматографии», этанол, смесь красителей метиленового синего и флуоресцеина (или кристаллического фиолетового и малахитового зеленого) (по 10 мг в 10 мл этанола), делительная воронка, дистиллированная вода.

*Задание.* Осуществить разделение смеси красителей методом колоночной хроматографии.

*Методика.* Сухую бюретку закрепляют вертикально в штативе, помещают в нижнюю часть ватный тампон, наполняют суспензией оксида алюминия в этаноле (10 г оксида на 15 мл этанола), выравнивают адсорбент легким постукиванием по стенке бюретки (слой адсорбента должен быть достаточно плотным и ровным, без

пузырьков воздуха) и заливают этиловым спиртом (при закрытом кранчике бюретки). Когда колонка заполнится, вновь освобождаются от пузырьков воздуха легким постукиванием о стенки бюретки и далее начинают по каплям приливать из делительной воронки смесь красителей, приоткрыв кран бюретки. При прохождении раствора красителей через колонку полоса метиленового синего (кристаллического фиолетового) начинает постепенно отделяться от желтовато-зеленого слоя флуоресцеина (малахитового зеленого). Элюируют смесь сначала этиловым спиртом (до перехода в приемник всего метиленового синего), а далее водой, добавляя растворители порциями по 2 мл и следя за тем, чтобы уровень жидкости в бюретке всегда находился над уровнем адсорбента.

*Опыт № 6 Разделение смеси пигментов зеленых растений методом колоночной хроматографии*

*Реактивы и оборудование.* Листья зеленых растений (10 г), песок, тонко измельченный карбонат кальция, низкокипящий бензин (газолин) (45 мл), бензол (5 мл), метанол (15 мл), свежепрокаленная окись алюминия, высушенная сахарная пудра, ступка с пестиком, коническая колба с притертой пробкой, стеклянная трубка (длина от 18 до 20 см, внутренний диаметр от 8 до 15 мм), пробка со вставленным шлангом, предохранительная склянка, водоструйный насос, штатив с лапкой, кусочек марли, вата.

*Задание.* Разделить смесь пигментов зеленых растений методом колоночной хроматографии.

*Методика.* Растереть в ступке 10 г зеленых листьев, добавив к ним немного песка. Для нейтрализации кислоты, присутствующей в растении, можно добавить на кончике шпателя карбонат кальция. Полученную кашицу перенести в колбу, добавить смесь 45 мл низкокипящего бензина (газолина), 5 мл бензола и 15 мл метанола. Колбу закрыть пробкой и выдержать смесь в темном месте в течение часа, периодически взбалтывая ее.

Подготовка колонки с адсорбентом: стеклянную трубку укрепить вертикально

в штативе, закрыть снизу пробкой с предварительно вставленной стеклянной трубкой и присоединенным шлангом. На вставленную пробку положить кусочек марли и слой ваты. Далее засыпать в колонку свежeproкаленную окись алюминия, хорошо утрамбовывая порошок. Высота слоя оксида алюминия должна быть 2—3 см. Затем присыпать тонко измельченный порошок карбоната кальция на высоту 4 см над уровнем оксида алюминия. Самым верхним слоем сорбента служит тонко размолотая сахарная пудра высотой 6 см над уровнем карбоната кальция. Соединить колонку с предохранительной склянкой и далее с водоструйным насосом.

По прошествии часа отфильтровать раствор пигментов от остатков растительных клеток и песка на воронке Бюхнера. Перелить фильтрат в делительную воронку, добавить воды (5 мл), встряхнуть воронку и оставить до разделения бензольно-бензиновой и водно-спиртовой фаз. Отметить окраску фаз. Слить и отбросить водно-спиртовую фазу, а бензольно-бензиновую поместить в коническую колбу. Включить водоструйный насос, соединенный с колонкой, пропустить через колонку несколько миллилитров бензина и далее прилить 10 мл бензольно-бензиновой смеси. Отметить образование окрашенных зон сорбента. Для полного разделения пигментов пропустить через колонку от 10 до 15 мл смеси бензина с бензолом в соотношении четыре к одному. Окрашенные зоны при этом расширяются (проявляется хроматограмма). Последовательность пигментов такова: верхняя желто-зеленая зона содержит хлорофилл *b*, сине-зеленая зона ниже — хлорофилл *a*, в слое окиси алюминия последовательно адсорбируется желтый ксантофилл и далее (самый нижний слой) — оранжевый каротин [13].

### **Вопросы и задания**

1 Назовите виды хроматографических методов анализа и охарактеризуйте каждый из них.

2 Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии?

3 Какие требования предъявляются к адсорбентам и растворителям? Назовите

наиболее распространенные растворители и адсорбенты в жидкостно-адсорбционной хроматографии.

4 Какие способы применяют для определения эффективности хроматографических разделений?

5 В чем состоит суть метода колоночной хроматографии? Охарактеризуйте каждый из видов колоночной хроматографии по способу пропускания элюента.

6 Охарактеризуйте метод тонкослойной хроматографии.

7 Для каких соединений метод распределительной хроматографии на бумаге является наиболее подходящим? Дайте определение  $R_f$ .

8 Каковы области применения, достоинства и недостатки методов газовой хроматографии?

13 Приведите примеры аналитических определений методом распределительной хроматографии на бумаге. Укажите основные способы измерений при количественных определениях.

## 2.4 Кристаллизация

Кристаллизация (перекристаллизация) — важный способ очистки твердых органических веществ. Наряду с кристаллизацией из расплава (зонная плавка) и парообразного состояния (возгонка) распространенной экспериментальной операцией является кристаллизация из раствора.

*Кристаллизация из раствора.* Метод основан на резком различии в растворимости веществ в данном растворителе от температуры, а также на отличии в растворимости основного вещества и примесей при одинаковой температуре. Тогда при охлаждении раствора одно из веществ выпадает в осадок, а другое (или другие) остается в растворе. Удобнее подбирать растворитель, плохо растворяющий основное вещество. Тогда в осадок выпадает основное вещество, а примеси остаются в растворе. Успех кристаллизации во многом зависит от правильного выбора растворителя. Растворитель должен быть химически индифферентным к

очищаемому веществу. Полярные соединения лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, кетоны, кислоты, сложные эфиры) и значительно хуже в неполярных (бензол, четыреххлористый углерод). Кроме того, растворимость вещества в выбранном растворителе при нагревании и на холоду должна существенно различаться. Для выбора растворителя пользуются справочными данными о растворимости очищаемого вещества или проводят подбор опытным путем. В пробирку помещают несколько крупинок вещества и добавляют 3 капли растворителя. Если вещество растворяется уже на холоду, то данный растворитель не подходит. В случае, когда растворение на холоду идет плохо, пробирку осторожно нагревают до полного растворения пробы. Если после охлаждения выпадают кристаллы, то растворитель пригоден для кристаллизации. Желательно, чтобы температура кипения растворителя была хотя бы на 10 °С ниже температуры плавления вещества. В противном случае вещество может выделиться в виде масла (расплава). Тогда кристаллизацию его можно вызвать трением стеклянной палочкой о стенки сосуда при сильном охлаждении смеси или при растворении капли масла в легколетучем растворителе на часовом стекле при охлаждении. Однако вещество, полученное при кристаллизации масла, оказывается в значительной степени загрязненным за счет адсорбции примесей [6].

Когда не удастся подобрать индивидуальный растворитель, кристаллизацию проводят из смеси растворителей. При этом руководствуются эмпирическим правилом: «подобное растворяется в подобном», иными словами, полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных. Для составления смеси, как правило, выбирают два растворителя: «хороший» (хорошо растворяющий вещество) и «плохой» (растворяющий плохо). Сначала вещество растворяют в «хорошем» растворителе и к горячему раствору по каплям прибавляют «плохой» растворитель до появления исчезающей мути. Эту смесь нагревают до исчезновения помутнения и сильно охлаждают. Выделяется чистое вещество, которое далее отфильтровывают. Наиболее часто используют следующие смеси взаимно растворимых веществ: этиловый спирт и вода, этиловый спирт и бензол, бензол и петролейный эфир, ледяная уксусная кислота и вода,

этиловый спирт и эфир, ацетон и вода, ацетон и петролейный эфир, эфир и петролейный эфир.

Если при охлаждении вещество не выделяется из раствора, то создают искусственные центры кристаллизации, добавляя несколько кристалликов того же вещества (затравку) или потирая стеклянной палочкой о стенки сосуда. При медленном охлаждении образуются хорошо оформленные кристаллы, а при быстром охлаждении и перемешивании — мелкие. При быстрой кристаллизации может произойти осаждение основного вещества с примесями.

Однако даже после перекристаллизации иногда получают окрашенные вещества за счет адсорбции окрашенных примесей. Эти примеси могут быть извлечены из раствора различными адсорбентами. Так, раствор вещества в полярных растворителях можно очистить при кипячении с активированным углем, добавленным к раствору в измельченном виде в количестве 5 % от массы вещества. Смесь с адсорбентом кипятят обычно от 10 до 60 мин до обесцвечивания и фильтруют в горячем состоянии. Если раствор полностью не обесцветился, то обработку углем осуществляют еще раз. При этом необходимо помнить, что порошок активированного угля нужно добавлять только к холодному раствору во избежание бурного закипания, которое может привести к выбросу жидкости и ее загоранию.

Растворы веществ в неполярных растворителях (бензол, гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ) можно очистить от окрашенных примесей фильтрованием через слой безводного оксида алюминия, помещенного в воронку Бюхнера. После окончания фильтрования для уменьшения потерь вещества адсорбент промывают небольшим количеством нагретого чистого растворителя.

Экспериментально перекристаллизацию осуществляют в приборе, представляющем собой двугорлую колбу с обратным холодильником и капельной воронкой для добавления растворителя (рисунок 2.12, а).

*Методика.* Вещество помещают в круглодонную колбу и добавляют к нему растворитель в заведомо недостаточном для полного растворения количестве (так, чтобы он едва покрыл твердое вещество). Смесь нагревают до кипения с обратным

холодильником. Затем добавляют по каплям растворитель небольшими порциями (лучше по каплям) до полного растворения твердого вещества. После каждого добавления растворителя дают возможность содержимому в колбе кипеть в течение нескольких минут для растворения твердого вещества. Если при добавлении растворителя и кипячении раствора все же остается нерастворимый и не уменьшающийся осадок или взвесь, то кипящий раствор как можно быстро пропускают через складчатый фильтр в воронке для горячего фильтрования. Выделяющиеся кристаллы вновь переносят в колбу, растворяют в минимальном количестве кипящего чистого растворителя и фильтруют, как описано выше. Фильтрат охлаждают холодной водой или льдом и фильтруют выпавший осадок на воронке Бюхнера, вставленной на резиновой пробке в колбу Бунзена.

Для большинства жидкостей характерна склонность к перегреву, и поэтому они кипят с сильными толчками. Во избежание этого в колбу до начала нагревания вносят «кипелки», т. е. несколько кусочков неглазурованного фарфора размером со спичечную головку, способствующих равномерному кипению жидкости.

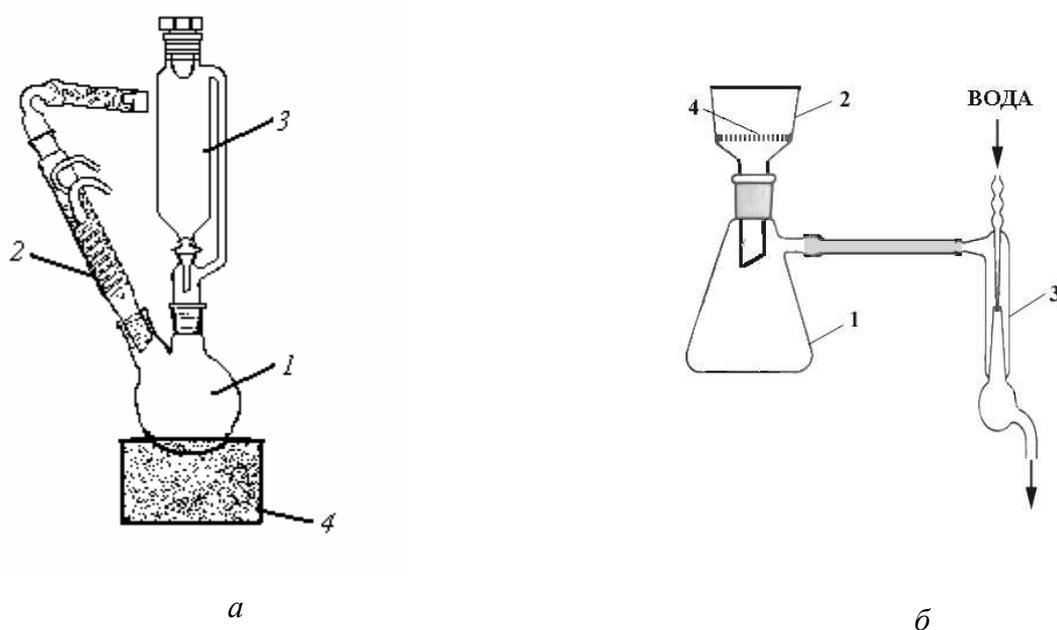
Если нагревание прерывается и содержимое колбы охлаждается, то перед возобновлением нагревания надо внести в колбу новые кипелки, поскольку поры кипелок при охлаждении заполняются жидкостью и его эффективность снижается.

Нельзя вносить кипелки и другие пористые материалы (активированный уголь, силикагель и т. п.) в горячую жидкость. Это может привести к ее бурному вскипанию и выбросу из колбы. Через холодильник небольшими порциями постепенно добавляют растворитель до полного растворения вещества. Если вещество содержит окрашенные примеси, в колбу для перекристаллизации добавляют немного (на кончике шпателя) активированного угля, кипятят несколько минут и подвергают горячему фильтрованию. Фильтрат охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера (рисунок 2.12, б), промывают небольшим количеством холодного растворителя, из которого проводилась перекристаллизация, и сушат. Если вещество содержит заведомо хуже растворимую примесь, то не стремятся добиться полного растворения при кипячении и явно нерастворяющуюся часть отфильтровывают в горячем виде. Вещество выделяют из

фильтрата, как и в предыдущем случае.

Чистоту полученного продукта устанавливают по его температуре плавления в сравнении со справочными материалами. Если температура плавления вещества не известна, его перекристаллизовывают до достижения постоянной температуры плавления.

Низкий выход очищаемого вещества указывает на то, что используемый растворитель не был идеальным или его было взято слишком много. В таких случаях из фильтрата (маточного раствора) можно дополнительно выделить кристаллы после удаления избытка растворителя на роторном испарителе и охлаждении оставшегося раствора. Как правило, эти последующие порции вещества менее чистые, чем выделенные ранее.



Прибор для кристаллизации (а): 1 – двугорлая круглодонная колба; 2 – обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой; 3 – капельная воронка; 4 – баня (или электрическая плитка с асбестовой сеткой).

Установка для фильтрования под вакуумом (б): 1 – колба Бунзена, 2 – воронка Бюхнера, 3 – водоструйный вакуум-насос, 4 – пористая перегородка.

Рисунок 2.12 — Прибор для кристаллизации (а) и установка для фильтрования (б)

## *Опыт № 7 Перекристаллизация органического вещества*

*Реактивы и оборудование:* загрязненное вещество (бензойная кислота, ацетанилид, акриламид), дистиллированная вода, хлороформ, петролейный эфир, этанол, ацетон, круглодонная одно- или двугорлая колба на 100 или 250 мл, обратный холодильник, капельная воронка, кипелки, фильтровальная бумага, прибор для горячего фильтрования (простая воронка, стакан без носика с диаметром несколько меньшим, чем верхний край воронки), электроплитка, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

*Задание.* Необходимо подобрать подходящие растворители для перекристаллизации выбранного преподавателем вещества, провести перекристаллизацию из выбранных растворителей и затем определить температуры плавления очищенного вещества (см. подпункт 3.3).

*Методика.* В 5 пробирок кончиком шпателя помещают по пробе вещества (несколько кристалликов), и добавляют по несколько капель растворителей. Те пробирки, где вещество не растворилось при комнатной температуре, нагревают до кипения. При необходимости добавляют еще несколько капель растворителя, чтобы получился прозрачный раствор. Затем пробирки охлаждают и наблюдают, выпадают ли из полученных растворов кристаллы.

В круглодонную колбу помещают навеску (около 1 г) загрязненного вещества и собирают прибор для перекристаллизации (см. рисунок 2.12, *a*). Капельная воронка заполняется выбранным растворителем и некоторое его количество добавляется к веществу так, чтобы только покрыть вещество. После добавления кипелок включается электроплитка и смесь доводится до кипения. Если растворителя оказалось недостаточно, из капельной воронки добавляется несколько капель растворителя и система вновь доводится до кипения. Растворитель добавляется небольшими порциями до полного растворения вещества. В том случае, если вещество содержит явно нерастворимые примеси, проводят горячее фильтрование с использованием простого прибора для горячего фильтрования. Первые порции горячего раствора фильтруют через складчатый фильтр, помещенный в стеклянную воронку, в стакан с диаметром несколько меньшим, чем

верхний край воронки. После накопления в стакане фильтрата его вместе с воронкой устанавливают на горячую плитку с асбестом и продолжают фильтрование. В течение всего процесса фильтрования раствор в стакане поддерживают в состоянии слабого кипения.

Собранный в стакане фильтрат охлаждают на воздухе до температуры, чуть выше комнатной. Выпавшие кристаллы вещества отфильтровывают на воронке Бюхнера с использованием водоструйного насоса (см. рисунок 2.12, б). Кристаллы сушат на воздухе или в сушильном шкафу при температуре 60 °С. Сухое перекристаллизованное вещество взвешивают, определяют температуру плавления (см. подпункт 3.3) и определяют выход чистого вещества.

