

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

Кафедра органической химии

Г.Ф. Названова, Ю.П. Зарубин

**СПОСОБЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ.
ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Самара
Издательство «Самарский университет»
2008

УДК 378.547

ББК 24.2

Н 19

Рецензент канд. хим. наук, доц. кафедры органической химии Самарского государственного университета А.А. Данилин

Названова Г.Ф.

Н 19

Способы разделения веществ. Физические константы органических соединений: учебное пособие / Г.Ф. Названова, Ю.П. Зарубин; Федеральное агентство по образованию. – Самара. Изд-во «Самарский университет», 2008. – 52 с.

В учебном пособии представлены основные способы разделения веществ: удаление растворителя, фильтрование и центрифугирование, экстракция, отдельные виды хроматографии, кристаллизация, возгонка. Рассмотрены также основные физические константы органических соединений. Данная разработка приближена к проводимым на кафедре лабораторным работам по органической химии.

Предназначено для студентов специальности «химия» дневной и вечерней форм обучения, а также может быть рекомендовано для практической подготовки студентов специальности «биология» по общему курсу органической химии.

УДК 378.547

ББК 24.2

© Названова Г.Ф., Зарубин Ю.П., 2008

© Самарский государственный университет, 2008

© Оформление. Издательство «Самарский университет», 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Целью любого эксперимента является выделение основного продукта с максимально высоким выходом и как можно в более чистом состоянии. Как правило, для выделения продукта (равно как и при приготовлении исходных веществ) требуются различные операции, включающие последовательное применение различных методов. Этот процесс обычно называют «обработкой» реакционной смеси. Потребность в тех или иных операциях определяется природой смеси, а также химическими и физическими свойствами выделяемых соединений.

В большинстве «учебных» препаративных методик химического синтеза и в книгах по синтетической химии процесс обработки смеси обычно расписан в деталях, и даже в описании экспериментальной части какой-либо новой работы в химических журналах обычно указаны подробности обработки реакционной смеси и выделения продуктов. Поэтому студенту редко приходится самому решать, как выделить продукт, но на всех этапах работы важно быть уверенными в том, что вы понимаете, почему выполняется именно эта операция и к чему она приведет. Такое понимание подготовит вас к самостоятельной исследовательской работе, когда для каждой реакции придется отрабатывать наилучший способ выделения и очистки продуктов. В этом вам поможет широкий набор практических навыков, и, опираясь на свой опыт, вы сможете решить, какие из них окажутся самыми эффективными для конкретной реакционной смеси.

Выражаем благодарность рецензенту, канд. хим. наук, доц. А. А. Данилину за конструктивные замечания и предложения.

I. СПОСОБЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

1. Удаление растворителя

На какой-то стадии в процессе выделения продуктов реакции возникает необходимость в удалении растворителя из реакционной массы или растворителя, использованного в процессе экстракции. В методике может быть просто сказано, что растворитель «выпаривают». Это не означает, что из испарительной емкости его следует выпарить в атмосферу. Растворители удаляют либо *отгонкой*, либо *в вакууме водоструйного насоса*, либо *на ротационном испарителе*.

Для удаления растворителя в *вакууме водоструйного насоса* поступают следующим образом. Раствор, подлежащий выпариванию, помещают в круглодонную колбу 1 (заполненную не более чем наполовину) (рис. 1), снабженную насадкой с отводом 2 (насадкой для отсасывания). В нее вставляется капилляр 3, снабженный кусочком резиновой трубочки с металлической проволочкой и винтовым зажимом 4, как и в случае перегонки при пониженном давлении.

В случае необходимости удаления высококипящих растворителей колбу помещают в определенную баню (масляная, металлическая).

Во избежание разложения веществ в присутствии воздуха отсасывание ведут в атмосфере инертного газа. Если же полученное соединение чувствительно к влаге воздуха, то удаление растворителя осуществляют, снабжая капилляр хлоркальциевой трубкой. После этого подключают систему через предохранительную склянку к водоструйному насосу.

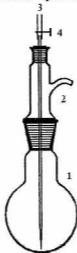


Рис. 1. Прибор для удаления растворителей в вакууме

Роторный испаритель – это, по существу, устройство для быстрого удаления растворителей отгонкой их в вакууме (рис. 2).

При его использовании соблюдают следующую последовательность операций. Помещают раствор, подлежащий выпариванию, в круглодонную колбу соответствующей емкости (заполненную также не более чем наполовину). Подсоединяют ее к каналу, по которому будут удаляться пары растворителя, используя при необходимости переходник, и скрепляют это место (хомутиком или резинкой), чтобы колба не сорвалась в водяную баню. Убедитесь, что приемная колба пуста и тоже закреплена. На этой стадии водяная баня должна быть холодной. Опускают прибор таким образом, чтобы колба на одну треть погрузилась в воду, подключают воду к холодильнику и затем включают водоструйный насос. Пока набирается вакуум, включают моторчик, чтобы колба, в которой проводят выпаривание, вращалась. Когда вакуум стабилизируется, медленно нагревают водяную баню до тех пор, пока не начнет отгоняться растворитель. Во избежание вспенивания и выброса раствора не следует перегревать баню.

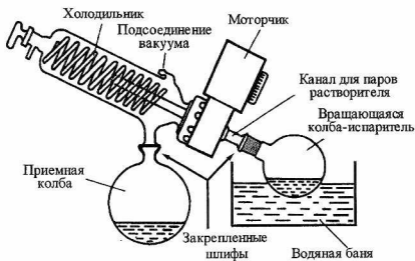


Рис. 2. Роторный испаритель

Подключение испарителя к водоструйному насосу создает вакуум, позволяющий легко удалить «летучие» растворители с температурой кипения до 100 °С при температуре бани до 50–60 °С (при этом необходим хороший вакуум, порядка 20–30 мм рт. ст.). Для удаления растворителей

с более высокой температурой кипения предпочтительнее использовать высоковакуумную модель испарения (здесь не будем рассматривать).

Для предотвращения вскипания необходимо увеличить число оборотов и опустить обогревающую водяную баню.

2. Фильтрация и центрифугирование

Для отделения твердых частиц от жидкости в простейшем случае можно слить жидкость с отстоявшегося осадка (*декантация*). Однако при этом невозможно достигнуть полного разделения фаз, и при необходимости получить чистое твердое вещество следует прибегнуть к *фильтрации* (пропускание жидкости с осадком через фильтрующий материал) или *центрифугированию*.

Существуют различные фильтрующие материалы и различные способы фильтрации. Наиболее распространенным фильтрующим материалом является фильтровальная бумага, из которой изготавливают бумажные фильтры. Фильтровальная бумага различается по плотности, которая условно обозначается различным цветом ленты на упаковке фильтров – красная, желтая, синяя ленты (перечислены в порядке увеличения плотности бумаги). 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 фильтрации уровень жидкости должен быть немного ниже верхнего края бумажного фильтра.

Различают *простой* и *складчатый* фильтры, их изготовление демонстрируется на вводном лабораторном занятии по органической химии. Складчатый фильтр имеет большую фильтрующую поверхность и фильтрация через него идет быстрее. Для крупнодисперсных осадков при этом не возникает трудностей. Однако высокодисперсные частицы (чаще всего коллоидные) проходят через фильтр.

Если первые порции фильтрата оказываются мутными, их надо повторно профильтровать через тот же фильтр. Само собой разумеется, что *этот способ применим только тогда, когда основную ценность имеет фильтрат, а осадок выбрасывается.*

Простое фильтрация – это обычный способ фильтрации через бумажный фильтр с использованием конической (стеклянной или полипропиленовой) воронки. Воронку вставляют в кольцо, под нее ставят стакан или плоскодонную (или коническую) колбу для сбора отфильтрованной жидкости (фильтрата). Носик воронки должен быть немного опущен в приемник и касаться его стенки (рис. 3).

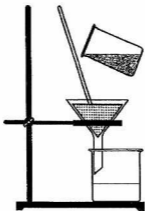


Рис. 3. Простое фильтрование

Фильтрование в вакууме используют для ускорения и более полного отделения осадка от фильтрата. Иногда этот процесс называют *отсасыванием*. Обычный прибор для фильтрования в вакууме представлен на рис. 4, а.

В плоскодонную толстостенную колбу Бунзена с помощью резиновой пробки вставлена фарфоровая воронка Бюхнера, имеющая плоскую перфорированную перегородку, на которую кладут бумажный фильтр. Фильтр вырезают по внутреннему диаметру дна воронки. Вакуум создают водоструйным насосом. При ослаблении напора в водопроводной сети вода из насоса может попасть в прибор. Во избежание этого устанавливают предохранительную склянку.