### **Вопросы и задания**

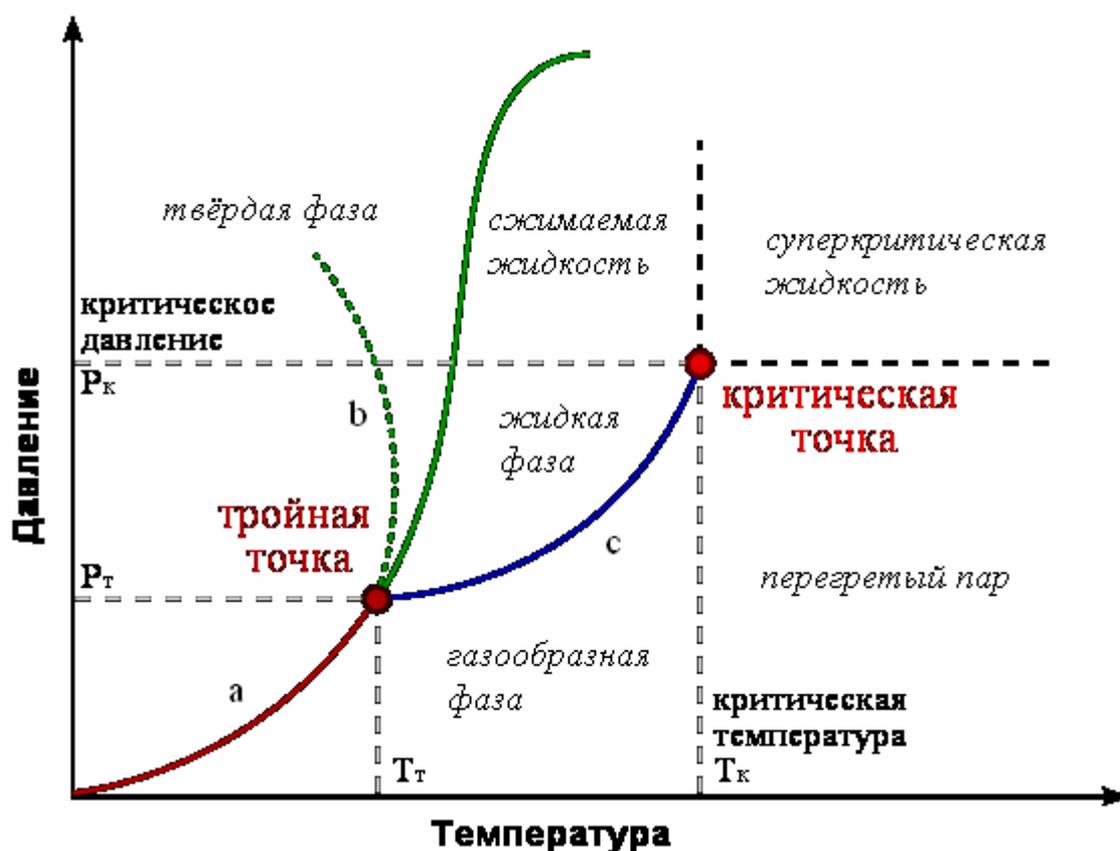
- 1 В каких случаях применяют методы фильтрования, центрифугирования и перекристаллизации?
- 2 На чем основан метод перекристаллизации?
- 3 Как подбирают растворитель для перекристаллизации?
- 4 Какие приборы используют для проведения перекристаллизации?
- 5 Для чего ведут медленное охлаждение в процессе кристаллизации?
- 6 С какой целью применяют горячее фильтрование?

## **2.5 Возгонка**

Возгонкой называют процесс испарения твердого вещества с последующей конденсацией (сублимацией) паров в твердую фазу, минуя жидкую. Возгонке подвергаются лишь те вещества, упругость пара которых в твердом состоянии достаточно велика при температуре ниже их температуры плавления. Температура, при которой давление пара над твердым веществом равно внешнему давлению, называется *температурой возгонки*. Вещества, малолетучие и не возгоняющиеся при атмосферном давлении, часто возгоняют под уменьшенным давлением.

Давление паров увеличивается при нагревании, поэтому скорость возгонки возрастает с повышением температуры. Однако повышать температуру можно до определенного предела во избежание разложения вещества. Снизить температуру возгонки можно, проводя процесс в вакууме.

Зависимость давления пара твёрдого вещества от температуры (давление возгонки) изображается графически в виде кривой давления возгонки (а) на фазовой диаграмме (рисунок 2.13).



$a$  – кривая давления возгонки,  $b$  – кривая давления плавления,  $c$  – кривая давления пара.

Рисунок 2.13 — Вид фазовой диаграммы воды

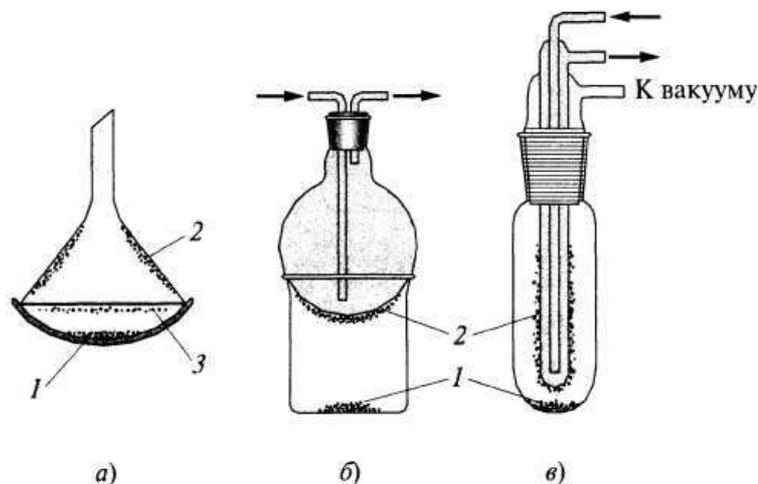
Эта кривая расположена ниже так называемой *тройной точки*, в которой жидкость и твёрдое вещество имеют одинаковое давление пара. Вещества, имеющие относительно высокую упругость пара, при нагревании могут приобрести давление пара, равное атмосферному, при температуре, меньшей температуры плавления. В

этом случае температура плавления при нагревании вещества не достигается, и оно непосредственно переходит в парообразное состояние, т.е. возгоняется. Органические соединения с относительно высоким давлением паров могут возгоняться при атмосферном давлении при температуре ниже их температуры плавления. Их относительно немного, и подавляющее большинство сублимируется только при сильно пониженном давлении. Этот метод лучше всего подходит в случае неполярных соединений, которые обычно более летучи, чем полярные с аналогичной молекулярной массой, а также для гигроскопичных соединений.

В лабораторной практике используют различные способы возгонки. В простейшем случае берут фарфоровую чашку и воронку с диаметром несколько меньшим диаметра чашки (рисунок 2.14, а). Носик воронки затыкают ватой. Хорошо измельченное и высушенное вещество помещают на дно чашки тонким ровным слоем. Для предотвращения падения возгоняемого вещества обратно в чашку, ее накрывают кружком фильтровальной бумаги с отверстиями. Чашку медленно нагревают на песчаной бане. Не следует повышать скорость возгонки за счёт усиления нагревания. При перегреве возгоняемое вещество может расплавиться, и тогда испарение будет проходить из жидкой фазы, т.е. фактически вещество будет перегоняться с превращением конденсата в твёрдое вещество. В этом случае возможны значительные потери вещества, поэтому нагревать вещество рекомендуется медленно, чтобы налёт сублимата на стенках воронки появился только через 15 минут, а затем лишь поддерживать на этом уровне температуру песчаной бани до окончания возгонки, периодически выключая плитку. Для лучшей конденсации паров вещества на внешнюю поверхность воронки кладут мокрый лист фильтровальной бумаги или оборачивают ее мокрой ватой. Для конденсации паров можно использовать круглодонную колбу, через которую с помощью двух трубок пропускают ток холодной воды (рисунок 2.14, б).

Для проведения возгонки в вакууме используют прибор на шлифах, снабженный пальчиковым холодильником (рисунок 2.14, в). При возгонке под вакуумом прибор нагревают на масляной или песчаной бане, погрузив в нее термометр. Вакуум создают посредством водоструйного или масляного насоса. При

использовании прибора на шлифах (рисунок 2.14, в) следует избегать встряхивания во время открывания по окончании возгонки. Для этого прогревают шлиф горелкой.



*а* – фарфоровая чашка с воронкой (1 – возгоняемое вещество, 2 – очищенное вещество, 3 – кружок фильтровальной бумаги с отверстиями); *б* – стакан с колбой (1 – возгоняемое вещество, 2 – очищенное вещество); *в* – для вакуумной возгонки с пальчиковым холодильником (1 – возгоняемое вещество, 2 – очищенное вещество).

Рисунок 2.14 – Приборы для возгонки

Преимущества возгонки заключаются в простоте, легкости исполнения и минимальных потерях вещества. От перекристаллизации этот метод выгодно отличается отсутствием контакта с посторонним веществом (растворителем) и хорошим выходом. Так, потери при перекристаллизации не только неизбежны, но обычно во много раз превышают то количество примесей, которое должно быть удалено. Напротив, при возгонке нередки случаи, когда выход чистого продукта достигает от 98 % до 99%. Поэтому применение возгонки особенно желательно при работе с малыми количествами веществ в качестве конечной операции при получении образцов для анализа. Главный недостаток возгонки в том, что процесс разделения зависит от разности в давлении паров, поэтому соединения со сходной летучестью будут возгоняться вместе, то есть твердое вещество можно очистить возгонкой только в том случае, если оно имеет более высокое, чем примеси, давление пара. Очищенное таким образом вещество свободно от примесей.

### *Опыт № 8 Очистка органического вещества возгонкой*

*Реактивы и оборудование:* нафталин или бензохинон, фарфоровая чашка, стеклянная воронка, фильтровальная бумага, кусочек ваты, стеклянная палочка, электроплитка.

*Задание.* Необходимо очистить кристаллическое вещество от примесей путем возгонки и определить температуру плавления чистого вещества (см. подпункт 3.3).

*Методика.* 1 г технического нафталина или бензохинона (по заданию преподавателя) помещают в маленькую фарфоровую чашку. Вырезают из фильтровальной бумаги кружок диаметром чуть больше диаметра края чашки и собирают прибор изображенный на рисунке 2.3, а. Для обеспечения лучшего охлаждения стенок воронки на наружную поверхность воронки наклеивают влажную фильтровальную бумагу. Чашку слабо нагревают, не допуская плавления вещества. После проведения возгонки из носика воронки вынимают вату и стряхивают с помощью палочки чистое вещество в предварительно взвешенную емкость, определяют массу, рассчитывают выход и определяют температуру плавления (см. подпункт 3.3).

**Внимание! Нафталин является канцерогеном, а пары бензохинона ядовиты. Опыт проводится в вытяжном шкафу.**

#### **Вопросы и задания**

- 1 На чем основан метод очистки веществ возгонкой?
- 2 Все ли твердые вещества можно очищать подобным образом?
- 3 Какие приборы используют для проведения возгонки?
- 4 Какую температуру называют температурой возгонки?
- 5 Что показывает тройная точка на фазовой диаграмме?
- 6 Где на фазовой диаграмме состояния воды расположена кривая давления возгонки?
- 7 Как нужно нагревать вещество при возгонке, чтобы избежать значительных потерь?

8 Что нужно сделать, чтобы увеличить скорость сублимации?

## 2.6 Перегонка

Перегонкой называют процесс, в ходе которого вещество нагревают до кипения, образовавшийся пар отводят и конденсируют. С помощью перегонки осуществляют очистку и разделение летучих веществ, как правило, жидкостей. Перегонка применима лишь тогда, когда перегоняемое вещество устойчиво при температуре кипения. Перегонку проводят как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

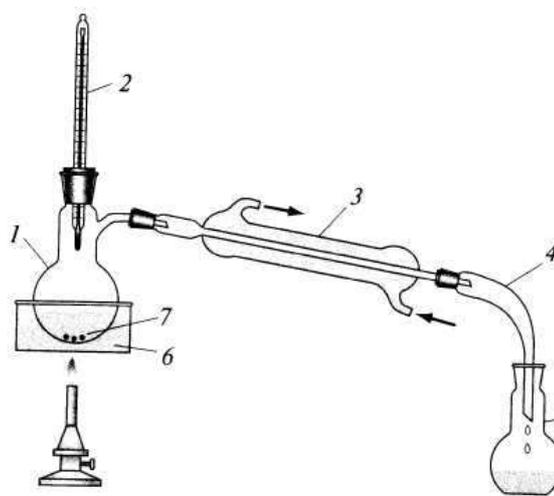
### 2.6.1 Простая перегонка

Простую перегонку жидкостей применяют для отделения их от нелетучих веществ или для разделения веществ с очень большой разницей в температурах кипения (не менее 80 °С). Каждая чистая жидкость имеет постоянное значение давления насыщенного пара. При охлаждении упругость пара над жидкостью падает, и как только она становится равной давлению насыщенного пара над чистым твердым веществом, начинается кристаллизация. Повышение температуры приводит к возрастанию упругости пара над жидкостью, и когда она становится равной внешнему давлению, жидкость закипает. Диаграмма состояния индивидуального вещества, не имеющего кристаллических модификаций, представлена на рисунке 2.15 сплошными линиями.

При растворении в этом веществе второго компонента все точки давления пара над жидкостью (кривая ВО) смещаются вниз на большую или меньшую величину в зависимости от концентрации (кривые В'О'' и В''О'''). Т.е. температура кристаллизации раствора ниже температуры кристаллизации чистого растворителя. Эти же кривые пересекают изобару внешнего давления ( $p_0$ ) при более высоких



Алонж представляет собой изогнутую, суженную с одного конца трубку, которую надевают на нижний конец холодильника. С помощью алонжа конденсат направляют в приемник, в качестве которого обычно используют плоскодонную колбу. В горло колбы Вюрца вставляют термометр для определения температуры паров перегоняемого вещества. Ртутный шарик термометра должен находиться на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки колбы Вюрца. Таким образом достигается наиболее полное омывание ртутного шарика отходящими парами.



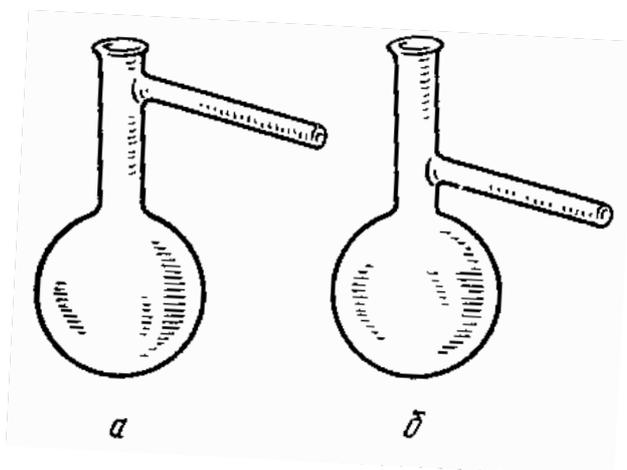
1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – холодильник Либиха; 4 – алонж; 5 – колба-приемник; 6 – баня; 7 – кипелки.

Рисунок 2.16 — Прибор для простой перегонки при атмосферном давлении

Расположение боковой пароотводной трубки колбы Вюрца определяется температурой кипения перегоняемой жидкости. Для веществ с температурой кипения до 100 °С используют колбы Вюрца с верхним расположением трубки (рис. 4.17, *a*), для веществ с температурой кипения от 100 °С до 160 °С — со средним, а для веществ с температурой кипения выше 160 °С колба должна иметь нижнее расположение отвода (рисунок 2.17, *б*).

Пары конденсирующейся жидкости в трубке и вода в рубашке холодильника двигаются противотоком. В зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости охлаждение в холодильнике Либиха производят проточной водой (при температуре кипения до 120 °С), непроточной водой или в холодильнике Либиха без

воды (в интервале температур кипения от 120 °С до 160 °С), или с помощью воздушных холодильников (выше 160 °С).



*a* – для жидкостей с низкой температурой кипения; *б* – для жидкостей с высокой температурой кипения.

Рисунок 2.17 — Колбы Вюрца

Прибор для перегонки обязательно должен иметь сообщение с атмосферой. Часто используют аллонж, который соединяется с приемником шлифом. Такой аллонж также имеет отводную трубку для сообщения с атмосферой, которую часто соединяют с хлоркальциевой трубкой. Хлоркальциевые трубки предотвращают попадание паров влаги во внутреннее пространство прибора или сосуда, обеспечивая при этом сообщение с атмосферой. Хлоркальциевая трубка имеет шарообразное утолщение, в которое между двумя ватными тампонами помещают кусочки безводного хлорида кальция, натронной извести или другого подходящего осушителя. Жидкость, подлежащую перегонке, вносят в колбу Вюрца через воронку, носик которой должен быть ниже отвода колбы (или переходника) Вюрца. При этом перегонную колбу заполняют не более чем на две трети объема. В колбу вносят кипелки.

Выбор нагревательного прибора зависит от температуры кипения перегоняемой жидкости, ее горючести и взрывоопасности. Для равномерного нагревания лучше всего помещать перегонную колбу в соответствующую баню.

Так, нагревание горючих жидкостей с температурой кипения до 100 °С (ацетон, спирт, бензол) производят на водяной бане, которую нагревают на электрической плитке с закрытым элементом. Диэтиловый эфир перегоняют на заранее нагретой водяной бане, температуру которой поддерживают приливанием горячей воды, а не нагреванием. Горючие жидкости с температурой кипения выше 100 °С можно нагревать на электроплитках, а в некоторых случаях и на сетках, нагреваемых газовыми горелками. Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в течение секунды в приемник стекало не более двух капель перегоняемой жидкости (дистиллята). Перегонку нельзя проводить досуха. В колбе всегда должно оставаться немного (от 1 до 2 мл) жидкости.

В течение всей перегонки индивидуального вещества температура паров должна оставаться постоянной. Если в ходе перегонки температура поднимается, значит, перегоняется смесь веществ. В начальный момент перегонки температура обычно бывает ниже ожидаемой. Это может быть связано либо с инерцией ртутного термометра, либо с тем, что в первый момент отгоняются более летучие примеси. Поэтому первые порции дистиллята (до достижения постоянной температуры перегонки) собирают отдельно и отбрасывают. После того как температура установилась, собирают основную фракцию вещества в узком интервале температур (от 1 до 2 °С). Как только температура вновь начинает возрастать, приемник меняют для сбора другой фракции.

Температура кипения вещества зависит от давления. Указанные в справочниках значения температур кипения приведены к нормальному атмосферному давлению. Если перегонку ведут при ином давлении, то температура кипения перегоняемого вещества будет отличаться от справочной. В связи с этим нужно всегда фиксировать величину атмосферного давления, при котором производят перегонку. Методом простой перегонки часто приходится очищать растворители после проведения экстракции, представляющие вводно-органические смеси. Основу органической фазы, как правило, составляет растворитель, который содержит примеси экстрагента и экстрагируемого вещества. Метод можно применять, если примеси нелетучи или имеют температуру кипения, значительно

отличающуюся от температуры кипения самого растворителя.

*Опыт № 9 Очистка растворителя из водно-органической смеси простой перегонкой.*

*Реактивы и оборудование.* Водно-органическая смесь, безводный хлористый кальций или сернокислый натрий; прибор для простой перегонки, делительная воронка, колбы для хранения растворов.

*Задание.* Отделить чистое органическое вещество из водно-органической смеси методом простой перегонки. Определить физические константы очищенного вещества (см. подпункты 3.4, 3.5, 3.6).

*Методика.* Вводно-органическую смесь выделенного инженером-лаборантом объема помещают в делительную воронку. Воронку закрепляют в штативе и дают возможность в течение некоторого времени расслоиться фазам. В зависимости от плотности растворителя собирают верхний или нижний слой органической фазы. Затем засыпают осушитель (безводный хлористый кальций или сернокислый натрий) до тех пор, пока кусочки осушителя не перестанут слипаться при попадании в органическую фазу. Колбу плотно закрывают пробкой и оставляют в ней органический раствор сушиться при периодическом перемешивании в течение 1 часа (лучше до следующего занятия). Высушенный раствор заливают в круглодонную колбу и собирают прибор для простой перегонки. Перегоняют растворитель так, как описано в теоретической части.

*Опыт № 10. Очистка и обезвоживание этилового спирта.*

*Реактивы и оборудование.* Этиловый спирт (95,6 %, можно загрязненный), свежепрокаленный оксид кальция; круглодонная колба на 0,5 л, обратный холодильник, прибор для простой перегонки.

*Задание.* Получить абсолютизированный этиловый спирт из ректификата с использованием метода простой перегонки. Определить физические константы

очищенного вещества (см. подпункты 3.4, 3.5, 3.6).

Этиловый спирт, который используется в качестве растворителя, представляет собой азеотропную смесь, содержащую 4,4 % воды и имеющую температуру кипения 78,15 °С. Часто в синтетической практике используется обезвоженный этиловый спирт с концентрацией 99,5 %. Для получения такого спирта существует несколько способов (см. подпункт 2.9), один из которых основан на кипячении этилового спирта со свежепрокаленным оксидом кальция с последующей простой перегонкой. Обезвоживание проводят минимум за день до перегонки.