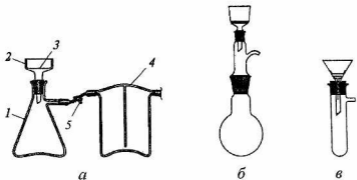


Рис. 4. Фильтрование в вакууме:

- а – обычный прибор (1 – колба Бунзена; 2 – воронка Бюхнера; 3 – бумажный фильтр; 4 – предохранительная склянка; 5 – трехходовой кран); б – прибор для фильтрования на шлифах; в – прибор для фильтрования на воронке с гвоздиком

При проведении фильтрования в вакууме соблюдается определенная последовательность операций. Вначале подключают водоструйный насос и присоединяют его к системе. Затем смачивают фильтр небольшим количеством того растворителя, который предполагается фильтровать. Если при фильтровании возникает свистящий звук, то это указывает на неплотно прилегающий или прорвавшийся фильтр. В этом случае фильтр заменяют. Собранный на фильтре осадок отжимают стеклянной пробкой, пока из воронки не перестанет капать маточный раствор.

Если осадок на воронке Бюхнера требуется промыть, то сначала соединяют колбу Бюхнера с атмосферой (это удобно делать с помощью трехходового крана), затем осадок пропитывают промывающейся жидкостью и фильтруют, вновь подключив вакуум. После завершения фильтрования сначала отключают всю систему от вакуума и лишь после этого выключают водоструйный насос.

В присутствии сильных щелочей и кислот, ангидридов, окислителей и других веществ, разрушающих обычную фильтровальную бумагу, осадки фильтруют через стеклянные тигли с пористым стеклянным дном (рис. 5, *а*) или стеклянные воронки с впаянными в них пористыми стеклянными пластинками. В соответствии с размером пор и объемом стеклянные фильтры имеют несколько номеров (маркировка сделана на самих фильтрах, причем они различаются по объему и размеру пор). Чем больше номер фильтра, тем меньше сечение пор и тем более мелкие осадки можно на нем фильтровать. Эти фильтры называют также воронками Шотта (рис. 5, *б* и *в*).

Для фильтрования в вакууме небольших количеств веществ также применяют прибор на шлифах со стеклянным фильтром (рис. 4, *б*) или воронку со стеклянным гвоздиком (рис. 4, *в*). На шляпку гвоздика кладут бумажный фильтр несколько большего диаметра, чем размер шляпки.

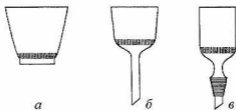


Рис. 5. Фильтры:

а – фильтрующий тигель со стеклянной пористой пластинкой;

б, в – воронки со стеклянной пористой пластинкой

Горячее фильтрование используют для повышения скорости фильтрования. Горячие растворы фильтруются быстрее, чем холодные, так как нагретая жидкость имеет меньшую вязкость. При фильтровании горячих растворов воронку предварительно подогревают, пропуская через фильтр небольшой объем чистого горячего растворителя.

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 стакана. На дно стакана наливают немного воды, а воронку закрывают часовым стеклом (рис. 6).

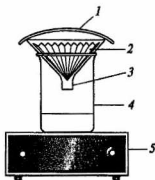


Рис. 6. Горячее фильтрование:

1 – часовое стекло; 2 – фильтр; 3 – воронка; 4 – стакан; 5 – электроплитка

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.

Если фильтрование протекает медленно и фильтруемая жидкость на фильтре сильно охлаждается, применяют *воронки для горячего фильтрования*. Они могут быть с паровым (рис. 7, а и б) обогревом внешнего кожуха (кожух заполняют водой и с помощью горелки доводят воду до кипения) или электрическим обогревом (рис. 7, в) внешнего кожуха. В воронки горячего фильтрования вставляют стеклянные воронки со складчатым бумажным фильтром.

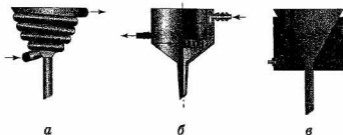


Рис. 7. Воронки для горячего фильтрования:
а, б – с паровым обогревом; *в* – с электрическим обогревом

Для фильтрования *низкоплавящихся* или *хорошо растворимых при комнатной температуре кристаллов* пользуются *отсасыванием при низких температурах*. Для этого при малых количествах осадка предварительно охлаждают в холодильном шкафу воронку и раствор. В некоторых случаях используют воронку Бюхнера и склянку с отрезанным дном (рис. 8). Острые края должны быть закруглены или оплавлены. Для охлаждения пользуются льдом или охлаждающими смесями.



Рис. 8. Прибор для фильтрования при пониженной температуре

Центрифугирование применяется в тех случаях, если необходимо без потерь отделить малые количества аморфных рыхлых осадков (когда они забивают поры фильтра при простом фильтровании). Оно также незаменимо для удаления остатков клеточных стенок при работе с растительными или животными тканями.

Центрифуги работают на принципе центробежных сил. Ротор центрифуги насажен на вертикальный вал электромотора и снабжен гнездами для центрифужных пробирок, в которые помещают подлежащую центрифуги-

рованию взвесь. При быстром вращении ротора происходит оседание взвешенных частиц (*седиментация*) и их уплотнение в виде осадка на дне центрифужной пробирки. Центрифугирование всегда проводят только с четным числом пробирок. Перед началом работы выравнивают вес в пробирках, после чего взаимно уравновешенные пробирки устанавливают в роторе друг против друга.

Скорость и продолжительность центрифугирования зависят от характера отделяемого осадка и обычно подбираются экспериментально. Так, кристаллические осадки оседают быстро, а для осаждения тонкой взвеси требуются значительно большая скорость и длительность 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. Большую часть растворителя можно также удалить с помощью кусочка фильтровальной бумаги, а остаток растворителя откачивают, присоединив центрифужную пробирку к вакуумному насосу.

3. Экстракция

Синтезы многих органических препаратов проводятся в водной среде или включают на определенной стадии обработку реакционной смеси водой. В связи с этим возникает вопрос об отделении от воды продуктов реакции – органических веществ. Простая отгонка воды обычно не может быть применима, поскольку большинство органических соединений образует с водой азеотропные смеси, а некоторые из веществ гидролизуются при нагревании.

Во многих случаях, по крайней мере для первоначального грубого выделения вещества из сложных смесей, применяется экстракция (или извлечение).

Экстракция – это процесс перераспределения компонентов между двумя несмешивающимися фазами. Другими словами, под экстракцией понимают процесс перевода вещества из одной фазы, в которой оно растворено или суспендировано, в другую жидкую фазу, называемую *экстрагентом*. В зависимости от особенностей проведения процесса различают следующие его разновидности:

мацерация – твердое вещество экстрагируют отдельными порциями растворителя при комнатной температуре;

дигерирование – твердое вещество экстрагируют отдельными порциями растворителя при нагревании;

перколяция – твердое вещество экстрагируют протекающим растворителем при комнатной температуре;

перфорация – вещество экстрагируют из раствора непрерывно циркулирующим растворителем; при использовании противотока процесс носит название противоточной перфорации.

3.1. Экстракция в системе «жидкость – жидкость»

Распределение вещества между двумя жидкими фазами характеризуется *законом распределения (закон Нернста)*, согласно которому отношение концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся жидкостях, находящихся в равновесии, при определенной температуре является величиной постоянной:

$$C_A/C_B = K,$$

здесь C означает концентрацию вещества в фазах A и B , а константа равновесия K называется *коэффициентом распределения*. В приведенной форме закон Нернста применим только для небольших концентраций (идеальные растворы) и в тех случаях, когда растворенное соединение имеет в обеих фазах одинаковую степень ассоциации. Следовательно, если вещество растворимо в экстрагенте намного лучше, чем в исходном растворителе, то его экстракция легко осуществима, и коэффициент распределения, таким образом, значительно больше 1.

Однако для веществ с коэффициентом распределения $K < 100$ уже недостаточно простой однократной экстракции*. В этом случае повторяют экстракцию несколько раз, используя свежие порции растворителя. Допустим, малорастворимое вещество растворяется в экстрагенте (A) в 100 раз лучше, чем в воде (B). Тогда соотношение концентраций вещества в экстрагенте и в воде будет составлять 100 : 1, т. е. коэффициент распределения K равен 100:

$$K = C_A/C_B = 100/1.$$

Принимая исходную концентрацию вещества в воде за единицу, получим после однократной экстракции равным объемом экстрагента оста-

* Если при определении K в приведенном выше уравнении концентрация вещества в растворителе-экстрагенте обозначена C_A .

точную концентрацию вещества в воде, равную $1/100$. Если после разделения обеих фаз повторить экстракцию еще дважды, используя каждый раз объем экстрагента, равный объему водной фазы, то остаточная концентрация вещества в воде составит $(1/100)^3$. Если же проводить однократную экстракцию тройным объемом экстрагента, то остаточная концентрация вещества в воде будет составлять $1/100 \cdot 1/3 = 1/300$. Следовательно, растворенное вещество извлекается гораздо полнее, если экстракцию проводить многократно, небольшими объемами экстрагента.

При однократной же экстракции можно извлечь максимально лишь такое количество вещества, которое определяется коэффициентом распределения и объемом применяемого экстрагента.