*Методика.* В круглодонную колбу емкостью 0,5 л заливают 250 мл 95,6%-ного этилового спирта и вносят 32,5 г свежепрокаленного оксида кальция. В горло колбы вставляют обратный холодильник и кипятят смесь на водяной бане в течение 6 ч. Затем оставляют на ночь и более; за это время куски оксида кальция большей частью превращаются в порошкообразную гидроокись кальция. Затем проводят простую перегонку. Алонж подбирают со шлифом или пробкой на конце, на отводную трубку алонжа закрепляют с помощью кусочка резинового шланга хлоркальциевую трубку с прокаленным хлоридом кальция или натронной известью.

Перегонку ведут по описанной в опыте № 9 методике сначала на слабокипящей водяной бане, а затем - на кипящей, причем первые 15 мл отбрасывают. Перегонка должна идти медленно. В результате получают 99,5 % этиловый спирт с температурой кипения 78,39 °С,  $d_4^{20} = 0,7893$ ,  $n_D^{20} = 1,3611$ .

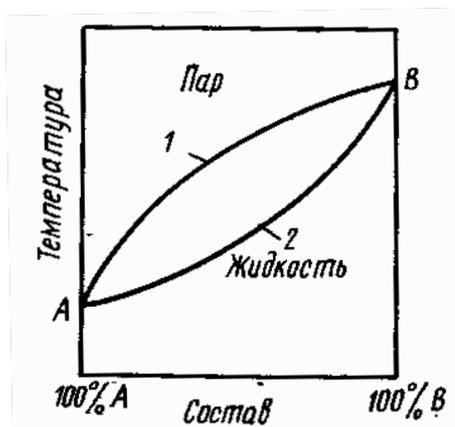
### **Вопросы и задания**

- 1 Что такое экстракция? В каких случаях ее применяют?
- 2 В каких приборах проводят экстракцию?
- 3 На чем основан метод простой перегонки? В каких случаях его применяют?
- 4 Зарисуйте прибор для простой перегонки. Из каких элементов он состоит и в чем их функциональное значение?
- 5 В чем заключается методика простой перегонки?

- 6 Зачем нужны кипелки в перегонной колбе?
- 7 На чем основаны очистка и обезвоживание этилового спирта?
- 8 Для чего на аллонже закрепляют хлоркальциевую трубку?

## 2.6.2 Фракционная перегонка

Дробная или фракционная перегонка является способом разделения гомогенной смеси жидких веществ, имеющих различную температуру кипения. В основе этого метода лежит закон, сформулированный Д. П Коноваловым, по которому в двухкомпонентной гетерогенной системе пар относительно богаче тем компонентом, добавление которого в систему повышает общее давление пара, и, следовательно, понижает температуру кипения жидкости. Т.е. при нагревании смеси двух жидкостей устанавливается равновесие между жидкой и паровой фазами. В паровой фазе при любой температуре содержится больше низкокипящего компонента, чем в жидкой (рисунок 2.18).

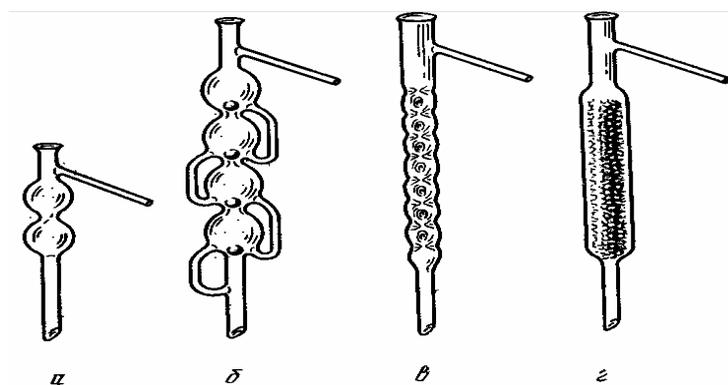


1 – кривая зависимости температуры кипения смеси от ее состава; 2 – кривая изменения состава пара.

Рисунок 2.18 — Диаграмма состояния жидкой бинарной системы

Как видно из рисунка, при конденсации такого пара получается жидкость иного состава по сравнению с исходной. Если эту жидкость перегонять повторно в

определенном интервале температуры, то получается смесь еще более обогащенная низкокипящим компонентом. Если же различие в температурах кипения компонентов смеси велико (80 °С и более), то в паровой фазе будет содержаться почти исключительно низкокипящий компонент, и такую смесь можно разделить простой перегонкой. В случае смеси более близкокипящих жидкостей паровая фаза всегда содержит оба компонента, и для разделения таких смесей используют фракционную перегонку. Фракционную перегонку проводят в приборе, похожем на прибор для простой перегонки, но снабженном дефлегматором (рисунок 2.19, 2.20).



а, б – шариковые дефлегматоры; в – елочный дефлегматор; з – дефлегматор с насадкой.

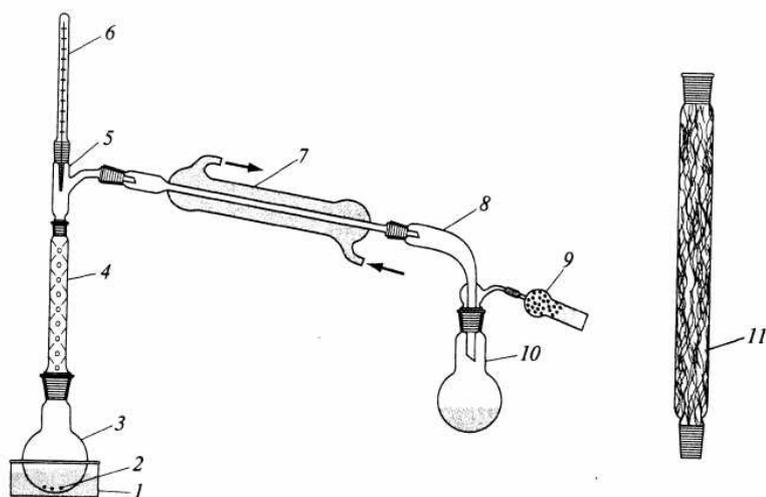
Рисунок 2.19 — Дефлегматоры

Сущность действия дефлегматора состоит в том, что при прохождении по нему паров происходит их охлаждение на стенках дефлегматора и частичная конденсация в первую очередь более высококипящего компонента. Конденсирующиеся пары в виде жидкости (*флегмы*) стекают обратно в перегонную колбу (отсюда и возникло название дефлегматора). Процесс повторяется многократно, и это обеспечивает высокую эффективность разделения компонентов смеси. Получаемый конденсат паров собирают в виде нескольких фракций. Температурный интервал сбора каждой фракции и число фракций подбирают эмпирически. Чем больше число фракций, тем эффективнее окажется разделение. В каждой из полученных фракций содержится смесь веществ, но первые фракции обогащены более летучим компонентом, а последние — менее летучим.

Получив набор фракций, перегонку повторяют, начиная с первой фракции. Из

нее собирают в более узком температурном интервале дистиллят, обогащенный летучим компонентом. Когда будет достигнута температура отбора второй фракции, перегонку прекращают, в перегонную колбу вносят вторую фракцию и перегонку повторяют до достижения температуры отбора третьей фракции и т. д. В результате нескольких циклов перегонки удастся разделить смесь на индивидуальные компоненты. Следует отметить, что в случаях фракционной перегонки смесей, у которых температуры кипения компонентов сильно различаются, разделение протекает значительно легче и быстрее. Иногда уже в ходе первой разгонки количество средней фракции оказывается невелико. При повторной перегонке крайних фракций при этом выделяются чистые компоненты.

Для исключения контакта перегнанного вещества с влагой воздуха служит алонж с тубусом (отводной трубкой). Алонж герметично соединен с колбой-приемником, а тубус — с хлоркальциевой трубкой (см. рисунок 2.20).



1 - баня; 2 - кипелки; 3 - перегонная колба; 4 - дефлегматор; 5 - насадка Вюрца; 6 - термометр; 7 - холодильник Либиха; 8 - алонж с отводом; 9 - хлоркальциевая трубка; 10 - колба-приемник; 11 – ректификационная колонка.

Рисунок 2.20 — Прибор для фракционной перегонки

**Ректификация** — это способ перегонки, являющийся частным случаем

фракционной перегонки. В одном приборе (ректификационной колонке) объединяется столько отдельных процессов перегонки, сколько необходимо для полного разделения смеси на индивидуальные компоненты. Т.е. создается ряд последовательных фазовых равновесий между стекающим обратно конденсатом (флегмой) и поднимающимся вверх паром в условиях известного температурного градиента по всей длине колонки. При этом высококипящий компонент все время частично конденсируется из паровой фазы, а низкокипящий частично испаряется из флегмы. Процесс многократно повторяется по всей высоте колонки. В результате на выходе из колонки в парах содержится почти исключительно более летучий компонент. В лабораторных условиях создать эффективную колонку достаточно трудно. Лабораторная ректификационная колонка представляет собой длинную стеклянную трубку, наполненную насадкой и снабженную изолирующей рубашкой (см. рисунок 4.20, 11).

Термоизоляция колонки необходима для достижения более полного равновесия между паром и жидкостью. Насадка обеспечивает большую поверхность контакта между поднимающимися по колонке парами и стекающей им навстречу флегмой. Эффективность действия колонки зависит от ее размеров и типа насадки, в качестве которой часто используют стеклянные бусы, кольца или короткие отрезки тонких стеклянных трубок. Ректификация — самый эффективный способ разделения смесей летучих веществ, в том числе и многокомпонентных. В лабораторных условиях этим методом удается разделить жидкости, температуры кипения которых различаются лишь на 10 °С.

Но далеко не все смеси можно разделить фракционной перегонкой. Многие двухкомпонентные системы при определенном составе имеют на диаграмме состояния минимум или максимум (рис. 2.21 а, б).

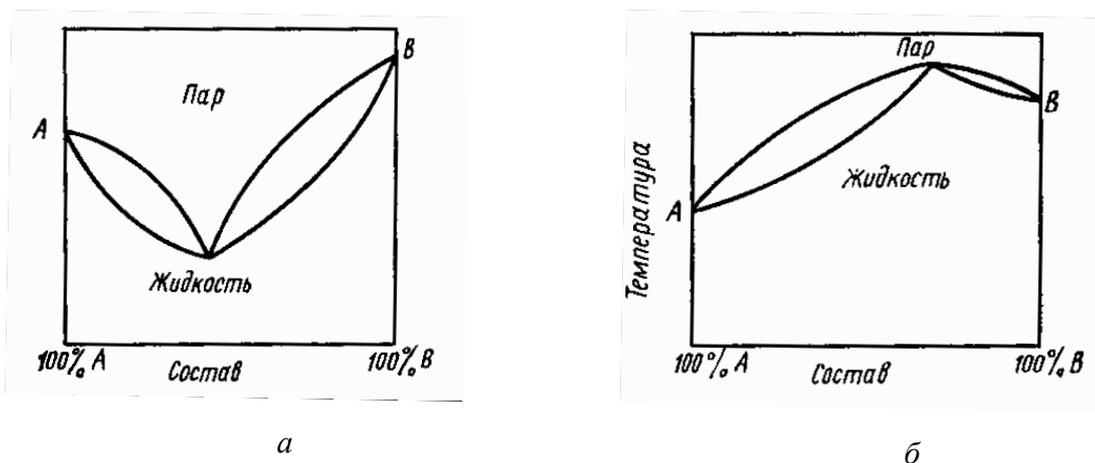


Рисунок 2.21 — Диаграмма состояния бинарной системы с минимумом (а) и максимумом (б) температуры кипения

Как установил Коновалов, в точках экстремумов состав пара и состав жидкости одинаков. Такие смеси называют азеотропными. *Азеотропные смеси* — это смеси жидкостей с определенным соотношением компонентов, у которых состав насыщенного пара и жидкости одинаков. Существуют двойные и тройные азеотропные смеси, которые кипят при постоянной температуре как индивидуальное вещество (таблица 2.1). Обычно температура кипения азеотропной смеси ниже кипения каждого из ее компонентов. Азеотропные смеси не разделяются на компоненты даже с помощью самой эффективной перегонки при атмосферном давлении. Однако, изменяя давление, азеотропную смесь можно разделить, потому что давление их паров практически никогда не изменяется пропорционально изменению давления.

Таблица 2.1 – Азеотропные двойные смеси с водой

Органическое вещество	Вода, %	Температура кипения, °С	
		органического вещества	азеотропной смеси
1	2	3	4
Диэтиловый эфир	1	35,60	34,00
Этилацетат	8	77,15	71,00
Этиловый спирт	4	78,39	78,15

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
Ацетон	12	56,24	56,00
Хлороформ	3	61,20	56,00
Пропанол-2	12	82,40	80,00
Пропанол-1	28	97,80	88,00
Бутанол-1	43	117,5	93,00

Отгонкой азеотропной смеси часто пользуются для обезвоживания растворителей или удаления воды из реакционной смеси. Например, для получения абсолютного спирта (99,5 %) используют отгонку из бинарной смеси спирта (95,6 %) и бензола тройной азеотропной смеси этиловый спирт-вода. Эта смесь кипит при температуре 64,85 °С и содержит 18,5 % спирта, 74,1 % бензола и 7,4 % воды. Для абсолютирования к спирту добавляют такое количество бензола, которое требуется для образования тройной азеотропной смеси.

*Опыт № 11 Фракционная перегонка смеси двух растворителей.*

*Реактивы и оборудование.* Бинарная смесь двух растворителей, круглодонная колба (100 мл), дефлегматор, насадка Вюрца, термометр, нисходящий холодильник Либиха, алонж, приёмная колба (7 шт.), мерный цилиндр (25 мл, 7 шт.), колбонагреватель, «кипелки»

*Задание.* По заданию преподавателя осуществить разгонку какой-либо из бинарных смесей: бензол – толуол, четыреххлористый углерод – ксилол (*o*-, *m*- или *n*-) или бензол – ксилол. Замерить объемы разделенных веществ, рассчитать выход, определить физические константы каждого вещества (см. подпункты 3.4, 3.5, 3.6) и записать выводы по полученным данным.

Ниже описано проведение опыта на примере смеси толуол-бензол, т.е. смеси компонентов, наиболее близко кипящих друг к другу среди предлагаемых. Температура кипения чистого бензола 80,1 °С, а чистого толуола – 110,6 °С. Разность температур кипения компонентов составляет 30 °С. Этот температурный

интервал делят на три равные части (по 10 °С), поскольку при перегонке собирают три фракции. Эти фракции по температурному интервалу разделяют следующим образом: 1 фракция — от 80 до 90 °С; 2 фракция — от 90 °С до 100 °С; 3 фракция — от 100 °С до 110 °С.

*Методика.* 100 мл бинарной смеси заливают в круглодонную колбу, бросают кипелки и собирают прибор для фракционной перегонки. Включают колбонагреватель или электроплитку и регулируют нагрев таким образом, чтобы дистиллят поступал в приемник со скоростью не более 30 капель в минуту. Каждую из указанных фракций собирают в отдельный приемник. Дальнейшее, более тщательное разделение смеси проводят при второй перегонке фракций. Эта перегонка проводится в аналогичном приборе, но используется перегонная колба меньшего размера. В колбу наливают первую фракцию и медленно ее перегоняют, разделив температурный интервал снова на три части по фракциям, собирая каждую в отдельный приемник: приемник №1 – от 80 °С до 83 °С, приемник №2 – от 83 °С до 86 °С, приемник №3 – от 86 °С до 90 °С. Прекратив перегонку и охладив колбу, к остатку в перегонной колбе приливают вторую фракцию (собранный в интервале от 90 °С до 100 °С), добавляют новые кипелки и продолжают перегонку. Во второй фракции содержится некоторое количество бензола, поэтому при перегонке этой фракции надо собирать в приемники №№ 1, 2, 3 погоны, кипящие при температурах дистиллятов, находящихся в приемниках. Смесь, перегоняющуюся при температуре от 90 °С до 100 °С, собирают в новый приемник №4. После охлаждения колбы к остатку, полученному при перегонке второй фракции приливают третью фракцию (интервал от 100 °С до 110 °С). В ходе ее перегонки отбирают смесь, кипящую ниже 100 °С, в приемник №4. Далее собирают погоны в следующих температурных интервалах: №5 – от 100 °С до 104 °С, приемник №6 – от 104 °С до 107 °С, приемник №7 – от 107 °С до 110 °С.

Фракция от 80 °С до 83 °С представляет собой практически чистый бензол, фракция от 107 °С до 110 °С – чистый толуол. Фракции от 83 °С до 86 °С и от 86 °С до 90 °С обогащены бензолом. Фракции от 100 °С до 104 °С и от 104 °С до 107 °С обогащены толуолом. В ходе повторных перегонок объемы крайних фракций

увеличиваются, а средних — уменьшаются.

Если в результате второй перегонки получены значительные количества (более 2 мл) фракций, обогащенных бензолом или толуолом, разгоняют их еще раз.

Ввиду большого количества перегонок неизбежны сравнительно большие потери вещества (однако они не должны превышать 20 %).

После сбора фракций практически чистых веществ замеряют с помощью мерного цилиндра объемы этих фракций и рассчитывают примерный объемный состав исходной бинарной смеси.

Для выделения компонентов в чистом состоянии бензольную и толуольную фракцию перегоняют с поверенным термометром, выделяя фракции бензола в пределах от 80 °С до 82 °С или толуола – от 108,5 °С до 110,5 °С. Затем определяют плотность и показатель преломления индивидуальных веществ и сравнивают их со справочными данными (см. таблицу 2.2).

Таблица 2.2 – Константы компонентов бинарных смесей для фракционной перегонки

Органическое вещество	$T_{\text{кип.}}, \text{ }^\circ\text{C}$	Плотность $d_4^{20}$	Показатель преломления $n_D^{20}$
Бензол	80,1	0,879	1,5017
Толуол	110,6	0,867	1,4969
Четыреххлористый углерод	76,8	1,595	1,4630
о-Ксилол	144	0,897	1,5054
м-Ксилол	139,3	0,864	1,4972
п-Ксилол	138,5	0,861	1,4958

*Опыт № 12. Определение состава бинарной смеси с помощью фракционной перегонки.*

*Реактивы и оборудование.* Бинарная смесь для разгонки (этанол–бутанол, хлороформ–толуол, ацетон–толуол) по заданию преподавателя, коническая воронка,

круглодонная колба (100 мл), дефлегматор, насадка Вюрца, термометр, нисходящий холодильник Либиха, алонж, мерный цилиндр (25 мл, 3 шт.), приёмная колба (3 шт.), нагреватель, кипелки.

*Задание.* Необходимо провести разделение смеси двух жидкостей путем ректификации, определить температуры кипения каждой фракции, измерить показатели преломления. Построить график зависимости объём отгона – температура кипения. Определить с помощью физических констант качественный состав смеси, рассчитать количественный состав смеси (в об. %)

*Методика.* 40 мл смеси неизвестного состава, подлежащей разделению, внести в круглодонную колбу, добавить несколько кипелок (достаточно двух-трех штук) и собрать установку для перегонки, как показано на рисунке 2.13. Тип холодильника (с водяной рубашкой или воздушный) выбирается преподавателем (или инженером) в зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости (см. таблицы 2.3, 3.1). Если к алонжу необходимо присоединить трубку с осушителем, проверьте, чтобы вещество в ней было рыхлым и не содержало слежавшихся участков, которые могут затруднить воздухообмен.

С момента появления первых капель дистиллята и до установления постоянной температуры кипения собирается *предгон* – легколетучие примеси, содержащиеся в перегоняемой жидкости. Необходимо записать температуру начала перегонки (появление первых капель дистиллята) и измерить объём предгона. На этом же этапе путем регулировки нагрева плитки необходимо добиться оптимальной скорости отгонки (одна-две капли в секунду), т.к. при более высокой скорости перегонки нельзя добиться разделения жидкостей.

С момента сбора первой фракции и до конца разгонки перегоняемые вещества необходимо собирать в мерные цилиндры, фиксируя при этом показания термометра на каждые 2 мл дистиллята.

После установления постоянной температуры кипения колба – приемник заменяется на мерный цилиндр и собирается первая основная фракция. Когда температура паров начнет подниматься, в чистый мерный цилиндр собирается промежуточная фракция. Когда температура паров вновь станет постоянной,

собирается вторая основная фракция. Заканчивать перегонку следует, когда в перегонной колбе останется порядка 2 мл смеси.

По окончании перегонки необходимо построить график зависимости объём отгона – температура кипения, записать в рабочий журнал объёмы первой и второй основных фракций, температуры их кипения, а затем измерить показатели преломления основных фракций и сравнить их с литературными данными. Рассчитайте состав смеси (в объёмных процентах), определите по справочным данным, какие жидкости входили в смесь [8].

### **Вопросы и задания**

1 Чем отличается фракционная перегонка от простой? В каких случаях она применяется?

2 В чем разница в приборах для простой и фракционной перегонки? Зарисуйте прибор для фракционной перегонки.

3 Что такое дефлегматор, каково его назначение?

4 Что такое крайние фракции? Каков состав они имеют? Из каких элементов он состоит и в чем их функциональное значение?

5 В чем заключается методика фракционной перегонки?

6 Что такое азеотропная смесь? Где применяется свойство веществ образовывать двойные и тройные азеотропы?

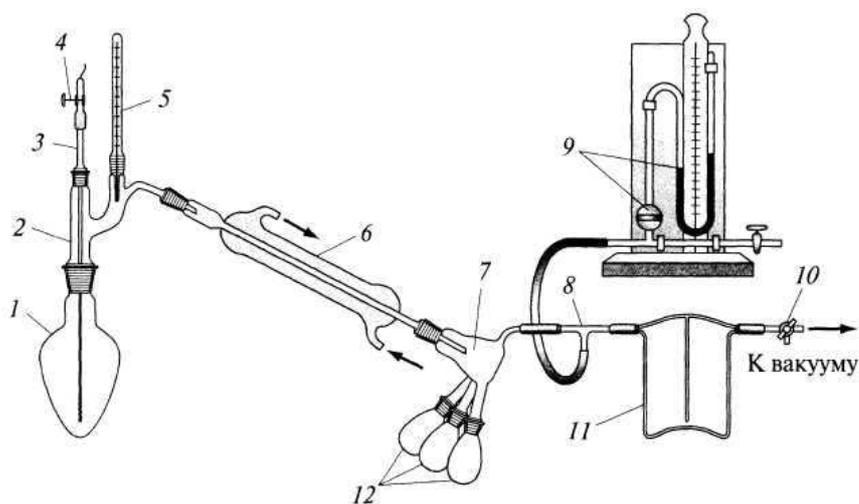
7 В чем особенности метода ректификации?

### **2.6.3 Перегонка в вакууме**

Этот вид перегонки применяется тогда, когда температура кипения соединения при атмосферном давлении слишком высока (выше 200 °С) или оно разлагается при температуре кипения. При этом используется свойство всех веществ снижать температуру кипения с уменьшением давления. Для приблизительной

оценки температуры кипения вещества в вакууме руководствуются следующим эмпирическим правилом: при уменьшении внешнего давления вдвое температура кипения вещества понижается на 20 °С.

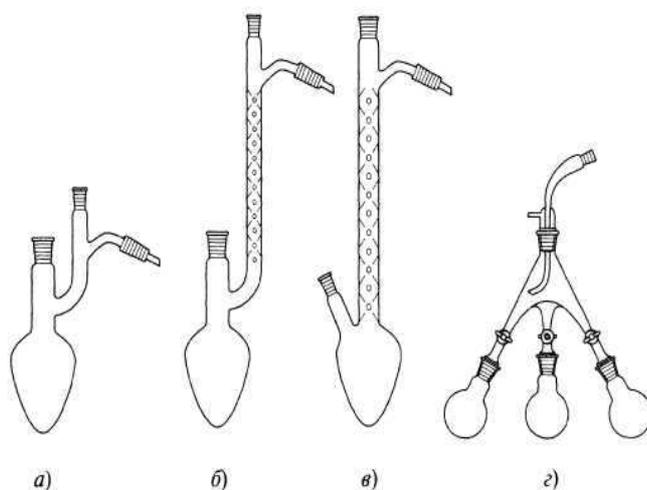
Прибор для перегонки в вакууме (рисунок 2.22) отличается от прибора для перегонки при атмосферном давлении тем, что в качестве перегонной колбы используется колба с насадкой Кляйзена (может быть использована также колба Арбузова, Фаворского), снабженная капилляром с очень маленьким внутренним диаметром. Через этот капилляр в вакуумированную систему тонкой струйкой, пробулькивая через жидкость в перегонной колбе, поступает воздух, и таким образом капилляр выполняет ту же роль, что и кипятильники при простой перегонке. Капилляр должен доходить практически до самого дна колбы. Сверху на него надевают кусок резинового вакуумного шланга со вставленной тонкой проволоочкой, снабженный винтовым зажимом Гофмана для тонкой регулировки скорости прохождения через него пузырьков воздуха или инертного газа (азота или аргона, если перегонку ведут в условиях, не допускающих контакта перегоняемого вещества с воздухом).



1 – перегонная колба; 2 – насадка Кляйзена; 3 – капилляр; 4 – зажим Гофмана; 5 – термометр; 6 – холодильник Либиха; 7 – алонж-паук; 8 – тройник; 9 – манометр с краном; 10 – трехходовой кран; 11 – предохранительная склянка; 12 – приемники.

Рисунок 2.22 — Прибор для перегонки в вакууме

Для перегонки в глубоком вакууме и при высоких температурах предпочтительно использовать цельнопаянные перегонные колбы — обычную колбу Кляйзена, колбу Кляйзена с дефлегматором, колбу Фаворского, колбу Арбузова (рисунок 2.23, *a* – *в*, рисунок 2.24). Отбор фракций при фракционной вакуумной перегонке производят с помощью специальных аллонжей различных конструкций, называемых «пауками» (рисунок 2.23, *г*). Паук позволяет менять приемник, не отключая систему от вакуума. В систему для вакуумной перегонки обязательно входят предохранительная склянка и манометр. Манометр и прибор для перегонки присоединяют к вакуумному насосу параллельно. Перегонный прибор, предохранительную склянку и манометр соединяют между собой вакуумными шлангами. Если собирается прибор на шлифах, все они должны быть предварительно смазаны вакуумной смазкой.



*a* — колба Кляйзена; *б* — колба Кляйзена с дефлегматором; *в* — колба Фаворского; *г* — алонж-паук с тремя приемниками и трехходовыми кранами.

Рисунок 2.23 — Посуда для перегонки в вакууме

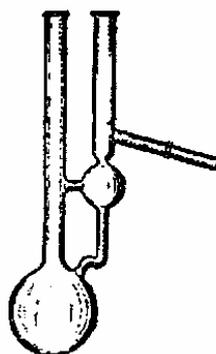


Рисунок 2.24 — Колба Арбузова

Вакуум можно создать водоструйным (до 0,5 - 0,8 кПа, или 4 – 6 мм рт. ст.) и масляным (до 0,07 – 0,13 кПа, или 0,5 – 1,0 мм рт. ст.) насосами (рисунок 2.25). Более глубокий вакуум получают с помощью ртутных и диффузионных насосов. Водоструйные насосы прикрепляют к водопроводному крану при помощи куска толстостенного резинового шланга и закрепляют хомутами. Внутренняя часть водоструйного насоса (рисунок 2.25) состоит из двух вставленных одна в другую стеклянных трубок различного диаметра. Верхняя трубка сужается в нижней части, вода проходит через нее очень тонкой струей с большой скоростью, увлекая за собой молекулы воздуха и создавая разрежение во внешней камере. Водоструйные насосы изготавливают из стекла, нержавеющей стали или тефлона.

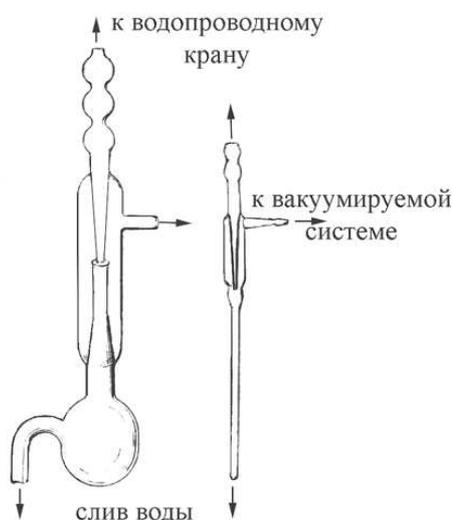


Рисунок 2.25 — Водоструйные насосы

Перегоняемое вещество помещают в перегонную колбу (обычно Кляйзена), соединяют систему с вакуумом (для этой цели лучше воспользоваться трехходовым краном) и проверяют герметичность системы с помощью манометра.

***Перегонку в вакууме обязательно проводят в защитных очках или маске!***

Для приблизительной оценки температуры кипения при пониженном давлении можно использовать следующее эмпирическое правило: при уменьшении внешнего давления вдвое, температура кипения понижается примерно на 15 °С. Например, если вещество при давлении 760 мм рт. ст. кипит при 200 °С, то при 380 мм рт. ст. уже закипит приблизительно при 185 °С. Чтобы составить представление о соответствии наблюдаемой температуры кипения перегоняемого при любом остаточном давлении вещества с литературными данными, можно использовать номограмму, представленную на рисунке 2.26. Для этого надо наложить на рисунок короткую линейку так, чтобы она пересекла правую шкалу в точке, соответствующей наблюдаемому при перегонке давлению, а среднюю шкалу – в точке, соответствующей температуре кипения перегоняемой жидкости при атмосферном давлении. Тогда точка пересечения этой линейки с левой шкалой будет примерно соответствовать температуре кипения жидкости при достигнутом в приборе вакууме.

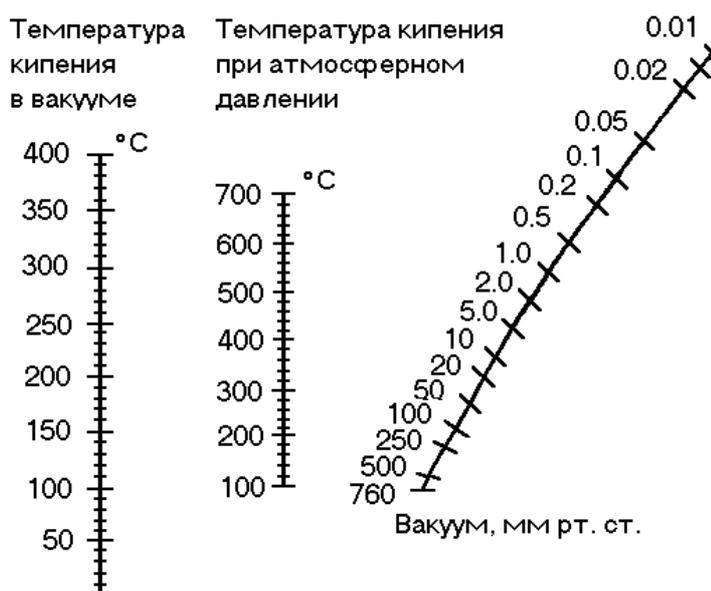


Рисунок 2.26 — Номограмма давление – температура кипения жидкости

По достижении нужного вакуума начинают нагревание колбы. В ходе перегонки следят за температурой и давлением. Для контроля давления в системе кран манометра периодически открывают и, сделав замер, закрывают. По окончании перегонки сначала удаляют источник нагрева, колбе дают немного охладиться и лишь после этого медленно соединяют прибор с атмосферой. Для этого сначала полностью открывают зажим Гофмана на капилляре, затем открывают трехходовой кран и только тогда выключают насос. Осторожно открывая кран манометра, медленно впускают в него воздух. Это особенно важно при работе с ртутным манометром, так как если кран открыть быстро, то резко поднимающаяся ртуть может разбить стеклянную трубку манометра.

Для очистки веществ, разлагающихся даже при температуре кипения в глубоком вакууме (обычно это вещества с высокой молекулярной массой), используют молекулярную перегонку. Ее сущность заключается в создании таких условий, при которых молекулы вещества, оторвавшись от испаряющейся поверхности, достигают конденсирующей поверхности, не сталкиваясь с другими молекулами. Это происходит в том случае, когда расстояние между испаряющейся и конденсирующей поверхностями меньше средней длины пробега молекул, которая обратно пропорциональна давлению и уменьшается с возрастанием молекулярной массы вещества. При молекулярной перегонке отсутствует насыщенная газовая фаза и газовые законы не соблюдаются. В этих условиях теряет смысл температура кипения и точное измерение давления. Достаточной характеристикой является температура бани и порядок величины остаточного давления (от 0,133 Па до 0,0133 Па, или от  $10^{-3}$  мм рт. ст. до  $10^{-4}$  мм рт. ст.). Такой вакуум создается действием двух насосов – форвакуумного (масляный или водоструйный) и ртутного капельного или диффузионно-пароструйного [8].

*Опыт № 13 Очистка бензальдегида методом перегонки в вакууме.*

*Реактивы и оборудование.* Бензальдегид, 10 % раствор гидрокарбоната натрия, диэтиловый эфир, безводная соль (сульфат натрия или сульфат магния); прибор для

перегонки в вакууме.

*Задание.* Осуществить очистку бензальдегида от бензойной кислоты с помощью химического метода с последующей перегонкой под вакуумом. Определить массу выделенной бензойной кислоты, измерить объем отогнанного бензальдегида, рассчитать выход вещества. Определить физические константы бензальдегида и сделать выводы по итогам работы.

Структурная формула ароматического альдегида бензальдегида ( $T_{\text{кип.}} 179\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $d_{20}^4 1,0477$ ;  $n_D^{20} 1,5455$ ) приведена на рисунке 2.27

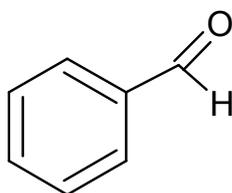


Рисунок 2.27 — Структурная формула бензальдегида

Вещество разлагается при температуре кипения. Бензальдегид легко окисляется на воздухе до бензойной кислоты, поэтому перед проведением перегонки его очищают от бензойной кислоты. Для этого используют водный раствор гидрокарбоната натрия. Бензойная кислота реагирует с содой с образованием водорастворимой соли, которая переходит в водную фазу, после чего ее отделяют от бензальдегида с водной фазой в делительной воронке. Перед перегонкой бензальдегид сушат. Для этого используют безводные сульфат натрия или сульфат магния.

*Методика.* 50 мл бензальдегида помещают в делительную воронку на 200-500 мл и приливают 20 мл 10 % раствора гидрокарбоната натрия (сода). Делительную воронку закрывают пробкой и осторожно перемешивают содержимое, постоянно стравливая выделяющийся газ через кран. Затем воронку укрепляют в штативе для расслоения фаз. Органическую фазу сливают в отдельную колбу через кран. Водную фазу сливают в колбу для выделения бензойной кислоты. Если органическая фаза плохо отделяется от воды, добавляют немного диэтилового эфира. Органический

слой снова загружают в воронку и заливают новую порцию 10 % раствора соды. Операции повторяют до тех пор, пока при встряхивании содержимого воронки не перестанет выделяться газ. Затем промывают органическую фазу в делительной воронке водой (два-три раза по 50 мл). Все водные растворы собирают в одной и той же колбе.

После отстаивания фаз в воронке нижний органический слой сливают в чистую сухую колбу с пробкой, засыпают около 1 столовой ложки безводной соли, встряхивают в течение от 30 мин до 1 часа, затем переливают в колбу для вакуумной перегонки и собирают прибор для вакуумной перегонки. При перегонке собирают фракцию, которая кипит при постоянной температуре. По окончании перегонки охлаждают прибор, затем запускают воздух в прибор, после чего прибор разбирают. Объем перегнанного бензальдегида измеряют и определяют его показатель преломления. Определяют выход бензальдегида в процентах. В водный содовый раствор добавляют 10 % раствор серной кислоты до кислой реакции. Выделившийся осадок бензойной кислоты отфильтровывают и перекристаллизовывают из дистиллированной воды. После фильтрования осадок бензойной кислоты сушат при температуре  $(100 \pm 5)$  °С, затем взвешивают. Определяют процент содержания бензойной кислоты в исходном бензальдегиде.

### **Вопросы и задания**

- 1 В каких случаях применяют перегонку в вакууме?
- 2 В чем особенности прибора для вакуумной перегонки? Каково предназначение отдельных деталей прибора? Зарисуйте прибор для вакуумной перегонки.
- 3 Какая примесь образуется в бензальдегиде при хранении? Как проводят очистку от нее?
- 4 В каком порядке производятся операции вакуумной перегонки?
- 5 Как следует отключать вакуумный насос после завершения перегонки?
- 6 Какие меры предосторожности следует принимать при работе с

прибором, находящемся при пониженном давлении?

#### 2.6.4 Перегонка с водяным паром

Этот метод основан на том, что высококипящие не смешивающиеся или мало смешивающиеся с водой вещества при пропускании через них водяного пара улетучиваются и вместе конденсируются в холодильнике. Собранный в приемник дистиллят в виде двух слоев несмешивающихся жидкостей разделяют затем в делительной воронке.

Летучесть с водяным паром не является специфической особенностью какой-либо группы веществ, а зависит лишь от достаточного давления пара вещества при данной температуре и в присутствии воды. Давление паров несмешивающихся веществ не зависит друг от друга (в отличие, например, от случая азеотропных смесей). При этом общее давление пара над системой, состоящей из нескольких летучих веществ, равно по закону Дальтона сумме парциальных давлений каждого компонента. Парциальное давление каждого из несмешивающихся компонентов в свою очередь соответствует давлению пара над чистым веществом ( $p_0$ ). Таким образом, общее давление паров двух несмешивающихся компонентов зависит только от их соотношения. Следовательно, чем больше несмешивающихся компонентов в данной смеси, тем при более низких парциальных давлениях общее давление станет равным атмосферному (условие закипания жидкости). Т.е. для закипания подобных смесей требуется температура ниже температуры кипения наиболее низкокипящего компонента. На этом свойстве основана перегонка с водяным паром. Пропускание через загрязненное вещество водяного пара способствует существенному понижению температуры перегонки: температура кипения смеси ниже температуры кипения низкокипящего компонента (воды). С помощью перегонки с водяным паром удастся перегнать при температуре около 100 °С вещества, кипящие существенно выше (таблица 2.3).

Перегонка с водяным паром в отличие от обычной может быть

избирательной, т.к. одни нерастворимые вещества перегоняются с паром, а другие – нет. Некоторые вещества перегоняются настолько медленно, что возможно разделение смесей на узкие фракции.