При выборе экстрагента в каждом конкретном случае необходимо учитывать следующие факторы.

1. *Взаимная растворимость фаз.* Наиболее эффективны те растворители, которые лишь ограниченно растворимы друг в друге (например, бензол – вода, хлороформ – вода, петролейный эфир – метиловый спирт).
2. *Растворимость данного вещества и селективность растворителя.* Как правило, вещества, в которых преобладают гидрофобные группы (длинные алифатические цепи, бензольные ядра и т. д.), лучше растворимы в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. К таким растворителям можно отнести пентан, гексан, циклопентан, циклогексан, бензол, толуол. Напротив, вещества с гидрофильными группами (гидроксильные, карбоксильные, амидные, сульфогруппы, bipolarные ионы и т. д.) обычно хорошо растворимы в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. К ним можно отнести ледяную уксусную кислоту, формамид и др.
3. *Устойчивость вещества в растворе.*
4. *Чистота и устойчивость растворителя.*
5. *Различие плотностей обеих фаз (на 0,1–0,2 и более).* От этого фактора в значительной мере зависит скорость расслаивания фаз.
6. *Склонность к образованию эмульсий.* Часто, особенно при экстрагировании щелочных растворов, образуются эмульсии, которые можно разрушить, добавляя небольшие количества противовспенивающих средств (спирт типа амилового или октилового, ацетон, бензол) или насыщая нейтральным электролитом, например, хлоридом натрия. Можно также раствор фильтровать.
7. *Простота в обращении и безопасность.* Следует помнить, что такие растворители, как эфир, сероуглерод и углеводороды, легко воспламеняются.
8. *Легкость удаления экстрагента из экстракта.*

Наиболее часто в качестве экстрагентов применяются следующие растворители:

- а) легче воды – диэтиловый эфир, бензол, петролейный эфир, этилацетат (все они огнеопасны, а бензол еще и высокотоксичен);
- б) тяжелее воды – метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод.

Экстрагирование может осуществляться в двух режимах: периодическом и непрерывном.

Периодическая экстракция проводится в делительной воронке (рис. 9, а и б).

Перед работой необходимо проверить кран и убедиться, что он свободно вращается (для этого надо нанести немного смазки на наружные края стеклянных кранов). В делительную воронку соответствующего размера помещают раствор экстрагируемого вещества и добавляют к нему экстрагент не более трети объема образца. При этом делительная воронка должна быть заполнена не более чем на две трети объема. Воронку закрывают пробкой и содержимое плавными круговыми движениями вращают в течение нескольких секунд, чтобы образовался водоворот (но не трясите!). При этом придерживают пробку и кран. При встряхивании внутри воронки может возникнуть небольшое избыточное давление (оно может значительно возрасти при использовании летучих растворителей, например, эфира). Поэтому для уравнивания давления периодически, повернув воронку краном вверх (рис. 9, в), открывают кран и эту операцию повторяют, пока не перестанет возникать избыточное давление. Только после этого воронку можно вращать более энергично в течение 1–2 мин, после чего ее закрепляют в штативе, давая возможность наиболее полно разделиться двум фазам. *Более энергичное и длительное перемешивание может быть причиной образования эмульсии, которую будет трудно разрушить.* После разделения фаз нижний слой выпускают через кран воронки в стаканчик или плоскодонную колбу, предварительно открыв пробку. Верхний слой сливают через горло воронки.

Для более полного извлечения экстракцию повторяют 3–4 раза небольшими порциями свежего экстрагента, объединяя порции экстракта для дальнейшей обработки.

Чтобы определить, закончена ли экстракция, немного последней порции экстракта высушивают, испаря растворитель на часовом стекле, и наблюдают, остается ли при этом экстрагируемое вещество. Окончание экстракции окрашенных веществ обычно определяют по прекращению окрашивания экстрагирующего растворителя.

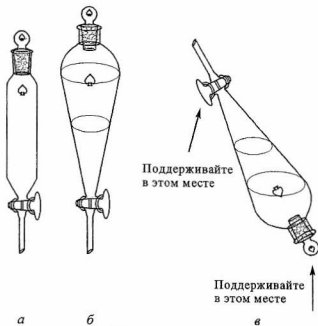


Рис. 9. Делительные воронки:

a – цилиндрическая; *б* – коническая; *в* – положение делительной воронки для стравливания избыточного давления

После завершения экстракции экстракт высушивают подходящими осушителями.

Непрерывная экстракция (перфорация) в системе «жидкость – жидкость» обычно осуществляется в том случае, если органическое соединение хорошо растворимо в воде. Перфорация позволяет извлекать вещество из жидкости небольшим количеством растворителя, она проводится в специальных приборах – перфораторах (рис. 10, *a* и *б*).

Растворитель испаряют в колбе и конденсируют его пары в холодильнике. Конденсат в виде мелких капель, проходя через раствор, постепенно обогащается экстрагируемым веществом и стекает через перелив обратно в колбу. В зависимости от того, является ли экстрагент более легкой или более тяжелой жидкостью по сравнению с раствором, из которого проводится экстракция, используются перфораторы различной конструкции.

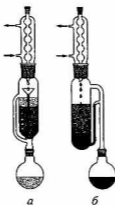


Рис. 10. Прибор для экстракции в системе «жидкость – жидкость»:
а – перфоратор для экстракции из жидкости более легким растворителем;
б – перфоратор для экстракции более тяжелым растворителем

3.2. Экстракция в системе «твердое вещество – жидкость»

Иногда необходимо извлечь твердый органический продукт из твердой смеси, содержащей другие вещества (обычно неорганические), которые не растворяются ни в органических растворителях, ни в воде. Эффективность экстрагирования твердого вещества жидкостью определяется, прежде всего, растворимостью и скоростью перехода из одной фазы в другую. Растворимость можно изменить, подбирая соответствующий растворитель. Для увеличения скорости перехода вещества из твердой фазы в жидкую необходимо увеличить поверхность соприкосновения фаз, что достигается тщательным измельчением вещества перед экстракцией, перемешиванием, подачей свежего растворителя на границу раздела фаз или при помощи противотока.

Периодическая экстракция из твердого образца – *мацерация* (или, при нагревании, *дигерирование*) – это процесс, при котором измельченное вещество смешивают с подходящим растворителем и затем фильтруют или декантируют. Для более полного извлечения операцию повторяют несколько раз, используя небольшие порции свежего растворителя.

Непрерывная экстракция (перколяция) проводится в специальных приборах – перколяторах. Простейший из них представляет собой воронку, снабженную краном для регулирования скорости потока (рис. 11, *а*). Перед заполнением в суженную часть перколятора помещают комочек ваты или

простую стеклянную пластинку. Затем перколятор заполняют 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.



Рис. 11. Приборы для экстракции в системе «твердое вещество – жидкость»:
а – перколятор; б – экстрактор Сокслета

Значительную эффективность процесса обеспечивает противоточный принцип. Он заключается в том, что материал, содержащий больше всего экстрагируемого вещества, омывается наиболее концентрированным раствором, а экстрагированный материал в верхних слоях омывается чистым растворителем.

Многократная непрерывная экстракция применяется часто в лабораторной практике для выделения вещества из природного сырья и обычно проводится в автоматически работающем *экстракторе Сокслета* (рис. 11, б). В нем применено сифонное сливное устройство, позволяющее регенерировать растворитель. Это позволяет проводить непрерывную экстракцию сравнительно небольшим количеством растворителя.

Экстрагируемый материал помещают в специальной гильзе или бумажном патроне в экстрактор. В колбу наливают необходимое количество растворителя и нагревают до кипения. Пары растворителя, поднимаясь по боковой трубке, конденсируются в обратном холодильнике, и раствори-

тель стекает каплями на экстрагируемый материал. Когда экстрактор заполнится растворителем до уровня сгиба сливной трубки сифона, экстракт сбрасывается по сифону в колбу, и процесс повторяется. Таким образом экстрагируемый материал каждый раз обрабатывается порцией чистого растворителя, а экстрагируемое вещество скапливается в колбе. Этот метод применим, когда экстрагируемое вещество выдерживает длительное нагревание при температуре кипения экстрагента без разложения.

4. Хроматография

Хроматография – один из современных физико-химических методов разделения, основанный на работах М. С. Цвета (1903 г.). Кроме главного своего применения – качественного и количественного анализа сложных смесей, хроматографические методы позволяют решать и другие не менее важные задачи, как-то:

- а) идентификация веществ и установление различий между ними;
- б) разделение смеси на отдельные компоненты в препаративных целях;
- в) испытание вещества на однородность, на чистоту;
- г) очистка веществ от примесей;
- д) концентрирование вещества и его выделение из разбавленных растворов или смесей.

Хроматография основана на различном распределении веществ между двумя фазами: *неподвижной*, которая может быть твердой или жидкой, и *подвижной* – потоком жидкости или газа, несущим органическое вещество или смесь веществ.