Чтобы установить, обладает ли вещество летучестью с водяным паром, проводят предварительную пробу. К небольшому количеству вещества добавляют 2 мл воды и смесь нагревают до кипения. Если конденсат мутный, вещество можно перегонять с водяным паром.

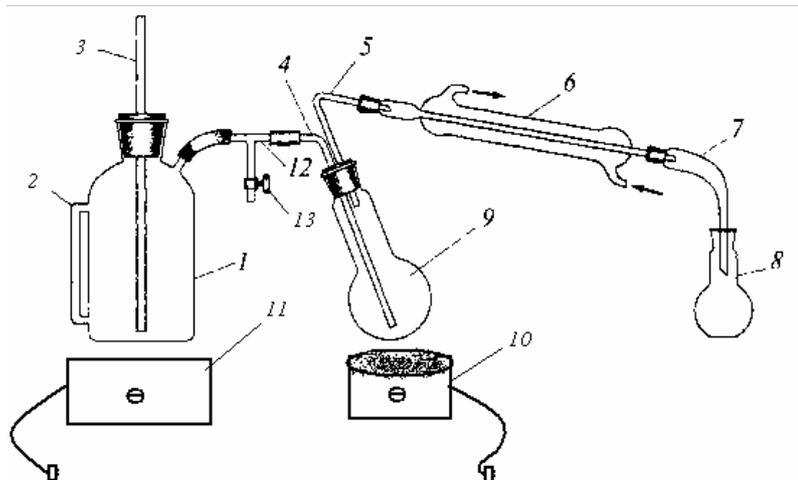
Таблица 2.3 — Некоторые вещества, перегоняемые с водяным паром

Вещество	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Температура перегонки с водяным паром, $^\circ\text{C}$
Фенол	182,0	98,6
Анилин	184,4	98,5
о-Крезол	190,1	98,8
Нитробензол	210,9	99,3
Нафталин	218,2	99,3

Пробу проводят в приборе для простой перегонки или в маленьком химическом стаканчике, который закрывают часовым стеклом, выполняющим роль холодильника. Прибор для перегонки с паром изображен на рисунке 2.28.

Парообразователь представляет собой сосуд, снабженный водомерным стеклом и предохранительной трубкой. Трубка служит для выравнивания давления и должна доходить почти до дна. Перегонку начинают с того, что воду в парообразователе доводят до кипения и, перекрыв зажим на тройнике, направляют струю пара в перегонную колбу. Пар проходит через перегоняемую смесь и, увлекая за собой перегоняемый компонент смеси, поступает в холодильник и далее в виде конденсата в приемник. Обычно перегонную колбу также нагревают, чтобы в ней не конденсировался водяной пар. Перегонку ведут до тех пор, пока дистиллят не перестанет разделяться на две фазы. Когда будет перегоняться только вода (прозрачные капли), открывают зажим на тройнике и лишь после этого прекращают

нагревание паровика.



1 – парообразователь; 2 – водомерная трубка; 3 – предохранительная трубка; 4, 5 – паропроводящая трубка; 6 – холодильник Либиха; 7 – алонж; 8 – приемник; 9 – перегонная колба; 10 – колбонагреватель; 11 – электроплитка; 12 – тройник; 13 – зажим.

Рисунок 2.28 — Прибор для перегонки с водяным паром

Очистка органических веществ путем перегонки с паром часто дает лучшие результаты, чем обычная перегонка. Особенно она эффективна в тех случаях, когда очистке подлежит продукт, сильно загрязненный смолистыми веществами. Используя перегонку с паром можно также выделять твердые вещества из их растворов в высококипящих растворителях, очищать нелетучие жидкости от следов растворителя, отделять летучие изомеры от нелетучих и т.д.

#### *Опыт № 14. Очистка органического вещества перегонкой с паром*

*Реактивы и оборудование.* Органическое вещество, вода дистиллированная, диэтиловый эфир или этилацетат; прибор для перегонки с паром, делительная воронка, два нагревательных прибора (электроплитки или колбонагреватели).

*Задание.* По заданию преподавателя провести очистку одного из следующих органических соединений, загрязненных смолистыми веществами: фенол, анилин,

о-крезол или нитробензол. Разделить полученную водно-органическую смесь на делительной воронке с применением экстрагента для органического вещества (в случае образования стойкой эмульсии) и далее отогнать растворитель методом простой перегонки. Замерить объем очищенного вещества, рассчитать выход и определить его физические константы. Сделать выводы по результатам работы.

*Методика.* Собрать прибор для перегонки с паром, поместив в перегонную колбу 40 мл органического вещества и 100 мл воды. Затем проводят перегонку, как описано в теоретической части. Собранную в приемнике водно-органическую смесь помещают в делительную воронку и экстрагируют (см. подпункт 2.2) органическое вещество двумя-тремя порциями органического растворителя (диэтилового эфира или этилацетата) по 15 мл до тех пор, пока водная фаза не станет прозрачной.

Органический слой после отделения переливают в плоскодонную колбу с пробкой, засыпают осушитель небольшими порциями до тех пор, пока кристаллы осушителя не перестанут слипаться, плотно закрывают пробкой и оставляют сушиться до следующего занятия.

Высушенную органическую фазу перегоняют методом простой перегонки. При этом растворитель (этилацетат с  $T_{кип.} 77,1$  °С или диэтиловый эфир с  $T_{кип.} 35,6$  °С) отгоняют на кипящей водяной бане таким образом, чтобы дистиллят поступал в приемник со скоростью не более 30 капель в минуту. После отгонки растворителя в перегонной колбе остается практически чистое органическое соединение, которое, по указанию преподавателя студент также перегоняет методом простой перегонки.

Мерным цилиндром измеряют объем полученного органического вещества, определяют выход вещества. Проводят идентификацию органического соединения, определив показатель преломления и температуру кипения.

### **Вопросы и задания**

1 В каких случаях применяют перегонку с паром? На чем основан этот метод? В чем его преимущества?

2 Как определить, можно ли очищать какое-то органическое вещество перегонкой с паром?

3 В каком приборе проводят перегонку с паром? Каково предназначение отдельных деталей прибора? Зарисуйте прибор для перегонки с паром.

4 В какой последовательности проводят операции перегонки с паром?

5 В каком порядке разбирается прибор?

6 Какие меры предосторожности следует принимать при работе с прибором, находящемся при пониженном давлении?

## 2.7 Химические методы очистки основных органических растворителей

В тех случаях, когда вещества образуют азеотропные смеси, а другими физическими методами (кристаллизация, экстракция) разделить их также не удастся, применяют химические методы очистки. большей частью это относится к органическим растворителям, чистота которых в значительной степени определяет успех синтеза.

Чаще всего приходится освобождать растворитель от остатка воды, которая не может быть полностью удалена отгонкой. Но вместе с тем промышленные образцы растворителей могут содержать и другие примеси. Так, бензолу сопутствует тиофен, простые эфиры в процессе хранения образуют перекиси и т.д. Поэтому в каждом конкретном случае в зависимости от возможных примесей разрабатывают индивидуальный способ очистки на основе общего для данного класса.

**Бензол** ( $T_{пл.}$  5,533 °C;  $T_{кип.}$  80,1 °C;  $n_D^{20}$  1,5011;  $n_D^{30}$  1,49478;  $d_4^{20}$  0,879 г/см<sup>3</sup>;  $d_4^{30}$  0,8685 г/см<sup>3</sup>). Технический бензол содержит порядка 0,05 % тиофена, который нельзя отделить ни фракционной перегонкой, ни дробной кристаллизацией. Наличие тиофена обнаруживают «йодофениловой» реакцией: 3 мл бензола встряхивают с раствором 10 мл изатина (индол-2,3-диона) в 60 мл концентрированной серной кислоты и оставляют на 15 минут. Окрашивание сернокислотного слоя в сине-

зеленый цвет указывает на присутствие тиофена. Для удаления тиофена из бензола используют его способность сульфироваться серной кислотой (бензол в этих условиях не вступает в реакцию).

*Методика.* К техническому бензолу приливают концентрированную серную кислоту в объеме 10 % от объема бензола, встряхивают в течение 20 минут, после разделения фаз сливают нижний сернокислотный слой. Обработку повторяют до тех пор, пока кислотный слой не останется бесцветным или слабо окрашенным в желтоватый цвет, а проба на тиофен станет отрицательной. Очищенный таким образом бензол промывают два раза водой, 10 % раствором гидроксида натрия, снова водой, а затем высушивают безводным хлоридом кальция. Последний этап – простая или фракционная перегонка с отбором фракции в интервале от 80 °С до 81 °С.

Аналогично описанному проводят очистку толуола, следя за тем, чтобы температура не превышала 30 °С, так как толуол сульфировается гораздо легче бензола [2].

**Внимание! Все операции при работе с бензолом необходимо выполнять только под вытяжкой, в резиновых перчатках, вдали от открытого пламени или включенных электрообогревателей!**

*Бензол – легко воспламеняющаяся жидкость. При вдыхании паров бензола поражается нервная система, появляются головные боли, тошнота, состояние наркотического опьянения. Бензол является кровяным и сосудистым ядом; попадание на кожу может вызвать дерматит. При попадании внутрь в сильно высоких концентрациях – мгновенная потеря сознания и смерть в течение нескольких минут [9].*

Таблица 2.4 – Температурные константы азеотропных смесей бензола

Компоненты	Состав азеотропа, %				$T_{кип.}$ , °С
	2	3	4	5	
1					6
вода – гептан – этанол – бензол	6,80	12,10	18,70	62,40	64,79
метанол – бензол	38,00	62,00	-	-	58,00

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6
этанол – бензол	31,70	68,30	-	-	67,90
вода – бензол	9,00	91,00	-	-	69,80
муравьиная кислота – бензол	33,00	67,00	-	-	71,00
1-пропанол – бензол	26,90	83,10	-	-	77,10

*Этиловый спирт* ( $T_{пл.}$  минус 114,15 °С;  $T_{кип.}$  78,39 °С;  $d_4^{20}$  0,78945 г/см<sup>3</sup>;  $d_4^{25}$  0,78522 г/см<sup>3</sup>;  $d_4^{30}$  0,78097 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,3611). Товарный этиловый спирт-ректификат представляет собой азеотропную смесь, содержащую обычно 95,6 % этанола и 4,4 % воды ( $T_{кип.}$  78,18 °С). Синтетический этиловый спирт загрязнен уксусным альдегидом, ацетоном. Спирт, полученный брожением, содержит высшие спирты (сивушные масла). Технический абсолютный спирт, получаемый перегонкой 95 % спирта с бензолом, может содержать небольшие количества бензола и воды.

Для многих целей используется спирт, называемый «абсолютным». Согласно техническим условиям, установленным еще в 1937 г., абсолютный спирт должен был удовлетворять следующим условиям: крепость не менее 99,7 % об., содержание альдегидов не более 5 мг на 100 г спирта, содержание органических кислот в пересчете на уксусную не более 1 мг на 100 мл. Не следует смешивать два понятия: безводный и абсолютный спирт. Последний может и не быть безводным. Спирт не должен содержать сухого остатка, минеральных кислот, щелочей и фурфурола. Цвет — полностью прозрачный, неокрашенный. Спирт не должен иметь посторонний запах и вкус.

Абсолютизировать этиловый спирт можно азеотропной перегонкой с бензолом (требует применения ректификационной колонки) или с помощью свежеприготовленного оксида кальция, безводной серноокислой меди, магния и натрия (химические способы абсолютизации и обезвоживания).

*Метод абсолютизации перегонкой с бензолом.* Метод основан на различии в температурах кипения азеотропов бинарных и тройных смесей. Азеотропные точки тройных смесей на диаграмме состояния имеют более глубокий минимум по сравнению с бинарными смесями, содержащими те же компоненты. Так, из

компонентов тройной смеси – спирта, воды и бензола – могут быть образованы три бинарные смеси: а) спирт – вода; б) бензол – вода; в) спирт – бензол. Минимумы температур кипения и состав этих смесей составляют: а) 78,15 °С (95,57 % этанола, 4,43 % воды); б) 69,25 °С (91,17 % бензола, 8,83 % воды); в) 68,25 °С (32,4 % этанола, 67,6 % бензола). При этом тройная смесь кипит при еще более низкой температуре (64,85 °С) и первоначально при ректификации водно-спиртовой смеси в присутствии бензола будет уходить этот азеотроп как головной продукт, унося всю имеющуюся в перегоняемой системе воду (в соотношении: 18,5 % этанола, 7,4 % воды, 74,1 % бензола). Однако количество воды не должно быть велико (водно-спиртовой раствор, поступающий на абсолютизирование, должен содержать не менее 80 % мас. спирта). Содержание воды в полученном абсолютном этиловом спирте устанавливают по его плотности. Абсолютный 99,95 – 100 % этиловый спирт очень гигроскопичен, поэтому его необходимо хранить в склянке с хорошо притертой крышкой.

*Метод абсолютизации этанола с оксидом кальция.* Метод основан на взаимодействии свежеприготовленного обезвоженного оксида кальция с водой ректификата.

*Методика.* Обезвоженный оксид кальция получают путем прокаливании небольших кусков мрамора в муфельной печи при температуре 800 – 1000 °С в течение пяти-шести часов. Сразу после охлаждения образовавшийся оксид переносят в склянку с хорошо притертой крышкой, предназначенную для абсолютирования спирта. Товарный (продажный) оксид рекомендуется прокалить в течение одного-двух часов. В круглодонную колбу вместимостью 2 л помещают 1 л спирта – ректификата (95,6 %), вносят 250 г свежепрокаленного оксида кальция, смесь энергично кипятят с обратным холодильником на водяной бане в течение шести-восьми часов и оставляют стоять на ночь, закрыв верхний конец холодильника хлоркальциевой трубкой. Затем заменяют обратный холодильник дефлегматором (собирают установку для фракционной перегонки с приемником – склянкой для хранения абсолютизированного спирта) и перегоняют этанол, собирая фракцию при 78,16 °С и отбрасывая первые 20 мл дистиллята. Перегонка идет

довольно медленно и значительная часть спирта удерживается твердым остатком. Такая обработка позволяет довести крепость спирта до 99,5 %, что достаточно для большинства работ.

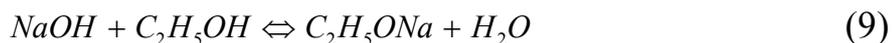
*Метод абсолютизации этанола с сульфатом меди (II).* Метод основан на образовании пентагидрата сульфата меди при взаимодействии обезвоженного сульфата с водой ректификата.

*Методика.* Обезвоживание сульфата меди осуществляют путем прокаливании кристаллогидрата в сушильном шкафу. Кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  нагревают при перемешивании в никелевой или фарфоровой чашке до 220 °С до тех пор, пока он не превратится в белый порошок. Полученную обезвоженную сернокислую медь после охлаждения прибавляют к спирту в количестве 250 г на 1 л спирта. Смесь кипятят с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой в течение 6 часов, оставляют стоять на ночь, а на следующий день отгоняют простой перегонкой. Такую обработку повторяют еще раз.

*Метод обезвоживания этанола действием магния.* Метод основан на взаимодействии этилата магния, образующегося в абсолютизированном этаноле при добавлении магниевой стружки, с остатками воды. При этом образуется гидроксид магния и вновь этиловый спирт, который далее отгоняют.

*Методика.* В круглодонную колбу емкостью 2 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г магниевой стружки, 0,5 г йода и приливают 75 мл обезвоженного этилового спирта. Смесь нагревают до тех пор, пока окраска йода не исчезнет. После этого вливают в колбу 900 мл обезвоженного этилового спирта и кипятят смесь в течение 30 минут. Затем колбу охлаждают, заменяют обратный холодильник нисходящим, присоединяют к нему приемник при помощи алонжа с отводом, соединенным с хлоркальциевой трубкой для предохранения от влаги воздуха, и перегоняют. При соблюдении всех мер предосторожности против влаги воздуха получают 99,95 % спирт.

*Метод обезвоживания этанола действием натрия.* Натрий легко реагирует с водой, содержащейся в спирте, и частично со спиртом. Образовавшийся едкий натр подвергается алкоголизу, в ходе которого устанавливается равновесие:



Равновесие реакции сдвигают в сторону гидроксида путем его удаления из раствора при взаимодействии с диэтилфталатом:



При последующей фракционной перегонке с небольшим дефлегматором этиловый спирт легко отделяется от избытка высококипящего сложного эфира.

*Методика.* Круглодонную колбу емкостью 2 л снабжают обратным холодильником, с которым при помощи переходника соединяют нисходящий холодильник с присоединенной к нему через алонж с хлоркальциевой трубкой колбой-приемником. В перегонную колбу помещают 1 л 99,7 % спирта и вносят 7 г очищенного от пленки натрия в измельченном виде. После того, как натрий прореагирует, приливают 30 г диэтилфталата (либо 40 г этилформиата, либо 25 г диэтилоксалата) и равномерно кипятят в течение 2 часов. Затем выпускают воду из муфты обратного холодильника и перегоняют спирт на водяной бане в защищенный от влаги воздуха приемник. Первые порции спирта (до 25 мл) отбрасывают. Содержание воды в таком спирте от 0,01 % до 0,05 %,  $T_{\text{кип.}}$  78,3 °С. Для обезвоживания спирта непригодны хлористый кальций и серная кислота, т.к. хлористый кальций образует со спиртом кристаллогидрат, а серная кислота — эфиры [1].

**Внимание! Этиловый спирт – горючее вещество. Работу со спиртом необходимо проводить вдали от открытого пламени, под вытяжкой!**

*Смертельная доза для взрослого человека составляет от 300 до 400 мл 96 % этанола, употребленная в течение 1 часа (250 мл – в течение 30 минут). Смертельной дозой для детей может оказаться доза в от 6 до 30 мл 96 % этанола. При соприкосновении абсолютного спирта с тканями вызывает раздражение; местнораздражающее действие сопровождается рефлекторным*

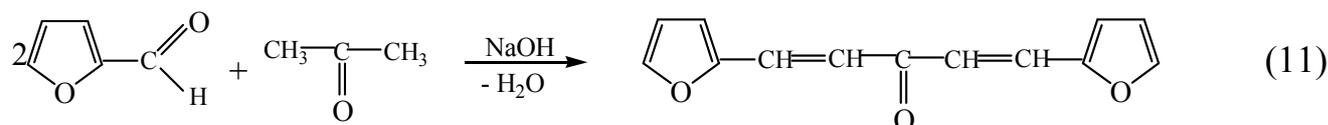
учащением дыхания, учащением пульса и сужением кровеносных сосудов. В малых дозах стимулирует дыхание, вызывает небольшое повышение АД. В больших дозах возбуждает вазомоторные центры, что вызывает снижение АД. Прямого действия на сердце не оказывает, обладает незначительным мочегонным действием, усиливает выделение слюны и желудочного сока.[9].

Таблица 4.5 – Температурные константы азеотропных смесей этанола

Компоненты	Состав азеотропа, %				$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$
бензол – вода – гептан – этанол	62,40	6,80	12,10	18,70	64,79
вода – этанол	4,00	96,00	-	-	78,174
нитрометан – этанол	29,00	71,00	-	-	76,00
дихлорметан – этанол	96,50	3,50	-	-	41,00
дибромметан – этанол	62,00	38,00	-	-	76,00
бензол – этанол	68,30	31,70	-	-	67,90
диэтоксиметан – этанол	59,30	40,70	-	-	74,20
вода – гексан – этанол	3,00	79,00	18,00	-	56,40

**Метиловый спирт** ( $T_{пл.}$  минус  $97,88\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{кип.}$   $64,509\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20}$   $0,7928\text{ г/см}^3$ ;  $d_4^{30}$   $0,7825\text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20}$   $1,3286$ ;  $n_D^{45}$   $1,3188$ ). Пригоден для большинства работ. Обычно содержит от 1 % до 2 % воды, следы ацетона (до 0,1 %) и формальдегида. Очистку метанола осуществляют в 2 этапа: сначала химическим методом удаляют ацетон, а затем отгоняют с дефлегматором.

**Метод удаления ацетона.** Основан на реакции альдольно-кетоновой конденсации, протекающей при взаимодействии ацетона и фурфурола:



**Методика.** В круглодонную колбу на 1 л добавляют 500 мл метилового спирта, 25 мл фурфурола и 60 мл 10 % водного раствора едкого натра. Смесь

нагревают с обратным холодильником в течение 10 часов, при этом образуется смола, содержащая дифурфуральацетон и другие высококипящие вещества. Далее заменяют обратный холодильник дефлегматором (собирают установку для фракционной перегонки, см. рисунок 2.13) и перегоняют, отбрасывая первые 20 мл, в которых содержатся следы формальдегида [2].

Таблица 2.6 – Температурные константы азеотропных смесей метанола

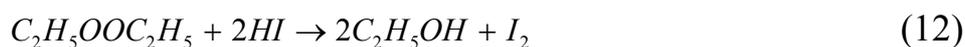
Компоненты	Состав азеотропа, %			$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$
нитрометан – метанол	12,20	87,80	-	64,33
тетрахлорэтилен – метанол	36,50	63,50	-	63,75
трихлорэтилен – метанол	62,00	38,00	-	59,30
ацетонитрил – метанол	81,00	19,00	-	43,45
бромэтан – метанол	95,00	5,00	-	35,00
этилнитрат – метанол	43,00	57,00	-	61,77
3-бромпропен – метанол	79,50	20,50	-	54,00
ацетон – метанол	84,50	15,50	-	55,70
толуол – метанол	27,80	72,20	-	63,50
гептан – метанол	53,90	46,10	-	58,80
нонан – метанол	16,60	83,40	-	64,10
ацетон – метилацетат – метанол	5,80	76,80	17,40	53,70
ацетон – циклогексан – метанол	43,50	40,50	16,00	51,10
ацетон – гексан – метанол	30,00	55,00	15,00	47,00
метилацетат – циклогексан – метанол	48,60	33,60	17,80	50,80
гексан – метилацетат – метанол	59,00	27,00	14,00	45,00
бензол – метанол	62,00	38,00	-	58,00
триметиловый эфир борной кислоты – метанол	75,50	24,50	-	54,60
дихлорметан – метанол	92,70	7,30	-	37,80

**Внимание!** Работу с метиловым спиртом необходимо вести только под вытяжкой, с использованием нагревательных приборов с закрытой спиралью. Следует помнить, что метанол очень легко воспламеняется, образует с воздухом взрывоопасные смеси, а длительное вдыхание его паров вызывает повреждение зрения, перебои сердца, потерю сознания (прием внутрь от 5 до 10 мл вызывает тяжелое отравление, приводит к слепоте; прием 30 мл — к летальному исходу).

*При легком отравлении отмечается быстрая утомляемость, головная боль, тошнота. Отравления средней тяжести сопровождаются сильной головной болью, головокружением, тошнотой, рвотой и угнетением ЦНС. Расстройства зрения начинаются в период от 2 до 6 дней и могут быть временными и постоянными в виде полной слепоты. При тяжелых отравлениях после таких начальных симптомов, как головная боль, тошнота и рвота быстро развивается кома. Смерть наступает от паралича дыхания и ослабления сердечнососудистой деятельности (примерно у 25 % больных с тяжелым отравлением) [9].*

*Диэтиловый эфир ( $T_{пл.}$  минус 116,3 °С;  $T_{кип.}$  34,6 °С;  $d_4^{20}$  0,7135 г/см<sup>3</sup>;  $d_4^{25}$  0,70778 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,3526). Один из наиболее распространенных и вместе с тем легко воспламеняющихся растворителей. При стоянии на свету в соприкосновении с воздухом эфир окисляется с образованием перекисей, которые при перегонке эфира концентрируются и могут вызвать сильный взрыв. Поэтому в первую очередь необходимо проверять эфир на наличие пероксидов и затем осуществлять очистку от них. Кроме того, товарный диэтиловый эфир ( $T_{кип.}$  34,6 °С;  $d_4^{20}$  0,7192 г/см<sup>3</sup>) содержит небольшое количество воды и этилового спирта. Поэтому после удаления пероксидов, диэтиловый эфир очищают от воды и этилового спирта.*

*Методика.* Пробу эфира (от 2 до 3 мл) встряхивают в пробирке с равным объемом 2 % раствора йодида калия, подкисленного несколькими каплями соляной кислоты. Появление бурого окрашивания эфирного слоя указывает на присутствие пероксида:



Удалить пероксиды можно действием щелочей или восстановителей - сульфита натрия или соли железа (II). В первом случае эфир встряхивают с порошкообразным гидроксидом калия. Восстановление осуществляют насыщенным на холоду и разбавленным затем в три раза водой раствором сульфита натрия или концентрированным подкисленным раствором соли железа (II). Очистку ведут до тех пор, пока проба перестанет давать реакцию на пероксиды. На 1 л эфира берут около 70 г щелочи, 75 мл раствора сульфита натрия или 20 мл концентрированного раствора сульфата железа (II). Исходный раствор соли железа готовят из 60 г кристаллического сульфата железа (II), 6 мл концентрированной серной кислоты и 110 мл воды, либо из 100 г хлорида железа (II), 42 мл концентрированной соляной кислоты и 85 мл воды. Далее очищенный от пероксидов эфир для удаления примесей этилового спирта промывают водой, а затем насыщенным на холоду раствором хлорида кальция. Промытый эфир переливают в склянку, вносят не менее 150 г безводного хлорида кальция, плотно закупоривают и оставляют стоять на сутки, периодически помешивая смесь. Затем эфир фильтруют через большой складчатый фильтр в чистую сухую склянку. В эфир вносят тонко нарезанные кусочки очищенного от пленки металлического натрия и закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой. Когда перестанет выделяться водород и поверхность свежих кусочков натрия останется блестящей, склянку хорошо закрывают корковой пробкой и ставят в темное место. Если же вышеописанные условия не соблюдаются (поверхность натрия изменяется), то необходимо отфильтровать эфир в другую сухую склянку и повторить обработку натрием [1, 2].

**Внимание! Диэтиловый эфир чрезвычайно легко воспламеняем! Работать с эфиром можно только под вытяжкой, вдали (не менее 3 м) от открытого пламени и нагревательных приборов! Перегонять эфир необходимо только на водяной бане! Наливать эфир нужно при помощи воронки с широкой отводной трубкой.**

*Следует помнить, что диэтиловый эфир является наркотиком и действует*

*раздражающе на дыхательные пути [9].*

**Петролейный эфир** ( $T_{\text{кип.}}$  от 40 °С до 70 °С (легкий), от 70 °С до 100 °С (тяжелый),  $d_4^{20}$  от 0,650 до 0,695 г/см<sup>3</sup>) - это фракция нефти, представляющая собой смесь легких углеводородов (пентанов и гексанов), получаемую из попутных нефтяных газов и легких фракций нефти. Содержит примеси ненасыщенных и ароматических углеводородов, от которых и очищают петролейный эфир. *Методика.* В делительную воронку на 1 л приливают 500 мл петролейного эфира, добавляют 50 мл концентрированной серной кислоты и встряхивают в течение 20 минут. После разделения фаз сливают нижний слой (серной кислоты) и операцию повторяют еще два раза. Далее отделенный от кислоты эфир промывают в той же делительной воронке несколькими порциями концентрированного раствора перманганата калия в 10 % серной кислоте. Промывание ведут до исчезновения фиолетовой окраски водного слоя. Далее эфир промывают водой, 10 % раствором едкого натра, снова водой, сушат безводным хлористым кальцием и перегоняют на водяной бане методом простой перегонки (с закрытым электрообогревом). Полученный очищенный эфир хранят над металлическим натрием [1].

**Внимание! Работу с петролейным эфиром необходимо осуществлять только под вытяжкой вдали от нагревательных элементов, т.к. петролейный эфир имеет низкую температуру вспышки и образует с воздухом взрывоопасные смеси!**

*Пары петролейного эфира могут вызвать отравление [9].*

**Ацетон** ( $T_{\text{пл.}}$  минус 95,35 °С;  $T_{\text{кип.}}$  56,24 °С;  $d_4^{20}$  0,7908;  $d_4^{25}$  0,7899;  $n_D^{20}$  1,3591;  $n_D^{25}$  1,3588). Технический ацетон содержит примеси воды, метанола и уксусной кислоты. Существуют несколько способов очистки.

*Метод очистки с перманганатом калия.* Заключается в обработке перегнанного в температурном интервале до 70 °С технического ацетона порошкообразным перманганатом калия с целью окисления метанола до муравьиной кислоты, последующей осушке и перегонке чистого вещества.

*Методика.* В круглодонную колбу объемом 2 л помещают 1 л технического ацетона, добавляют от 300 до 350 мл воды, смешивают и перегоняют на водяной бане с дефлегматором высотой от 25 до 30 см. В процессе отгонки собирают фракцию, кипящую до 70 °С, в другую круглодонную колбу, которую далее снабжают обратным холодильником, добавляют небольшими порциями растертый в порошок перманганат калия (в количестве 5 г на 1 л дистиллята) и кипятят на водяной бане от 4 до 5 часов до обесцвечивания раствора. Если за время кипячения произошло полное или частичное обесцвечивание раствора, то добавляют еще 2 г перманганата калия и кипятят еще 1 час. Далее освобожденный от метанола ацетон освобождают от воды. Существует несколько приемов:

а) сразу же после обработки перманганатом добавляют безводный поташ, кипятят с обратным холодильником в течение от 5 до 6 часов, фильтруют и фильтрат перегоняют над свежей порцией поташа;

б) заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют ацетон, добавляя далее к полученному дистилляту безводный хлористый кальций (в количестве 120 г на 1 л ацетона) и кипятят с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, дважды заменяя осушитель через каждые 5 часов. Переливать ацетон на свежий осушитель следует как можно быстрее, т.к. ацетон очень жадно поглощает воду из воздуха. Окончательно ацетон перегоняют над обезвоженным хлоридом кальция;

в) после очистки ацетона с перманганатом отгоняют ацетон, добавляя далее к полученному дистилляту оксид фосфора (V) и хорошо закрывают притертой крышкой. Систему выдерживают в течение одного-двух часов, периодически добавляя новую порцию оксида. Затем вновь перегоняют ацетон над свежей порцией оксида фосфора (V).

*Метод очистки с йодистым натрием.* Другой способ очистки ацетона заключается в получении соединения ацетона с йодистым натрием ( $\text{NaI} \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), которое при нагревании разлагается с выделением ацетона. *Методика.* В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 100 г чистого тонко растертого йодистого натрия, вносят 400 мл ацетона и кипятят на

водяной бане до полного растворения осадка. Затем охлаждают раствор до минус 8 °С смесью льда и хлорида натрия. Выделавшиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, переносят в перегонную колбу, соединенную с нисходящим холодильником и при слабом нагреве перегоняют ацетон в приемник, охлаждаемый льдом [2].

**Внимание! Ацетон огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси! Работать только под вытяжкой вдали от открытого огня и включенных электронагревателей!**

*При попадании внутрь и вдыхании паров вызывает состояние опьянения, головокружение, слабость, тошноту, боли в животе, и даже коматозное состояние. При остром отравлении поражаются печень и почки [9].*

Таблица 2.7 – Температурные константы азеотропных смесей ацетона

Компоненты	Состав азеотропа, %			$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$
3-бромпропен – ацетон	8,0	92,0	-	56,05
метанол - ацетон	15,5	84,5	-	55,70
метанол – метилацетат – ацетон	17,4	76,8	5,8	53,70
метанол – циклогексан – ацетон	16,0	40,5	43,5	51,10
метанол – гексан - ацетон	15,0	55,0	30	47,00

*Диоксан (1,4-диоксан) ( $T_{пл.} 11,8 ^\circ\text{C}$ ;  $T_{кип.} 101,32 ^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} 1,03375 \text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} 1,4224$ ). Является отличным растворителем для многих органических веществ. Неограниченно растворяется в воде и многих органических растворителях. Технический продукт содержит примеси уксусной кислоты, воды, ацетальдегид и этиленацеталь уксусного альдегида (ацеталь этиленгликоля). При длительном хранении или при хранении на открытом воздухе также образует пероксиды.*

Способ очистки диоксана выбирают в зависимости от степени его загрязнения. Для определения степени загрязнения небольшую пробу диоксана нагревают с металлическим натрием. Если натрий реагирует в незначительной степени (не образуя коричневого осадка), то диоксан достаточно один-два раза

перегнать над металлическим натрием. Если же при реакции с натрием образуется коричневый осадок, то проводят тщательную очистку. *Методика.* Для удаления уксусной кислоты и пероксидов в круглодонную двугорлую колбу на 2 л, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещают 1 л технического диоксана, добавляют от 65 до 70 г едкого кали и кипятят смесь при постоянном перемешивании в течение от 6 до 8 часов. Затем (для удаления ацетала и ацетальдегида) диоксан переносят в сухую круглодонную колбу на 2 л, снабженную обратным холодильником и стеклянной изогнутой трубкой, добавляют 14 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мл воды (в расчете на 1 л диоксана). Смесь кипятят в течение от 6 до 12 часов, пропуская через нее слабый ток азота для удаления образующегося ацетальдегида. Затем колбу охлаждают и добавляют при перемешивании небольшими порциями гидроксид калия до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Отделив водный слой, диоксан переливают в склянку с твердым гидроксидом калия и оставляют на сутки. Затем диоксан переливают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, и кипятят над металлическим натрием (5 г натрия на 1 л диоксана) в течение от 6 до 12 часов (до прекращения реакции с натрием). Если во время кипячения весь натрий прореагировал, то добавляют новую порцию металла. Далее обратный холодильник заменяют дефлегматором (собирают установку для фракционной перегонки) и перегоняют диоксан в приемник, защищенный хлоркальциевой трубкой.

Для предотвращения образования пероксидов диоксан следует хранить в темной склянке над гидроксидом калия [2].

**Внимание! Диоксан огнеопасен! С воздухом образует взрывоопасные смеси. Работу следует вести под вытяжкой, вдали от открытого пламени и нагревательных приборов с открытым нагревательным элементом.**

*Следует помнить, что диоксан является наркотиком, ядом печени и почек. Пары диоксана вызывают раздражение слизистых оболочек [9].*

*Хлороформ ( $T_{пл.}$  минус 63,5 °С;  $T_{кип.}$  61,15 °С;  $d_4^{20} = 1,488$  г/см<sup>3</sup>;  $d_4^{25} = 1,475$  г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20} = 1,4455$ ). Товарный хлороформ содержит около 1 % этанола,*

который добавляется в качестве стабилизатора для связывания фосгена. Фосген образуется при фотохимическом разложении хлороформа:



Примесь спирта удаляют многократным встряхиванием с пятью-шестью частями воды (два к одному по объему). Затем очистку ведут концентрированной серной кислотой, встряхивая хлороформ с небольшими порциями кислоты (5 % от объема хлороформа каждая порция) до тех пор, пока кислота не перестанет окрашиваться. Далее хлороформ многократно промывают водой при встряхивании в делительной воронке, а затем отделяют от воды, сушат поташом и перегоняют над небольшим количеством оксида фосфора (V). На свету хлороформ разлагается под действием кислорода воздуха на фосген и хлороводород, поэтому хранить хлороформ следует в темном месте, в темной склянке [1].

**Внимание! Хлороформ не образует взрывоопасных смесей с воздухом, но нельзя хлороформ сушить и перегонять над натрием, т.к. происходит взрыв.**

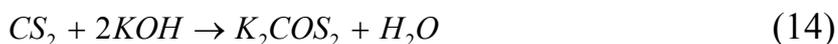
*Следует помнить, что хлороформ является наркотическим веществом. При остром отравлении наблюдается интоксикация, сопровождаемая угнетением функции сосудодвигательного и дыхательного центров, что вызывает коллапс (острую сосудистую недостаточность) и асфиксию [9].*

Таблица 2.8 – Температурные константы азеотропных смесей хлороформа

Компоненты	Состав азеотропа, %			$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$
	3,5	4,0	92,5	
вода – этиловый спирт – хлороформ	3,5	4,0	92,5	55,5
вода – хлороформ	2,6	97,4	-	56,2

**Тетрахлорид углерода** ( $T_{\text{пл.}}$  минус 22,87 °С;  $T_{\text{кип.}}$  76,75 °С;  $d_4^{20}$  1,5954 г/см<sup>3</sup>;  $d_4^{25}$  6842 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,4607). Технический тетрахлорид углерода (четырёххлористый углерод) может содержать до 4 % сероуглерода. Для его удаления применяют щелочную очистку. *Методика.* В круглодонную колбу на 2 л, снабженную

механической мешалкой и обратным холодильником, добавляют водно-спиртовой раствор гидроксида калия (60 г на 60 мл воды и 100 мл этанола). В течение 30 минут при энергичном перемешивании смесь выдерживают при температуре  $55 \pm 5$  °С. За это время сероуглерод взаимодействует с гидроксидом калия:



Далее с помощью делительной воронки отделяют органический слой от водного, промывают водой и опять повторяют щелочную очистку половинным количеством водно-спиртового раствора щелочи. После промывания водой проводят обработку концентрированной серной кислотой, каждый раз беря ее в объеме 5 % от объема тетрахлорида углерода. Обработку повторяют до прекращения окрашивания сернокислотного слоя. После этого тетрахлорид углерода тщательно промывают водой, высушивают безводным хлоридом кальция и перегоняют. Для окончательной осушки четыреххлористый углерод кипятят несколько часов над оксидом фосфора (V) и перегоняют.

В большинстве случаев для обезвоживания достаточно просто перегнать четыреххлористый углерод, отбросив фракцию азеотропа с водой, кипящую при 66 °С. Четыреххлористый углерод считается безводным, когда начинает отгоняться прозрачная жидкость [1].

**Внимание! Нельзя сушить четыреххлористый углерод натрием и концентрированной серной кислотой – происходит взрыв (в первом случае) и образуется высокотоксичный фосген (во втором)!**

*Следует помнить, что хотя пары тетрахлорметана не воспламеняются, при соприкосновении с пламенем или раскаленными предметами в присутствии воздуха он разлагается с образованием фосгена. Четыреххлористый углерод вызывает раздражение слизистых оболочек, головокружение, судороги, потерю сознания. Поражаются печень и почки [9].*

Таблица 2.9 – Температурные константы азеотропных смесей тетрахлорида углерода.