Хроматографические методы классифицируются по различным признакам, например, по характеру взаимодействий, лежащих в основе разделения (табл. 1), технике выполнения хроматографического разделения и др.

Данная классификация в определенной степени условна, т. к. на практике часто реализуются смешанные типы взаимодействия. Теоретические и практические вопросы хроматографии изложены во многих руководствах. Здесь будут рассмотрены отдельные аспекты некоторых видов хроматографии.

Адсорбционная хроматография. Этот вид хроматографии основан на различии в адсорбционных свойствах компонентов разделяемой смеси.

**Классификация хроматографических методов
по принципу разделения**

Метод хроматографии	Природа процесса разделения	Параметры, определяющие степень сродства разделяемых веществ к фазам
Адсорбционная	Адсорбция	Коэффициент адсорбции
Распределительная	Экстракция	Константа распределения
Ионообменная	Электростатическое взаимодействие и диффузия	Заряд, константа диссоциации и эффективный ионный диаметр
Гель-хроматография	Диффузия	Эффективный молекулярный диаметр

На поверхности твердого адсорбента имеются активные участки, свободное силовое поле которых способно фиксировать молекулы посторонних веществ. Во время хроматографирования происходит непрерывный процесс сорбции и десорбции растворенного вещества на поверхности сорбента. Когда число единиц, адсорбирующихся на поверхности в единицу времени, становится равным числу частиц, покидающих поверхность (скорость сорбции равна скорости десорбции), наступает состояние адсорбционного равновесия. В этом состоянии каждой концентрации адсорбируемого вещества в подвижной фазе отвечает определенное количество его на адсорбенте. Зависимость количества адсорбированного вещества от его концентрации в момент равновесия при постоянной температуре выражается изотермой адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра (рис. 12), которая описывается уравнением $n = ac^b$, где n – количество вещества, адсорбированное единицей поверхности, a и b – величины, постоянные для данной системы (адсорбируемое вещество – адсорбент).

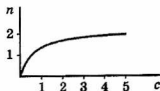


Рис. 12. Изотерма адсорбции

Из формы кривой адсорбции следует, что увеличение концентрации раствора выше определенного значения не вызывает увеличения количества адсорбированного вещества. Поэтому наибольшая эффективность метода достигается при пропускании через сорбент разбавленных растворов.

Чем лучше адсорбируется вещество, тем круче адсорбционная кривая, тем меньше скорость продвижения вещества по колонке или слою адсорбента. Поэтому отдельные компоненты смеси движутся через адсорбент с различной скоростью. Чем хуже адсорбируется вещество, тем быстрее оно продвигается по колонке в процессе хроматографирования.

Главное требование, предъявляемое к адсорбенту для хроматографирования, – отсутствие химического взаимодействия между адсорбентом и анализируемым веществом. Второе важнейшее требование к адсорбенту – его избирательность, т. е. возможно большее различие в адсорбируемости веществ разделяемой смеси. Наконец, чрезвычайно важна стандартность свойств адсорбента, что обуславливает воспроизводимость и возможность сопоставления результатов эксперимента.

Наибольшее применение находят полярные адсорбенты, такие как оксид алюминия и силикагель (гель оксида кремния), реже используются активированные угли, силикаты кальция и магния, гипс, целлюлоза, крахмал и др.

К числу особенно интересных сорбентов относятся природные и синтетические вещества, получившие название *молекулярных сит*. Это мелкие пористые кристаллы природных и синтетических минералов – *цеолитов*. Природные цеолиты – довольно большая группа минералов, являющихся водными алюмосиликатами кальция, натрия и некоторых других минералов. Использование цеолитов с различными размерами пор дает возможность очень четко разделить на цеолитах смеси различных веществ.

Цеолиты значительно превосходят по величине внутренней удельной поверхности некоторые широко применяемые адсорбенты, например, оксид алюминия.

На активность адсорбентов влияет содержание в них влаги. Наиболее активны безводные адсорбенты. Заметное влияние на разделяющую способность адсорбента оказывает степень его дисперсности.

В какой-то мере выбор сорбента может быть предсказан заранее. Так, сродство полярного адсорбента к адсорбируемому веществу увеличивается с возрастанием полярности вещества. Органические вещества по возрастанию степени адсорбции приблизительно располагаются в следующий ряд: углеводороды (причем, насыщенные углеводороды адсорбируются слабо или совсем не адсорбируются, но введение двойных связей, особенно со-

пряженных, увеличивает адсорбционную способность) < галогеноуглеводороды < простые эфиры < нитросоединения < сложные эфиры < альдегиды, кетоны < амины < амиды кислот < спирты < карбоновые кислоты. Это означает, что из двух сорбированных веществ легче будет десорбироваться (*элюироваться*) то вещество, сродство которого к сорбенту меньше.

Если присутствует несколько заместителей, то эта закономерность может измениться.

Правильный выбор растворителя в адсорбционной хроматографии имеет существенное значение и тесно связан как с природой выбранного адсорбента, так и со свойствами компонентов анализируемой смеси.

Для элюирования необходимо, чтобы сродство растворителя к сорбенту было больше, чем у вымываемого вещества. Десорбирующая способность растворителей хотя и не строго, но зависит от их диэлектрической проницаемости (диэлектрическая постоянная). По способности вытеснять адсорбированные вещества растворители располагаются в следующем порядке (так называемый *элюотропный ряд*): жидкие алканы < бензол < хлороформ < диэтиловый эфир < этилацетат < ацетон < низшие спирты < вода < уксусная кислота < пиридин.

Выбор подвижной фазы, как правило, достигается экспериментальным путем. Высота, на которую поднимается по пластинке пятно соединения, зависит от сродства последнего к сорбенту и силы (полярности) подвижной фазы (см. табл. 2).

Полярные соединения (спирты, кетоны и т. п.) сорбируются сильно и поэтому плохо продвигаются при использовании слабых подвижных фаз типа гексана, тогда как неполярный углеводород типа нафталина хорошо поднимается по пластинке. Наилучшую подвижную фазу приходится находить методом проб и ошибок. Ее силу легче всего регулировать, используя смеси «сильного» и «слабого» растворителей. Подбор начинают с 1 : 1-смеси эфира («сильный» растворитель) с гексаном (или 60/80 петролейным эфиром) («слабый» растворитель), а затем меняют их соотношения. Очевидно, что, если чистый эфир не способен поднять пятна соединений вверх по пластинке, необходимо перейти к более «сильному» растворителю (табл. 2).

Сила (значения ϵ°) некоторых растворителей для хроматографии

Растворитель	Формула	ϵ°
Пентан	C_5H_{12}	0,00
Гексан	C_6H_{14}	0,01
Циклогексан	C_6H_{12}	0,04
Тетрахлорид углерода	CCl_4	0,18
Толуол	$C_6H_5CH_3$	0,29
2-Хлорпропан	$CH_3CHClCH_3$	0,29
Диэтиловый эфир	$C_2H_5OC_2H_5$	0,38
Хлороформ	$CHCl_3$	0,40
Дихлорметан	CH_2Cl_2	0,42
Тetraгидрофуран	C_4H_8O	0,45
1,2-Дихлорэтан	CH_2ClCH_2Cl	0,49
Диоксан	$C_4H_8O_2$	0,56
Этилацетат	$CH_3CO_2C_2H_5$	0,58
Диметилсульфоксид	CH_3SOCH_3	0,62
Ацетонитрил	CH_3CN	0,65
1- или 2-Пропанол	C_3H_7OH	0,82
Этанол	CH_3CH_2OH	0,88
Метанол	CH_3OH	0,95

В случаях, когда разделению препятствует сильное перекрывание двух пятен, даже если они хорошо поднимаются по пластинке (R_f 0,6–0,9), можно попытаться улучшить разделение двумя путями: 1) изменением химической природы проявляющего растворителя при сохранении его силы или 2) изменением природы неподвижной фазы, например заменой оксида алюминия на силикагель и наоборот. На практике при наличии разных пластинок последний путь часто является более эффективным и быстрым.

В случаях, когда смесь содержит несколько полярных и неполярных соединений, может потребоваться двукратное проявление – сначала в слабом растворителе для отделения неполярных соединений (полярные остаются на старте), а затем в более сильном растворителе для отделения полярных соединений (неполярные при этом сходятся вместе у фронта растворителя).

Распределительная хроматография. Она основана на различии в коэффициентах распределения компонентов разделяемой смеси между двумя несмешивающимися жидкостями. Неподвижная фаза прочно удерживается носителем, подвижная – продвигается через неподвижную и увлекает раз-

деляемые вещества. Когда обе фазы представляют собой жидкости, хроматография называется *жидкостной*.

Растворитель (так называемая жидкая фаза) продвигается через неподвижную фазу и увлекает разделяемые вещества, находящиеся на носителе. В процессе хроматографирования происходит распределение каждого вещества между подвижной и неподвижной фазами до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия. Константа равновесия K (так называемый *коэффициент распределения Нернста*, его мы рассмотрели выше) зависит от выбранных растворителей и от природы хроматографируемого вещества.