Компоненты	Состав азеотропа, %			$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$
вода – этанол – четыреххлористый углерод	4,3	9,7	86,0	61,8
вода – четыреххлористый углерод	4,5	95,5	-	66,0

### 3 Физические методы определения чистоты органического вещества

Критериями чистоты вещества могут служить различные физические свойства, которые являются постоянными для индивидуальных веществ и меняются в присутствии примесей. К ним относятся температура кипения, температура плавления, плотность, показатель преломления, оптическое вращение (для хиральных соединений), хроматографические характеристики. Константы используются при идентификации веществ и служат критериями чистоты соединений. Вещество считается чистым, когда его физические константы не изменяются после очистки. В отсутствие примесей можно также удостовериться по хроматограмме вещества. Все измерения должны проводиться при определенных условиях, поскольку температуры кипения и плавления индивидуальных веществ зависят от давления, плотность и показатель преломления — от температуры, а хроматографическое разделение — от состава элюента. Кроме того, точность измерений зависит от правильности показания приборов, поэтому термометры и посуда должны быть откалиброваны.

#### 3.1 Калибровка посуды

Мерную посуду при выполнении точных измерений необходимо калибровать. Вследствие неодинакового внутреннего диаметра бюретки по всей длине или

неравномерной толщины стенок пипетки, а иногда и в результате ошибок, допущенных на фабрике-изготовителе, показания мерной посуды могут не соответствовать действительной вместимости. Перед проверкой бюретки, пипетки, пикнометра, мерных колб посуду тщательно моют, высушивают, охлаждают до температуры, указанной на посуде, при которой далее будут проводиться измерения. Далее наполняют мерную посуду свежей дистиллированной водой (охлажденной до температуры измерения) и проводят взвешивание. При калибровании посуды вместимостью от 10 до 100 мл взвешивание осуществляют на теххимических весах, а при меньших – на аналитических.

Для проверки пипетки ее наполняют дистиллированной водой до метки (строго выдерживая температуру измерения), затем эту воду сливают в заранее взвешенный бюкс и вновь взвешивают. При сливании воды запрещается ее выдувать, меняя скорость истечения жидкости. В дальнейшем все измерения откалиброванной пипетки проводят одинаково, как это делалось при калибровании. Проверку проводят от 3 до 4 раз, берут среднюю массу воды, находят в таблице ее плотность при температуре измерений и вычисляют объем.

Мерную колбу или пикнометр охлаждают до нужной температуры, взвешивают вместе с пробкой, наполняют дистиллированной водой (также охлажденной) до метки, закрывают и вновь взвешивают. Воду сливают, заливают новую порцию и повторяют измерение от 3 до 4 раз. Далее определяют среднюю массу воды и по ее плотности при данной температуре вычисляют объем сосуда.

У бюретки сначала проверяют полную вместимость, а затем уменьшают по 1 или 5 мл. Например, у бюретки на 25 мл определяют массу всего объема, а затем 20, 15, 10 и 5 мл. По полученным данным из двух-трех измерений составляют таблицу поправок [2].

### 3.2 Калибрование термометров

На заводах-изготовителях градуирование термометров производят при полном погружении ртутного столбика в пар или жидкость. При работе в лаборатории выступающая часть столбика находится в более холодном воздухе, она расширена меньше, чем нижняя часть термометра, поэтому мы видим температуру ниже истинной. Кроме того, показания термометра находятся в зависимости от условий, в которых он работал. Если, например, термометр длительное время нагревать до высокой температуры, его нулевая точка смещается вверх, причем это смещение может достичь  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Совершенно нормальные условия работы термометра также приводят к некоторому смещению точки  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это явление называется “термическим последствием”. Оно вызвано тем, что расширившееся при нагревании стекло, остывая, не сразу приобретает свой первоначальный объем. Учитывая это явление, откалиброванные термометры, используемые для установления температур плавления и кипения, должны периодически проверяться. Как калибрование, так и проверка откалиброванных термометров заключается в сравнении показаний с их табличными значениями температур фазовых переходов при плавлении и кипении стандартных веществ.

В первую очередь проверяют правильность показаний термометра при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для создания температуры  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  используют тающий лед, освобожденный от воздуха. Для его получения замораживают свежеприготовленную дистиллированную воду, предварительно выдержанную некоторое время в вакуум-эксикаторе. Разбитый на маленькие кусочки лед кладут в стакан и обливают таким количеством воды, чтобы вытеснить воздух и получить кашицу. В эту смесь опускают термометр, следя, чтобы его шарик не касался дна и стенок. Отмечают положение ртути, и, если в течение нескольких минут показание термометра остается постоянным, эту точку записывают. Разность между показанием термометра и  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  представляет собой поправку при температурах, близких к нулю.

Для проверки точки  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в колбу Вюрца вместимостью 100 мл с высоко припаянной отводной трубкой наливают дистиллированную воду (до одной трети

объема), помещают несколько кипелок и при помощи корковой пробки укрепляют термометр в шейке колбы таким образом, чтобы ртутный шарик находился не менее чем на 0,5 см ниже края отверстия отводной трубки и не касался стенок колбы. После того, как вода закипит, и столбик ртути установится на определенном уровне, показание фиксируют. Одновременно по барометру фиксируют атмосферное давление. Разность между показанием термометра и температурой кипения воды при отмеченном давлении, которую берут из таблицы, является поправкой для термометра при температурах, близких к 100 °С [2].

### 3.3 Определение температуры плавления

*Температурой плавления* соединения называют температуру, при которой его кристаллическая фаза находится в равновесии с собственным расплавом. Температура плавления соответствует температуре, при которой давление пара над твёрдым веществом равно давлению пара над жидкостью.

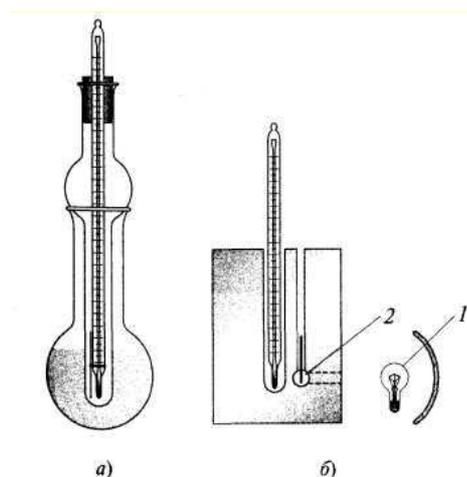
Свойство вещества плавиться при строго определенной температуре очень специфично и зависит главным образом от межмолекулярных сил сцепления и характера кристаллической решетки. Чистое вещество плавится в очень узком интервале температур (от 0,2 до 0,5 °С), а наличие даже небольшого количества примесей вызывает расширение температурного интервала от 2 °С и более с одновременным понижением температуры плавления.

Для установления идентичности исследуемого соединения с заведомым образцом недостаточно факта совпадения значений их температур плавления. Более достоверным является результат, получаемый с помощью смешанной пробы. Для этого готовят смесь исследуемого вещества с заведомым образцом и определяют температуру плавления смешанной пробы. Смесь разных веществ плавится при более низкой температуре, чем это характерно для заведомого образца. В этом случае говорят, что наблюдается депрессия температуры плавления. Смешанная проба одинаковых веществ депрессии температуры плавления не дает.

При экспериментальном определении температуры плавления отмечают температуру появления жидкой фазы и температуру полного расплавления твердой фазы.

*Определение температуры плавления в капилляре.*

Используемый для этого прибор состоит из круглодонной колбы, заполненной теплоносителем (концентрированная серная кислота, минеральное или силиконовое масла) и снабженной пробиркой (рисунок 3.1, *а*).



*а* – стеклянный с жидким теплоносителем; *б* – металлический блок (*1* – подсветка; *2* – отверстие для наблюдения).

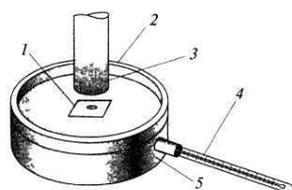
Рисунок 3.1 — Приборы для определения температуры плавления в капилляре

В пробирку помещен термометр. Пробка, с помощью которой термометр вставляют в пробирку, имеет прорезь для сообщения внутреннего пространства с атмосферой. Перед началом нагревания вещество тщательно растирают и высушивают. Тонкостенный капилляр (внутренний диаметр от 0,7 до 1 мм, длина от 3 до 4 см) должен быть совершенно сухим и чистым. Для уплотнения вещества капилляр с веществом несколько раз бросают через поставленную вертикально стеклянную трубку (диаметром около 1 см и длиной от 40 до 50 см). Высота столбика вещества в капилляре должна быть около 2 мм, расход вещества при этом не превышает 1 мг. Для прикрепления капилляра к термометру обычно используют

резиновое колечко (при нагревании не выше 120 °С) или тонкую проволочку. Столбик вещества в капилляре должен находиться на уровне середины шарика термометра.

Предварительно необходимо оценить предполагаемую температуру плавления по справочной литературе. Рекомендуется за 20 °С до предполагаемой температуры плавления повышать температуру со скоростью не более 1 °С в минуту, а в процессе плавления еще медленнее (не более 0,5 °С в минуту). Для определения температуры плавления высокоплавких веществ (выше 250 °С) целесообразно использовать металлический блок (рисунок 3.1, б).

*Определение температуры плавления под микроскопом.* Этот метод является более точным. При наблюдении поведения вещества под микроскопом, снабженным предметным столиком с обогревом (рисунок 3.2), начало плавления отмечают в тот момент, когда грани и углы кристаллов начинают оплавляться. С помощью микроскопа можно заметить также и другие изменения, происходящие с веществом при нагревании (возгонка, изменение форм кристаллов и т. п.).



1 – предметное стекло с веществом; 2 – стеклянная крышка; 3 – объектив микроскопа; 4 – термометр; 5 – нагревательный столик

Рисунок 3.2 — Столик для определения температуры плавления под микроскопом

Предметное стекло с несколькими кристалликами вещества, накрытое покровным стеклом, кладут на столик микроскопа, снабженный электроспиралью для подогрева. Нагревательный столик оборудован термометром. С помощью системы зеркал показания термометра можно видеть через окуляр микроскопа,

одновременно наблюдая за веществом (окуляр разделен на два поля). Трансформатор обеспечивает желаемую скорость нагрева. Условия повышения температуры в этом случае такие же, как и при плавлении вещества в капилляре.

### 3.4 Определение температуры кипения

*Температура кипения*, т. е. температура, при которой давление пара жидкости становится равным внешнему давлению, зависит от молекулярной массы и строения жидкого вещества, от сил притяжения молекул жидкости друг к другу и от состава жидкости, если она представляет собой смесь веществ. Для индивидуальных веществ температура кипения является специфической константой, характеризующей их чистоту. Температура кипения в отличие от температуры плавления сильно зависит от внешнего давления, поэтому необходимо указывать давление, при котором проводилось измерение. Если давление не указано, это означает, что температура кипения измерена при давлении 760 мм рт. ст. Кроме того, на ее значение существенно влияет присутствие даже небольшого количества примесей. Поэтому температуру кипения редко используют для идентификации жидкости и характеристики ее чистоты, более надежной характеристикой чистого жидкого вещества является показатель преломления (подпункт 3.6). В таблице 3.1 приведены температуры кипения и показатели преломления некоторых органических жидкостей.

Определяют температуру кипения как в паровой, так и жидкой фазе в обычном приборе для простой перегонки. Для чистых веществ определение температуры кипения в парах дает более точные результаты, так как температура пара не зависит от незначительных колебаний температуры внутри жидкости, неизбежных при ее непосредственном нагревании. Действительно, в нижних слоях жидкость всегда несколько перегрета, так как находится под дополнительным гидравлическим давлением. Во избежание сильных перегревов, при определении температуры кипения необходимо применять бани и поддерживать равномерное и

непрерывное кипение жидкости. При определении температуры кипения в парах всегда требуется некоторое время для установления теплового равновесия.

Температуру кипения малого количества вещества (от 0,2 до 1 мл) удобно определять по способу Сиволобова. На дно широкого тонкостенного заплавленного снизу капилляра диаметром от 3 до 4 мм помещают каплю исследуемой жидкости. Затем в эту жидкость погружают другой, очень тонкий капилляр, заплавленный сверху (рисунок 3.3). Капилляры прикрепляют к термометру и нагревают в приборе для определения температуры плавления (см. рисунок 3.1). Вначале из внутреннего капилляра выделяются редкие пузырьки воздуха. Когда будет достигнута температура кипения, образуется цепочка пузырьков, поднимающаяся равномерной струей.



Рисунок 3.3 — Прибор для определения температуры кипения по Сиволобову

При незначительном отклонении давления насыщенных паров от нормального выполняется правило:

$$\Delta T = C_0 (760 - p) T, \quad (15)$$

где  $\Delta T$  – отклонение температуры кипения от нормальной, К;

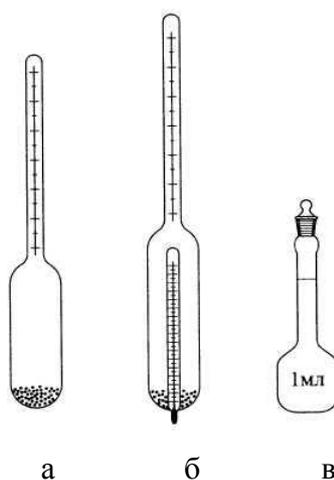
$C_0$  – эмпирический коэффициент;

$p$  – давление, при котором была измерена температура  $T$  (мм рт. ст.).

Значения коэффициента зависят от природы исследуемых веществ. Так, соединения, ассоциированные водородными связями (вода, спирты, карбоновые кислоты), имеют коэффициент  $C_0$ , равный 0,00010; вещества с очень низкими температурами кипения – 0,00014; большинство органических соединений имеют коэффициент, равный 0,00012.

### 3.5 Определение плотности

Плотность вещества определяют, как правило, при 20 °С и относят ее к плотности дистиллированной воды при 4 °С. Поэтому в литературе обычно встречается обозначение плотности  $d_4^{20}$ . Для измерения плотности применяют *ареометры* и *пикнометры*. Ареометры представляют собой запаянные с обоих концов стеклянные трубки с расширением книзу, которое частично заполнено дробью (рисунок 3.4 а, б).



*a* – ареометр; *б* – ареометр с впаянным термометром; *в* – пикнометр.

Рисунок 3.4 — Прибор для определения плотности

В верхней узкой части ареометра имеется шкала с делениями, позволяющая определять плотность с точностью до 0,001 г/см<sup>3</sup>. Испытуемую жидкость наливают в цилиндр, в который должен свободно погружаться ареометр, не касаясь стенок.

Ареометр не следует выпускать из рук, пока не станет очевидно, что он плавает. Он не должен касаться дна. Отсчет производят по верхнему мениску жидкости. Удобны ареометры с вмонтированными в них термометрами, что позволяет одновременно с определением плотности фиксировать и температуру измерения.

Плотность вещества с точностью до  $0,0001 \text{ г/см}^3$  можно измерить с помощью пикнометра, который представляет собой маленькую мерную колбу вместимостью от 1 до 10 мл (рисунок 5.4, в).

Чистый и сухой пикнометр взвешивают, заполняют дистиллированной водой, термостатируют при фиксированной температуре и вновь взвешивают. Воду удаляют и, заполнив высушенный пикнометр исследуемой жидкостью, определяют ее массу (также при фиксированной температуре). Отношение полученной массы к массе воды в объеме пикнометра, приведенной к  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ , соответствует плотности исследуемого вещества. Если плотность жидкости по условиям опыта определяют не при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , а при другой температуре  $t$ , её значение  $d_4^t$  может быть пересчитано на нормальное значение по формуле:

$$d_4^{20} = d_4^t + a(t - 20), \quad (16)$$

где  $d_4^t$  - относительная плотность исследуемой жидкости при температуре испытания  $t \text{ }^\circ\text{C}$  ;

$a$  - средняя температурная поправка на  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  (значение поправок  $a$  представлены в таблице 3.1).

Таблица 3.1 – Значения температурных поправок при определении плотности [4]

Относительная плотность	Поправка $a$	Относительная плотность	Поправка $a$
1	2	3	4
0,810–0,820	0,000752	0,880–0,890	0,000660
0,820–0,830	0,000738	0,890–0,900	0,000647
0,830–0,840	0,000725	0,900–0,910	0,000633
0,840–0,850	0,000712	0,910–0,920	0,000620
0,850–0,860	0,000699	0,920–0,930	0,000607

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4
0,860–0,870	0,000686	0,930–0,940	0,000594
0,870–0,880	0,000673	0,940–0,950	0,000581

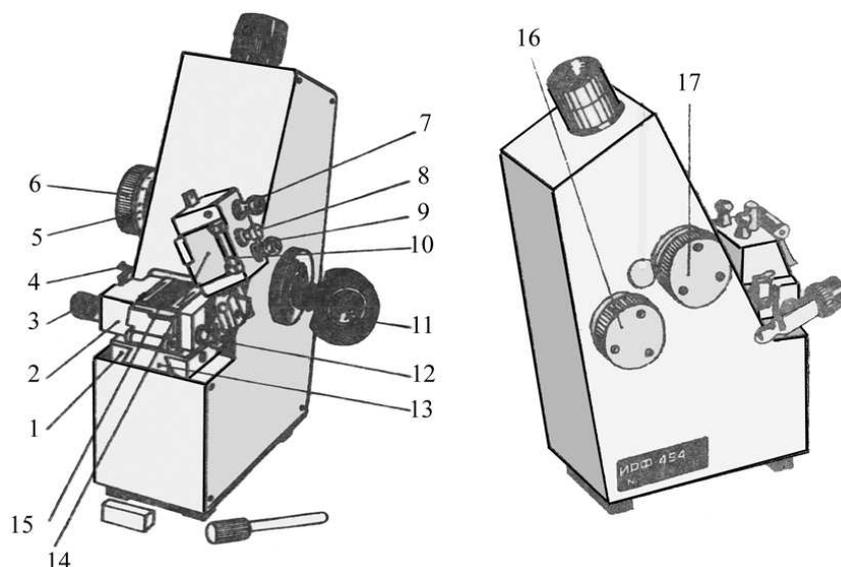
### 3.6 Определение показателя преломления

В основе метода *рефрактометрии* лежит определение показателя лучепреломления жидкости или раствора твердого вещества. Когда луч монохроматического света переходит из одной среды в другую, скорость его распространения изменяется. На границе раздела сред изменяется также и его направление (если луч проходит границу раздела не перпендикулярно). Показатель преломления и представляет собой отношение скоростей света в двух средах (обычно воздух и исследуемая жидкость). Показатель преломления зависит от ряда факторов: чистоты вещества, температуры, длины волны проходящего света и концентрации вещества (для растворов).

Определение показателя преломления осуществляют с помощью рефрактометров. В отечественной практике широко используется рефрактометр ИРФ-454 (рисунок 3.5). Перед началом работы рефрактометр устанавливают так, чтобы свет падал на окно осветительной призмы (при открытой заслонке 14). Источником света может служить электролампа или дневной свет. Далее устанавливается нулевая точка прибора. Для этого несколько капель дистиллированной воды равномерно наносят на поверхность измерительной призмы, не касаясь поверхности, опускают осветительную призму и прижимают ее крючком 4. Устанавливают окуляр на отчетливую видимость перекрестия, поворотом зеркала 11 добиваются наилучшей освещенности шкалы. Маховиком 16 наводят границу светотени (область тени должна оказаться в нижней полусфере) точно на перекрестие и по шкале снимают отсчет. Индексом для отсчета служит неподвижный вертикальный штрих призмы 10. Цена деления шкалы  $5 \cdot 10^{-4}$ . Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале, десятитысячные доли

оценивают на глаз. Для воды четкая граница светотени должна совпасть с перекрестием в области отметки 1,333 (с поправочным температурным коэффициентом это значение может меняться в третьем и четвертом знаках).

После установления рефрактометра на нулевую точку (по воде) приподнимают верхнюю осветительную призму, обе половинки вытирают фильтровальной бумагой, затем наносят несколько капель исследуемого раствора, закрывают камеру и с помощью рукоятки поворачивают ее до тех пор, пока граница света и тени не совпадет с перекрестием.



1 – направляющая, 2 – блок рефрактометрический, 3 – штангенциркуль, 4 – крючок, 5 – шкала, 6 – нониус, 7 – штангенциркуль, 8 – рукоятка, 9 – штангенциркуль, 10 – шарнир, 11 – зеркало, 12 – штангенциркуль, 13 – направляющая, 14 – заслонка, 15 – зеркало, 16, 17 – маховики.

Рисунок 3.5 — Рефрактометр ИРФ-454

Цифра шкалы, при которой наблюдается четкая граница света и тени, соответствует коэффициенту преломления исследуемого вещества при данной температуре. Обычно показатель преломления света приводится для спектральной линии желтого натриевого пламени (D - линия с длиной волны 589 нм). Запись значения показателя преломления сопровождается указанием длины волны (подстрочный индекс) и температуры (надстрочный индекс), например,  $n_D^{20}$ .

Повышение температуры на 1 °С, как правило, приводит к уменьшению величины показателя преломления на 0,0005 и наоборот. Точную поправку можно рассчитать по формуле (таблица 3.2):

$$n_t = n_{20\text{ }^\circ\text{C}} + (20 - t) \cdot 0,0002, \quad (17)$$

где  $t$  – рабочая температура, °С.

Поправку рассчитывают при сопоставлении результата измерения со справочными данными, если определения выполнены при разных температурах. Показатель преломления определяют с точностью до 0,0001.

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

Зная показатель преломления вещества  $n_D^t$  и его плотность  $d_4^t$ , молекулярную рефракцию  $M_R$  рассчитывают по уравнению Лорентца – Лоренца [4]:

$$M_R = (n^2 - 1) M / (n^2 + 2) d = 3/4 \pi N_L \alpha, \quad (18)$$

где  $M$  – молекулярная масса вещества;

$N_L$  – число Лошмидта;

$\alpha$  – электронная поляризуемость молекулы.

Молекулярная рефракция позволяет сделать ряд предположений о строении молекулы, она прямо пропорциональна электронной поляризуемости молекулы.

Таблица 3.2 – Температуры кипения и показатели преломления некоторых органических веществ [4]

Вещество	Т. кип., °С	$n_D^{20}$
Ацетон	56	1,3580
Бензол	80	1,5010
Бутанол-1	117	1,3985
Диметилформаид	153	1,4303
Диэтиловый эфир	34,6	1,3520
Пропанол-2	82	1,3774
Петролейный эфир	40 – 65	1,3660 – 1,3700
Толуол	110	1,4960
Хлороформ	61	1,4460
Четыреххлористый углерод	76	1,4600
Этилацетат	77	1,3725

### 3.7 Определение удельного вращения

Важным методом исследования хиральных соединений является *поляриметрия*, в основе которой лежит способность хиральных молекул отклонять плоскость поляризованного света при его прохождении через раствор оптически активного вещества. Угол вращения плоскости поляризованного света  $\alpha$  является характеристической величиной для данного вещества и зависит не только от природы вещества, но и от длины волны поляризованного света, температуры, природы растворителя, концентрации раствора и толщины слоя, через который проходит луч света.

Для возможности сравнения получаемых экспериментальных данных рассчитывают удельное вращение  $[\alpha]$ , т. е. величину вращения раствора с концентрацией 1 г в 1 мл при толщине слоя раствора 1 дм. Расчет  $[\alpha]$  проводят по

формуле:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{cl}, \quad (19)$$

где  $c$  – концентрация раствора, г/мл;

$l$  – длина поляриметрической трубки, дм;

$\alpha$  – наблюдаемая величина угла вращения исследуемого раствора.

При записи удельного вращения в виде подстрочного индекса указываются длина волны поляризованного света (обычно D — линия натрия с длиной волны 589 нм) и в виде надстрочного индекса температура, при которой проводилось определение, например  $[\alpha]_D^{20}$ . Оптическое вращение определяют с помощью прибора поляриметра, с работой которого знакомятся обычно в курсе физики.

### Вопросы и задания

1 Зачем необходимо калибровать мерную посуду?

2 Опишите основную последовательность действий при калибровке:  
а) пипетки; б) бюретки; в) мерной колбы. Посуду какого объема в ходе калибровки взвешивают на аналитических весах?

3 Почему необходимо калибровать термометры?

4 Каким образом внешние условия работы сказываются на положении нулевой точки термометра?

5 Каким образом определяют правильность показаний термометра а) при 0 °С; б) при 100 °С?

6 Какой температурный интервал плавления характерен для чистых соединений?

7 Что такое «температурная депрессия»?

8 Какие основные способы измерения температуры Вы знаете?

9 Что представляет прибор Жукова?

10 Опишите основную последовательность действий в ходе измерения

температуры плавления в капилляре. Какой момент определяет начало плавления вещества в приборе Жукова?

11 В каких случаях применяют металлический блок?

12 Каковы основные составляющие элементы прибора для определения температуры плавления вещества под микроскопом?

13 Какой момент определяет начало плавления вещества при наблюдении в микроскоп?

14 Какой из способов определения температуры кипения (в жидкости или паре) дает более точные результаты и почему?

15 Опишите способ определения температуры кипения по Сиволобову.

16 Что обозначает встречаемое в литературе обозначение плотности вещества « $d_4^{20}$ »?

17 Какие методы измерения плотности жидких веществ Вы знаете?

18 Что такое «ареометр»? Какова точность измерений плотности с помощью ареометров?

19 Опишите основную последовательность действий измерения плотности жидкости с помощью ареометра.

20 Что такое «пикнометр»? Какова точность измерения плотности пикнометрическим методом?

21 Каким образом следует определять плотность жидких соединений с помощью пикнометра?

22 В чем состоит суть метода рефрактометрии?

23 Опишите основную последовательность действий при работе с отечественными рефрактометрами.

24 Как рассчитывается поправка на текущую температуру измерений? До какого знака необходимо приводить измеренный показатель преломления?

25 Что такое «хиральность»?

26 Какое свойство хиральных соединений лежит в основе метода поляриметрии?

27 От каких показателей зависит значение угла вращения плоскости

поляризованного света?

28 Что такое «удельное вращение»? Приведите формулу расчета удельного вращения вещества.

### Список использованных источников

1 Храмкина, М. Н. Практикум по органическому синтезу / М. Н. Храмкина. — 4-е изд., испр. — Л. : Химия, 1977. — 320 с.

2 Гитис, С. С. Практикум по органической химии : учеб. пособие для нехим. спец. вузов / С. С. Гитис, А. И. Глаз, А. В. Иванов. — М. : Высш. шк., 1991. — 303 с. — ISBN 5-06-000668-9

3 Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения : учеб. для вузов / Ю. А. Золотов [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 2000. — 351 с. — ISBN 5-06-003558-1.

4 Трифонов, С. В. Определение содержания основных пигментов фотосинтетического аппарата в листьях высших растений : специальный физ. практикум для магистрантов / С. В. Трифонов. — Красноярск, 2011. — Режим доступа: <http://www.professorjournal.ru>

5 Черных, В. П. Общий практикум по органической химии : учеб пособие для студ. вузов III—IV уровней аккредитации / В. П. Черных, И. С. Гриценко, М. О. Лозинский, З. И. Коваленко. — М.: НФаУ : Золотые страницы, 2002. — 590 с. — ISBN 966-615-084-0 (в пер.).

6 Лабораторные работы по органическому синтезу : учеб. пособие для хим. и биол. спец. пед. ин-тов / О. А. Птицина [и др.]. — М. : Просвещение, 1979. — 256 с.

7 Царев, Н. И. Практическая газовая хроматография : учеб.-метод. пособие для студентов хим. факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа» / Н. И. Царев, В. И. Царев, И. Б. Катраков. — Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2000. — 156 с.

8 Дерябина, Г. И. Практикум по органической химии: в 2 ч. – Ч. 1. Методы очистки и идентификации органических соединений : учебное пособие / Г. И. Дерябина, И. А. Потапова, О. Н. Нечаева. — Самара: Универс-Групп, 2005. — 84 с.

9 База данных свойств веществ. Химия и токсикология. — Режим доступа: <http://www.chemister.ru/Index>

10 Физико-химические методы анализа : учеб.-метод. указание к практ. занятиям по курсу «Физико-химические методы анализа» для студ. технолог. спец-тей ХТПЗ, ХТНВ и ООС заоч. фак-та / А. А. Вихарев, С. А. Зуйкова, Н. А. Черемис, Н. Г. Домина; Алт. гос. тех. ун-т им. И. И. Ползунова. — Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2009. — 84 с.

11 Воскресенская, О. Л. Физиология растений : учебное пособие / О. Л. Воскресенская, Н. П. Грошева, Е. А. Скочилова. — Йошкар-Ола. Мар. гос. ун-т. 2008. — 148 с. — ISBN 978-5-94808-403-9.

12 Хроматографическое определение натуральных и искусственных каротиноидов в пищевых продуктах / О. П. Рудаков, Л. И. Перикова, В. М. Болотов, Г. А. Сташина // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. — 2004. — №1. — С. 78 – 84.

13 Гроссе, Э. Химия для любознательных. Основы химии и занимательные опыты / Э. Гроссе, Х. Вайсмантель ; пер. с нем. Л. Н. Исаевой; под ред. Р. Б. Добротина, А. Б. Томчина. — Л. : Химия, 1985. — 159 с.

## Приложение А (обязательное)

### Организация лабораторных работ

Описание лабораторной работы должно включать следующие пункты:

- 1) заголовок: лабораторная работа №, название лабораторной работы;
- 2) краткая формулировка цели работы;
- 3) схема установки с названиями используемой посуды;
- 4) план работы с четким разделением на этапы;
- 5) таблица, содержащая данные о количестве и физико-химических характеристиках очищаемых веществ (экспериментальные данные вносятся после выполнения работы):

Таблица А.1 – Данные о количестве и физико-химических характеристиках очищаемых веществ

Исходное вещество	Очищенное вещество		
	Масса (г) или объем (мл)	Физические константы	
		лит.	эксп.

б) выводы по результатам работы с комментарием к полученным данным (на каком этапе была совершена ошибка и какого характера).

Журналы и отчеты по выполненной работе представляются в установленный преподавателем срок.

## Приложение Б (справочное)

### Физические константы органических растворителей

Таблица Б.1 - Физические константы органических растворителей

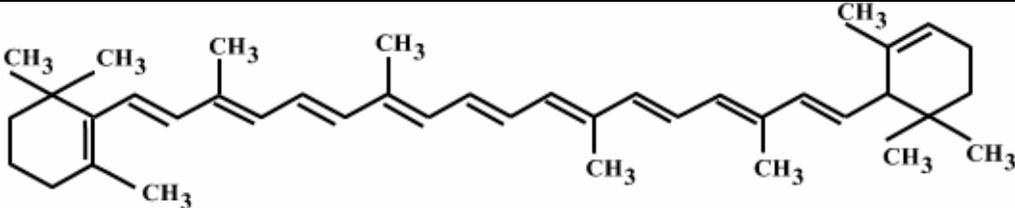
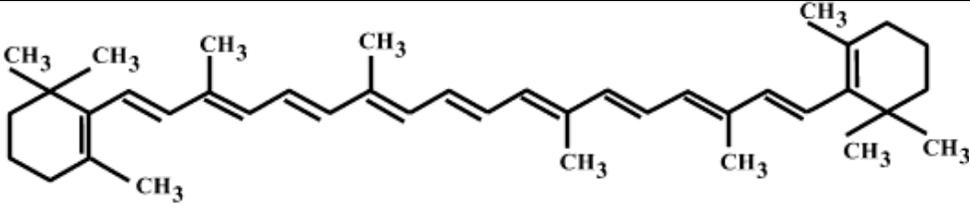
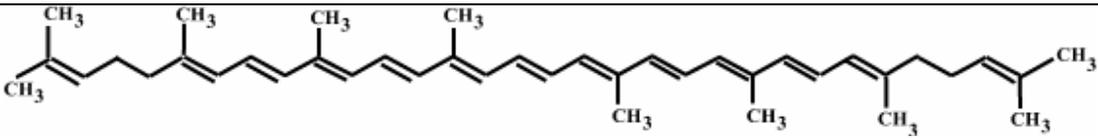
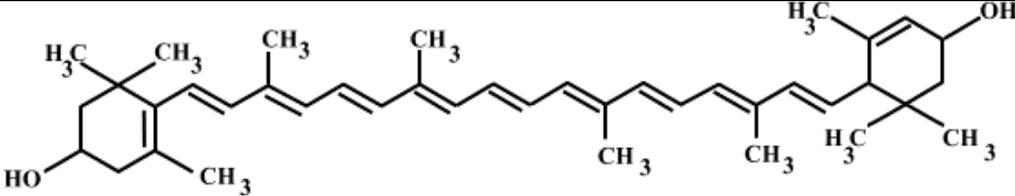
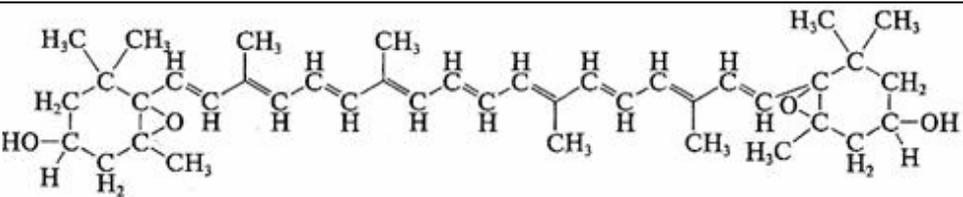
Растворитель	T <sub>пл.</sub> , °C	T <sub>кип.</sub> , °C	Диэлектрическая проницаемость	Дипольный момент $\mu$ , D	Показатели преломления $n_D^{20}$
1	2	3	4	5	6
Вода	0,0	100,0	78,5	1,8	1,3330
Формаид	2,5	210,0	109,5	3,4	1,4475
Этиленгликоль	-13,0	198,0	37,7	2,3	1,4318
Метанол	-97,8	65,0	326	1,6	1,3285
Этанол	-117,3	78,3	24,3	1,7	1,3611
Уксусная кислота	16,6	118,5	6,2	1,7	1,3721
Бензиловый спирт	-15,3	205,3	13,1	1,7	1,5396
Пропанол	-127,0	97,4	20,1	1,7	1,3853
Бутанол	-89,8	117,5	17,1	1,7	1,3992
Изопропиловый спирт	-89,5	82,4	18,8	1,7	1,3771
Изоамиловый спирт	-117,2	132	14,7	1,7	1,4053
Нитрометан	-28,5	101,1	38,6	3,4	1,3935
Ацетонитрил	-43,8	81,6	37,5	3,5	1,3442
Диметилсульфоксид	18,5	189,0	48,9	3,9	1,4783
Анилин	-6,0	184,4	7,0	1,5	1,5863
трет-Бутиловый спирт	25,8	82,5	12,2	1,7	1,3838
Диметилформаид	-61,0	153,0	36,7	3,8	1,4274
Диметилацетаид	-20,0	165,5	37,8	3,8	1,4366
Ацетон	-95,8	56,2	20,7	2,7	1,3588
Нитробензол	5,7	210,8	34,8	4,0	1,5525

Продолжение таблицы Б.1

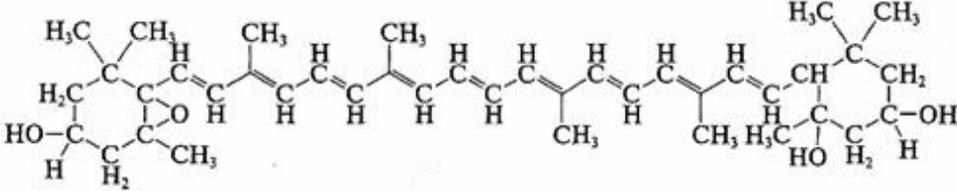
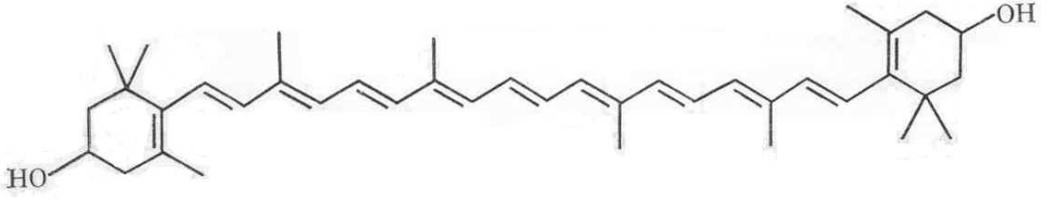
1	2	3	4	5	6
Бензонитрил	-13,0	190,7	25,2	3,9	1,5289
Ацетофенон	19,7	201,8	17,4	2,9	1,5341
Метилэтилкетон	-83,4	79,5	18,5	2,7	1,3785
Хлористый метилен	-97,0	39,8	8,9	1,5	1,4246
Гексаметилтриамид фосфорной кислоты (гексаметанол)	7,2	235,0	29,6	5,5	1,4582
Циклогексанон	-16,4	155,6	18,3	2,9	1,4522
Пиридин	-41,7	115,5	12,8	2,2	1,5092
Хинолин	15,6	237,1	9,0	2,2	1,6268
Хлороформ	-63,5	61,2	4,7	1,9	1,4433
Этилацетат	-88,6	77,1	6,0	1,8	1,3724
Йодбензол	-31,0	189,0	4,6	1,3	1,6197
Бромбензол	-31,0	166,1	5,4	1,6	1,6598
Тetraгидрофуран	-65,0	65,4	7,4	1,7	1,4050
Анизол	-37,4	153,8	4,8	1,2	1,5179
1,4-Диоксан	11,8	101,4	2,2	0,4	1,4224
Диэтиловый эфир	-116,0	34,6	4,2	1,2	1,3526
Бензол	5,5	80,1	2,3	0,0	1,5011
Дибутиловый эфир	-98,0	142,0	3,1	1,2	1,3992
Тетрахлорид углерода	-22,9	76,7	2,2	0,01	1,4608
Циклогексан	6,5	80,8	2,0	0,0	1,4263
Гексан	-95,0	68,8	1,0	0,0	1,3749



Продолжение таблицы Б.2

Название пигмента	Химическая формула
Каротин $\alpha$	
Каротин $\beta$	
Ликопин	
Лютеин	
Виолаксантин	

Продолжение таблицы Б.2

Название пигмента	Химическая формула
Неоксантин	 <p>The structure of Neoxanthin is a long-chain polyene with a central chain of 11 conjugated double bonds. Each double bond in the chain has a methyl group (CH<sub>3</sub>) attached. The chain is terminated at both ends by a cyclic xanthoxin ring system. Each ring consists of a six-membered ring with a double bond and a hydroxyl group (-OH). The rings are substituted with methyl groups and a propyl chain that connects to the polyene backbone.</p>
Зеаксантин	 <p>The structure of Zeaxanthin is a long-chain polyene with a central chain of 11 conjugated double bonds. Each double bond in the chain has a methyl group (CH<sub>3</sub>) attached. The chain is terminated at both ends by a cyclic xanthoxin ring system. Each ring consists of a six-membered ring with a double bond and a hydroxyl group (-OH). The rings are substituted with methyl groups and a propyl chain that connects to the polyene backbone.</p>