Из-за различия в значениях K индивидуальные вещества перемещаются вдоль сорбента (в частности, по колонке в случае колоночной хроматографии или относительно сорбента при тонкослойной хроматографии) с разной скоростью, и благодаря этому достигается их разделение. В зависимости от природы твердого носителя и свойств жидкой неподвижной фазы, а также способа проведения эксперимента распределительная хроматография делится на *колоночную, бумажную и тонкослойную*. В колоночной и тонкослойной хроматографии может быть применен любой твердый носитель, который прочно удерживает неподвижную фазу, легко пропуская подвижную жидкую фазу, и не вызывает побочных явлений (каталитического воздействия на компоненты смеси и т. п.). В качестве таких носителей чаще всего применяют силикагель, кизельгур, гипс, цеолиты, крахмал, целлюлозу, диатомит.

В некоторых случаях (например, для разделения неполярных веществ) целесообразно использовать водную фазу как подвижную, а неподвижную фазу пропитывать или химически модифицировать каким-либо гидрофобным веществом. Такой метод называется *обращенно-фазным* и широко используется в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Другим вариантом распределительной хроматографии является *газожидкостная (ГЖХ)*, в которой неподвижная фаза жидкая, а подвижная — инертный газ. Неподвижная фаза обычно наносится на инертный носитель с развитой поверхностью и малой адсорбционной активностью (различные сорта глин, кизельгур) и помещается в стеклянную или металлическую колонку диаметром 2–6 мм и длиной 3–6 м. Разделяемые вещества, обычно в виде растворов, вводят микрошприцем в поток газа-носителя, переводят в газовую фазу в испарителе и затем они поступают в хроматографическую колонку. В колонке, находящейся в термостате, происходит распределение компонентов смеси между жидкой фазой и газом. На выходе из колонки газовый поток содержит зоны отдельных компонентов в соответствии с их коэффициентом распределения. Этот поток проходит через детектор, исполь-

зующий какое-либо физическое свойство газов, например, теплопроводность или ионизацию при сгорании. Сигнал детектора регистрируется самописцем.

Каждому индивидуальному соединению на хроматограмме соответствует пик, площадь которого пропорциональна содержанию этого соединения. Для каждого вещества характерно время, через которое (после ввода вещества) обнаруживается максимум пика этого вещества, называемое *временем удерживания* t_R (рис. 13).

Время удерживания является, таким образом, характеристической величиной для данного вещества при определенных условиях хроматографирования (скорость газа-носителя, жидкая фаза, температурный режим). На практике удобнее пользоваться не абсолютным, а относительным временем удерживания по какому-либо стандартному веществу C , специально добавляемому к анализируемой смеси, например, для вещества A оно будет равно $t_R(A)/t_R(C)$ (см. рис. 13).

Эффективность разделения смеси на компоненты определяется, в первую очередь, правильно подобранной неподвижной фазой. В качестве неподвижной фазы используются высшие углеводороды, полиэферы двухосновных кислот и гликолей, полиэтиленгликоли, кремнийорганические полимеры. Важным фактором является и выбор оптимального температурного режима хроматографирования. Для смесей веществ, сильно различающихся по полярности, часто используют режим программирования температуры, т. е. повышение ее в процессе хроматографирования.

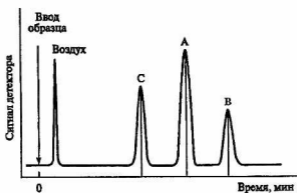


Рис. 13. Газожидкостная хроматограмма смеси веществ A и B со стандартом C

Для повышения эффективности разделения применяют капиллярные колонки с внутренним диаметром 0,2–0,3 мм и длиной до 50 м, в которых жидкая фаза наносится тонкой пленкой на стенки капилляра без использования носителя.

ГЖХ используется в основном как высокочувствительный аналитический метод. В последнее время все шире применяется сочетание газо-жидкостного хроматографа с масс-спектрометром (хромато-масс-спектрометрия). Этот метод позволяет идентифицировать многие летучие компоненты в процессе хроматографического разделения путем сопоставления полученных масс-спектров соединений со спектрами стандартов, имеющимися в банке данных компьютера.

Из других видов хроматографии следует отметить *гель-хроматографию* и *ионообменную*. Они широко используются в биохимических исследованиях.

По технике выполнения и аппаратурному оформлению различают *тонкослойную, колоночную, бумажную и другие виды хроматографии*.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является простым и быстрым методом разделения и идентификации очень малых количеств органических соединений. Механизм разделения может быть различным, но в большинстве случаев он является адсорбционным.

Техника проведения ТСХ включает следующие операции: приготовление хроматографических пластинок, нанесение пробы, разделение веществ, обнаружение веществ на хроматограмме. Кроме этого при хроматографировании применяют *закрепленный и незакрепленный слой адсорбента*.

Приготовление хроматографических пластинок с *закрепленным слоем адсорбента* осуществляют непосредственно перед работой. Сорбент нужной активности насыпают на стекло, лучше матовое, и разравнивают специальным валиком (с утолщениями по краям), проводя которым по сорбенту получают слой определенной толщины. Такой слой сорбента легко повреждается и даже может осыпаться со стекла, что является неудобством в работе.

Пластины с *закрепленным слоем адсорбента* более удобны в обращении. В качестве фиксатора сорбента к стеклу применяют обычно гипс. Приготовленную кашичу сорбента в воде с добавкой около 10% гипса наносят на пластинку и оставляют на горизонтальной поверхности до высыхания. Пластинку активируют путем нагревания при 110–150 °С в сушильном шкафу.

В настоящее время выпускают готовые хроматографические пластинки с закрепленным слоем, например «Silufol» (Чехия) с силикагелем, нанесенным на алюминиевую фольгу.

Нанесение проб испытуемых веществ на пластинку. Объем пробы играет существенную роль при разделении веществ с помощью хроматографирования. Если нанести очень много вещества, то оно не сможет полностью сорбироваться, и получатся чересчур большие и плохой формы пятна («хвосты»), а вещества с близкой хроматографической подвижностью могут слиться в одно вытянутое пятно. Обычно для анализа достаточно 0,1–20 мкг вещества, а наносимое пятно должно быть не более 2 мм в диаметре. При одновременном хроматографировании нескольких образцов расстояние между точками нанесения должно быть не менее 6–8 мм. При проведении ТСХ в микромасштабе на пластинку шириной 10 мм можно нанести 2 пробы.

Пробы испытуемых веществ наносят на пластинку в виде 1–2% растворов в эфире, хлороформе или другом подходящем растворителе точечными каплями при помощи стеклянного капилляра. Причем перед нанесением очередной пробы необходимо дать высохнуть предыдущей нанесенной пробе. В противном случае будет наблюдаться размытие пятен на стартовой линии.

Для препаративного разделения смесей веществ пробы наносят в виде сплошной линии.

Разделение веществ на пластинке. Хроматографию называют *восходящей*, если растворитель поступает на пластинку снизу вверх под действием капиллярных сил. Для этого в стеклянный сосуд с плоским дном и пришлифованной крышкой (хроматографическая камера) наливают растворитель в таком количестве, чтобы пластинка с нанесенным веществом погружалась в растворитель не более чем на 5 мм (рис. 14).

Необходимо помнить, что нанесенные пробы не должны оказаться ниже уровня жидкости. Пластинки с закрепленным слоем сорбента можно устанавливать под любым углом наклона, а с незакрепленным слоем – под небольшим углом (15–20°). Элюент, продвигаясь вверх, увлекает за собой разделяемые вещества. По окончании хроматографирования отмечают положение фронта растворителя (аккуратно карандашом).

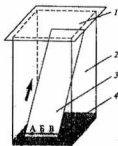


Рис. 14. Хроматографическая камера с пластинкой с закрепленным слоем сорбента:
1 – крышка; 2 – камера; 3 – пластинка; 4 – элюент

Если анализу подвергаются два вещества (А и Б) и их смесь (В), то каждое из веществ пройдет определенное расстояние, замеряемое от линии нанесения (*старта*) до центра пятна (рис. 15).

Количественной мерой переноса вещества при использовании определенного адсорбента и растворителя являются величины R_f (R_f – от англ. *ratio of fronts* – отношение фронтов). Величины R_f представляют собой отношения расстояний, пройденных веществом (соответственно a и b), к расстоянию F , пройденному элюентом. (Следовательно, для веществ А и Б величины R_f будут равны a/F и b/F соответственно).

Таким образом, величина R_f характерна для данного соединения на данном сорбенте и в данной системе растворителей, но зависит от ряда условий: качества и активности сорбента, толщины слоя, качества растворителей, количества нанесенного вещества, температуры, положения стартовой линии, длины пробега фронта растворителей. Но эти условия в точности соблюсти практически невозможно. Для более надежной идентификации веществ, определяя R_f , часто применяют вещества – *свидетели*, т. е. вещества, присутствие которых предполагается в исследуемой смеси. На пластинке рядом с разделяемой смесью веществ хроматографируют известное вещество («свидетель») и сравнивают положение пятен на хроматограмме.

Обнаружение веществ на хроматограмме (проявление пятен) осуществляют по пятнам при хроматографировании окрашенных веществ. Однако большинство органических веществ бесцветны, поэтому пятна приходится обнаруживать химическими или оптическими методами.

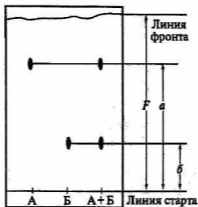


Рис. 15. Разделение методом ТСХ смеси веществ А и В

Высушенную от растворителя пластинку опрыскивают (в случае закрепленного сорбента) химическим реагентом, дающим окрашенные продукты с анализируемыми веществами. После опрыскивания иногда приходится нагревать пластинку до 80–100 °С и выше. Часто для обнаружения пятен применяют их проявление в парах иода, для чего пластинку помещают в эксикатор с кристаллами иода и несколькими миллилитрами воды. Через 5–10 минут пластинку вынимают и оставляют на воздухе для испарения избытка иода. На месте органических веществ остаются окрашенные пятна.

Вещества, поглощающие в УФ-свете, могут быть обнаружены при рассматривании пластинки под УФ-лампой (вещества обнаруживаются в виде темных пятен).

Существуют также хроматографические пластинки (коммерческие), у которых в состав адсорбента добавляются специальные вещества, флуоресцирующие в УФ-свете. Проявление пятен на подобных пластинках осуществляется визуально под ультрамикроскопом.

5. Перекристаллизация

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

Перекристаллизация из раствора. Метод основывается на том, что растворимость твердых соединений в горячих растворителях намного выше, чем в холодных. Таким образом, если приготовить насыщенный горя-

чий раствор соединения А и дать ему остыть, он станет пересыщенным и соединение А выделится в виде кристаллов. Если соединение А не очищено, скажем, содержит несколько процентов другого соединения В, тогда примесь также растворится в горячем растворителе, но при охлаждении раствор не будет пересыщен соединением В (потому что оно присутствует в малой концентрации), которое останется в растворе, в то время как основной компонент, соединение А, закристаллизуется. Таким образом, чистое кристаллическое соединение А можно отфильтровать, тогда как примесь соединения В останется в фильтрате (обычно известном как маточный раствор).

Из всего сказанного можно обобщенно определить *перекристаллизацию как метод очистки твердых веществ, основанный на различной растворимости целевого вещества и примесей в соответствующем растворителе.*

Процесс перекристаллизации включает в себя следующую последовательность операций:

1) *растворение твердого вещества в минимальном объеме подходящего кипящего растворителя (приготовление нагретого насыщенного раствора);*

2) *фильтрование горячего раствора для удаления нерастворимых примесей (если они присутствуют);*

3) *охлаждение раствора и после кристаллизации части твердого вещества, выдерживание его до полной кристаллизации;*

4) *отделение кристаллов от маточного раствора фильтрованием;*

5) *сушку кристаллов.*

Ключ к успешной кристаллизации лежит в использовании наилучшего растворителя. 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, для чего в пробирку помещают несколько крупинок вещества и добавляют 2–3 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 при охлаждении снова выпадают кристаллы, то растворитель пригоден для кристаллизации. Желательно, чтобы температура кипения растворителя была на 10–15 °С ниже температуры плавления вещества. В противном случае вещество может выделиться в виде «масла» (расплава).

Выбирая растворитель, обычно можно руководствоваться эмпирическим правилом *«подобное растворяется в подобном»*, что предполагает химическую индифферентность растворителя к очищаемому соединению. Иными словами, полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные – в неполярных. В случае выбора растворителя лучше использовать более летучий растворитель, что облегчает стадию сушки.

При затруднении в выборе чистых растворителей можно использовать два смешивающихся друг с другом растворителя: «хороший» (хорошо растворяющий вещество) и «плохой» (растворяющий плохо). Так, в качестве смесей растворителей применяются петролейный эфир – бензол, спирт – вода, спирт – эфир и др. Сначала вещество растворяют в «хорошем» растворителе и к горячему раствору по каплям прибавляют «плохой» растворитель до появления неисчезающей мути. Этот раствор нагревают до прозрачности и оставляют для кристаллизации. Хотя иногда возможен и обратный порядок добавления растворителей.

Так как не всегда можно найти растворитель, который позволил бы избавиться от всех примесей, приходится в ряде случаев проводить последовательно две и более перекристаллизации из различных растворителей. При необходимости перекристаллизовать большие количества веществ удобен растворитель, в 1 л которого при нагревании растворяется около 200 г вещества, а при работе с небольшими количествами следует пользоваться растворителем, 5–10 мл которого растворяют примерно 0,1–0,5 г вещества.

Экспериментально перекристаллизацию осуществляют следующим образом: очищаемое соединение помещают в круглодонную колбу, добавляют к нему растворитель в заведомо недостаточном количестве для полного растворения. Смесью нагревают до кипения с обратным холодильником (рис. 16).

Выбор холодильника определяется, как и в случае простой перегонки при атмосферном давлении, температурой кипения растворителя.

В случае перекристаллизации вещества из воды можно воспользоваться нагреванием в стаканчике.

Для большинства жидкостей характерна склонность к перегреву, и поэтому они кипят с сильными толчками. Во избежание этого в колбу (или в стаканчик) до начала нагревания вносят «кипелки».

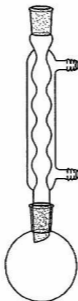


Рис. 16. Прибор для проведения перекристаллизации из органического растворителя

Через обратный холодильник в колбу небольшими порциями постепенно добавляют растворитель до полного растворения вещества. Некоторые вещества растворяются медленно, поэтому приходится выждать достаточное время, прежде чем добавлять новые порции растворителя. Если вещество содержит окрашенные примеси, в колбу для перекристаллизации добавляют немного активированного угля (в количестве около 2% от массы кристаллизуемого вещества), кипятят несколько минут и подвергают горячему фильтрованию. Если раствор полностью не обесцветился, то обработку активированным углем повторяют. Фильтрат охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодного растворителя, из которого проводилась перекристаллизация, и сушат. Для более полного выделения осадка охлаждение можно вести в бане с ледяной водой или в холодильнике.

На чистоту продукта, получаемого перекристаллизацией, влияет величина кристаллов. При быстром охлаждении обычно образуются мелкие кристаллы, которые имеют большую общую поверхность и поэтому способны адсорбировать из раствора большее количество примеси, чем крупные кристаллы, получаемые при медленной кристаллизации. Следует учесть, что слишком медленное понижение температуры приведет к эф-

фекту окклюзии (механический захват маточного раствора при образовании крупных кристаллов).

Если при охлаждении вещество не выделится из раствора, то создают искусственные центры кристаллизации, добавляя несколько кристалликов того же вещества («затравку») или потирая острой стеклянной палочкой по внутренней стенке сосуда на уровне жидкости. Это приводит к образованию неровностей на стеклянной поверхности, которые и будут служить центрами роста кристаллов. Скорость кристаллизации органических веществ колеблется в очень широких пределах (от нескольких минут до нескольких суток), поэтому никогда не следует преждевременно выбрасывать маточный раствор.

Органические вещества образуют не только пересыщенные растворы, они также легко дают переохлажденные расплавы. Так, вещества с низкой температурой плавления часто выделяются из растворов в виде «масла», которое затвердевает только при продолжительном охлаждении. В этом случае раствор разбавляют чистым растворителем, нагревают до растворения «масла» и очень медленно охлаждают. Кристаллизацию можно ускорить, если внести в раствор 1–2 кристаллика кристаллизующегося вещества или растереть каплю вещества на шероховатой поверхности матового стекла и затем внести выпавшие кристаллы в кристаллизующийся раствор, или просто потереть стеклянной палочкой по внутренней стенке сосуда.

Есть ряд соединений, выпадение кристаллов которых при перекристаллизации из растворов требует длительного выдерживания при низких температурах или даже помещения растворов в морозильную камеру.

При отгонке растворителя твердые органические вещества при температурах ниже точек плавления часто тоже выделяются в виде маслянистых жидкостей («масел»). Иногда их кристаллизацию удается вызвать только с очень большим трудом.

Часто образование зародышей кристаллов и кристаллизацию задерживают гомогенные примеси. К замедлению кристаллизации может, в частности, привести смазка для шлифов, увлеченная с веществом или раствором, поэтому смазку на шлифы следует наносить очень тонким слоем, а в некоторых случаях шлифы лучше вообще не смазывать.

Если кристаллизация не удается, то вещество следует очистить другим способом (возгонкой, хроматографией).

Чистоту полученного продукта устанавливают по его температуре плавления в сравнении со справочными данными.

6. Возгонка

Возгонкой (сублимацией) называют процесс, при котором кристаллическое вещество, нагретое до температуры ниже его температуры плавления, переходит в парообразное состояние, минуя жидкое, а затем оседает на холодной поверхности в виде кристаллов. Возгонке подвергаются лишь те вещества, упругость пара которых в твердом состоянии достаточно велика при температуре ниже их температуры плавления. Давление паров увеличивается при нагревании, поэтому скорость возгонки возрастает с повышением температуры.

Возгонка – хороший способ очистки веществ в тех случаях, когда примеси обладают иной летучестью, чем само вещество, и она заменяет длительную и трудоемкую кристаллизацию.

Причина того, что твердое тело непосредственно возгоняется, не подвергаясь предварительному плавлению, становится понятной при рассмотрении рис. 17.

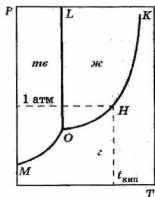


Рис. 17. Диаграмма зависимости давления пара чистого вещества от температуры

Кривая возгонки MO отражает зависимость давления насыщенного пара над кристаллами. Все три кривые – испарения (OK), плавления (OL) и возгонки (OM) – сходятся в тройной точке, единственной (согласно правилу фаз), в которой могут существовать три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Соответствующее этой точке давление самое низкое, при котором только может еще существовать жидкая фаза данного вещества. Если давление пара данного вещества (общее или парциальное) при данной температуре окажется ниже давления, соответствующего тройной точке, то пар не будет конденсироваться, а прямо превратится в кристаллы; кристаллы, в свою очередь,

в этих условиях тоже непосредственно превратятся в пар. Для получения вещества в кристаллическом состоянии нужно охладить его пар ниже температуры тройной точки, а чтобы при этом не образовалась жидкость, процесс следует проводить под давлением меньшим, чем то, которое соответствует тройной точке. Этого можно достичь, уменьшив общее давление (проводя процесс в вакууме) или разбавив пар данного вещества инертным газом (уменьшив тем самым парциальное давление пара).

В лабораторной практике используют различные способы возгонки. В простейшем случае берут фарфоровую чашку и воронку с диаметром несколько меньшим диаметра чашки (рис. 18, а).

Преимущество возгонки заключается в снижении потерь очищаемого вещества. При возгонке нередки случаи, когда выход чистого продукта достигает 98–99%. Поэтому возгонка желательна при работе с малыми количествами веществ.

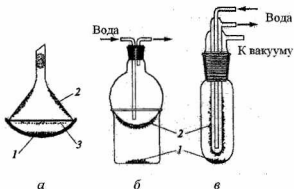


Рис. 18. Приборы для возгонки:

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)

Носик воронки слегка затыкают ватой. Так как возгонка происходит только с поверхности вещества, его перед возгонкой нужно очень тонко измельчить. Измельченное и высушенное вещество помещают на дно фарфоровой чашки тонким слоем. Для предотвращения падения возгонного вещества обратно в чашку ее накрывают кружком фильтровальной бумаги с отверстиями. Чашку медленно нагревают на песчаной бане. Для лучшей

конденсации паров вещества на внешнюю поверхность воронки кладут лист влажной, смоченной водой, фильтровальной бумаги.

Для конденсации паров можно использовать и круглодонную колбу, через которую с помощью двух трубок пропускают ток холодной воды (рис. 18, б). Для проведения возгонки в вакууме используют прибор на шлифах, снабженный пальчиковым холодильником (рис. 18, в).

При открывании прибора для возгонки необходимо избегать встряхивания, чтобы не вызвать опадения сублимата с охлаждающей поверхности.

По сравнению с кристаллизацией возгонка нередко имеет ряд преимуществ. Во многих случаях для отделения возгоняемого вещества от нелетучих примесей одна возгонка заменяет длительную и трудоемкую кристаллизацию. При этом выход чистого вещества обычно значительно выше, чем при кристаллизации.

Другое преимущество возгонки заключается в том, что очищенное вещество свободно от механических загрязнений, которые даже при тщательной кристаллизации часто попадают в конечный продукт (волокна фильтровальной бумаги, мелкие частицы со стенок кристаллизационных сосудов и т. п.). Поэтому возгонку часто используют в качестве конечной операции при приготовлении образцов для анализа.

Иногда кристаллизация вещества связана с нежелательным участием молекул растворителя в построении кристаллической решетки вещества (образование гидратов и сольватов). В этих случаях при очистке вещества также нередко отдают предпочтение возгонке, которая позволяет очистить сколь угодно малые количества веществ. Наконец, неоспоримым преимуществом возгонки является простота аппаратуры и способа работы.

К «минусам», очевидно, следует отнести тот факт, что перечень веществ, способных возгоняться даже в условиях вакуума, узок.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Чистое вещество характеризуется постоянными физическими константами, такими, как температура плавления или разложения, температура кипения, плотность, показатель преломления и молекулярная рефракция, удельное вращение (для хиральных соединений), величина R_f и ИК спектр. Эти величины не должны изменяться при повторной очистке, поэтому их называют *константами* веществ.

Наиболее просто установить тождество неизвестного соединения с известным (идентификация), а также доказать его чистоту – определить его физические константы и сравнить их с имеющимися литературными данными.

На практике чистым называют вещество, содержащее примеси ниже определенного предела (доли процента и менее). Интерес к чистым веществам обусловлен потребностями современной науки, техники и медицины в материалах с особыми механическими, электрическими, полупроводниковыми, оптическими и фармакологическими свойствами. Особенно возросли требования к чистоте технических материалов с развитием атомной энергетики, полупроводниковой электро- и радиотехники, лазерной техники и лекарственных препаратов в новых областях медицины (трансплантология, микрохирургия). Проверить чистоту вещества можно по его химическому составу и по его константам.

1. Температура плавления

Температура плавления (т. пл.) является важнейшей константой, характеризующей твердое вещество. Целый ряд органических соединений при плавлении разлагается, что, как правило, явно обнаруживается по окрашиванию расплава или выделению газов. В таком случае говорят о *температуре разложения*. Последняя в значительной мере зависит от скорости нагрева, причем при медленном нагревании она ниже, чем при быстром. Температура разложения обычно нечетко выражена и часто не может быть точно воспроизведена. Для некоторых веществ вообще нельзя говорить о точке фазового перехода, так как они обугливаются при сильном нагревании.

Температурой плавления соединения называют температуру, при которой его твердая фаза находится в равновесии с собственным расплавом. Можно определять температуру плавления также как температуру, при которой давление пара над твердым веществом равно давлению пара над жидкостью.

Эти соотношения наглядно продемонстрированы на диаграмме зависимости давления пара от температуры (рис. 19). Кривая AB изображает экспериментально определенную зависимость давления пара чистого органического твердого вещества X от температуры в области $T_A - T_B$. Кривая BC представляет давление пара того же вещества, но в жидком (расплавленном) состоянии в области температур $T_B - T_C$. При температуре плавления T_B органическое вещество в твердом состоянии и в виде расплава имеет одинаковое давление пара, а именно P_B .

Если к расплавленному чистому веществу X добавить небольшое количество примеси Y , то, согласно закону Рауля, давление пара жидкости уменьшается во всем температурном интервале.

На диаграмме «давление – температура» кривая BC относится к чистому веществу в расплаве. Для раствора примеси Y в веществе X действительна кривая DD_1 . Точка D является пересечением кривых AD (твердое вещество) и DD_1 (раствор вещества Y в X). Относящаяся к этой точке температура T_D является температурой плавления вещества X , загрязненного веществом Y , так как при этой температуре твердое вещество полностью расплавляется.

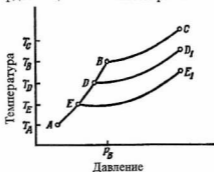


Рис. 19. Диаграмма зависимости давления пара от температуры

Если к веществу X прибавлять все больше и больше Y , то температура плавления понижается. В конце концов достигают минимума температуры плавления, когда X оказывается насыщенным примесью Y и большие количества примеси Y не могут раствориться. Поэтому при дальнейшем добавлении Y к X температура плавления уже не понижается. Самая низкая температура T_E , при которой смесь X и Y может находиться в жидком состоянии, носит название *эвтектической температуры*.

При определении температуры плавления вещества X , загрязненного примесью Y , наблюдатель всегда должен был бы фиксировать интервал плавления, ограниченный точкой T_E (температура плавления эвтектиче-

ской смеси) и, например, точкой T_D (которая всегда ниже температуры плавления T_B чистого вещества X).

При определении температуры плавления на практике для загрязненного вещества обычно наблюдают меньший интервал плавления, чем теоретический, однако его верхняя граница находится обычно значительно ниже температуры плавления чистого вещества.

У чистого вещества интервал плавления (т. е. от начала плавления до полного перехода в жидкое состояние) должен составлять не более $0,2-0,5$ °С, а наличие даже небольшого количества примесей вызывает расширение температурного интервала до $2-3$ °С. У некоторых соединений, особенно солей, интервал может быть несколько большим.

Для установления идентичности исследуемого соединения с заведомым образцом недостаточно факта совпадения значений их температур плавления. Более достоверным является результат, получаемый с помощью *смешанной пробы* (*пробы смешанного плавления*). Для этого готовят смесь исследуемого вещества с заведомым образцом и определяют температуру плавления смешанной пробы. В случае разных веществ наблюдается *депрессия* температуры плавления (так как смесь разных веществ плавится при более низкой температуре, чем это характерно для заведомого образца). Смешанная проба одинаковых веществ депрессии температуры плавления не дает. Однако в некоторых редких случаях примесь не вызывает ожидаемой депрессии точки плавления, и температура плавления может быть равной или даже выше температуры плавления компонентов смеси. Таким образом, отсутствие понижения точки плавления для смесей еще не является абсолютным доказательством идентичности известного и неизвестного веществ. Поэтому температура плавления не всегда является достаточной характеристикой чистоты исследуемого вещества.

Определение температуры плавления

Для определения температуры плавления необходимо чистое и сухое вещество. Если оно находится в виде крупных кристаллов, его необходимо растереть в ступке или стеклянной палочкой на часовом стекле.

Наиболее распространенным (классическим) методом определения температуры плавления органических веществ является *определение t пл. в капилляре*. Капилляры обычно представляют тонкостенные трубочки (внутренний диаметр $0,7-1$ мм, длина $3-4$ см), ровно запаянные с одного конца. Для заполнения капилляра его открытый конец несколько раз вдавливают в порошкообразное вещество, помещенное на часовое стекло, что-

бы получилась «пробка» из твердого вещества. После этого капилляр несколько раз ударяют запаянным концом о поверхность стола (или бросают в вертикально поставленную на кафельную пластинку стеклянную трубку длиной 60–80 см и диаметром 1,5–2 см) и, таким образом, уплотняют столбик твердого вещества высотой 2–3 мм.

Капилляр закрепляют на термометре резиновым колечком (его отрезают от подходящего по размерам резинового шланга) или «приклеивают» верхний конец каплей серной кислоты. Проба вещества должна находиться при этом на уровне шарика ртутного термометра.

Для возгоняющихся и разлагающихся веществ определяют температуру плавления в запаянном с обоих концов капилляре.

При переходе из твердого состояния в жидкое в обычных условиях нагревания в капилляре можно наблюдать следующие явления: это усадка вещества (столбик вещества меняет свою форму, сжимаясь и отставая от стенок капилляра, без видимого перехода в жидкое состояние); отпотевание (на внутренней поверхности капилляра появляются капельки жидкости, вещество спекается, не теряя своей связности); частичное плавление (в капилляре наряду с твердыми частицами образуется мениск жидкости по всему сечению капилляра). После этого при несколько более высокой температуре наступает состояние полного расплавления. Таким образом, *температурой плавления можно считать интервал температуры с момента появления жидкой фазы в капилляре до момента полного исчезновения твердой фазы, например, т. пл. 125–126 °С.*

В условиях равновесия температура, при которой плавится чистое вещество, совпадает с температурой, при которой расплавленное вещество затвердевает (или замерзает). Поэтому температура плавления вещества есть в то же время и температура замерзания (если вещество, конечно, плавится без разложения).

Предложено несколько типов конструкций приборов, цель которых – нагреть заполненный веществом капилляр. Так, используемый для этого прибор ПТОП (рис. 20, а) состоит из круглодонной колбы объемом 100–150 мл с горлом длиной 90 мм и диаметром 30 мм. Колба на $\frac{2}{3}$ ее объема заполнена теплоносителем (парафиновое масло – температура разложения 220 °С, концентрированная серная кислота – до 230 °С, смесь 70 ч. концентрированной серной кислоты и 30 ч. сульфата калия – до 350 °С, высококипящая силиконовая жидкость). В горло колбы вставлена специальная пробирка длиной 150 мм и диаметром около 15 мм на шлифе, имеющем отверстие, которое в процессе работы должно быть совмещено с отверстием на шлифе колбы (во избежание взрыва, возможного при на-

гревании герметично собранной системы); кроме того, на пробирке также имеется отверстие для сообщения с атмосферой. Пробирку закрывают корковой пробкой со вставленным в нее термометром, нижний конец которого должен находиться на несколько миллиметров выше дна пробирки (ртутный резервуар термометра должен быть погружен в теплоноситель).

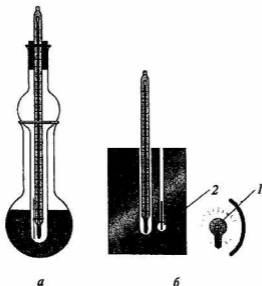


Рис. 20. Приборы для определения температуры плавления в капилляре: *а* – стеклянный с жидким теплоносителем; *б* – металлический блок; *1* – подсветка; *2* – отверстие для наблюдения

Содержимое колбы нагревают до температуры на 10–15 °С ниже предполагаемой температуры плавления (термометр с капилляром помещают в пробирку так, чтобы ни термометр, ни капилляр не касались дна и стенок пробирки). Затем устанавливают такую скорость нагревания бани, чтобы вблизи точки плавления температура повышалась со скоростью примерно на 0,5 °С в минуту.

Для определения температуры плавления высокоплавких веществ (выше 200 °С) целесообразно использовать металлические приборы, называемые блоками. На рис. 20, *б* изображен один из них. Блок обогревают электричеством.

Более точным определением температуры плавления является ее *определение под микроскопом*. Наблюдение плавления под микроскопом (рис. 21) имеет определенные преимущества по сравнению с визуальным определением

температуры плавления в капилляре. Под микроскопом можно проследить поведение каждого отдельного кристалла и по равномерности плавления сделать вывод об однородности и степени чистоты исследуемого вещества. Кроме того, требуется меньше вещества, чем в капиллярном методе.

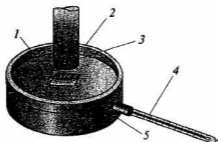


Рис. 21. Столик для определения температуры плавления под микроскопом: 1 – предметное стекло с веществом; 2 – стеклянная крышка; 3 – объектив микроскопа; 4 – термометр; 5 – нагревательный столик

По методу Кофлера несколько кристалликов вещества на предметном стекле помещают в обогревательный блок и устанавливают на столике микроскопа, через который наблюдают плавление. Температуру измеряют термопарой или термометром, условия повышения температуры в этом случае такие же, как и при плавлении вещества в капилляре. Определение проводят быстро и с большой точностью.

Если температура плавления веществ ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, ее обычно определяют также в капилляре, но вместо нагревательного блока применяют охлаждающий блок.

2. Температура кипения

Температура кипения вещества в отличие от температуры плавления очень сильно зависит от давления. Зависимость давления паров от температуры выражается уравнением Клаузиуса – Клайперона:

$$d(\ln p)/dT = \Delta H_{v,m}/RT^2,$$

где p – давление паров, Па; $\Delta H_{v,m}$ – молярная энтальпия испарения, кДж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314\text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$.

Таким образом, можно сделать вывод, что температура кипения не может иметь такого же значения, какое имеет температура плавления.

Под *температурой кипения* (*m. кип.*) вещества обычно подразумевают температуру жидкости, при которой давление ее насыщенного пара над плоской поверхностью раздела фаз равно внешнему давлению. При незначительном отклонении давления насыщенных паров от нормального выполняется правило:

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

где ΔT – отклонение температуры кипения от нормальной, К; C_0 – эмпирический коэффициент; p – давление, при котором была измерена температура кипения T , мм рт. ст.

В табл. 3 приводятся значения коэффициентов C_0 отдельных соединений.

Таблица 3

Значения коэффициентов C_0

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

Все, что касается температуры кипения (зависимость от различных факторов, способы ее определения), представлено в методических указаниях*.

3. Плотность (удельный вес)

Плотностью вещества (г/см^3 в единицах СГС) называют отношение массы вещества к его объему V :

$$\rho = m/V.$$

Относительная плотность (удельный вес) вещества – величина, равная отношению плотности данного вещества к плотности другого вещества при определенных условиях. Так, относительную плотность d жидких и твердых веществ обычно принято определять по отношению к плотности дистиллированной воды $\rho_в$ при 4 °С:

$$d = \rho/\rho_в$$

Величину d можно также выражать отношением массы взятого вещества к массе дистиллированной воды в том же объеме и при одинаковой температуре.

* Названова Г.Ф. Очистка и идентификация органических соединений. Перегонка: методические указания / Г.Ф. Названова. – Самара: Изд-во «Универс-груп», 2005. Ч.1. – 31 с.

Относительная плотность – безразмерная величина. Она зависит от температуры, при которой ее определяют. Поэтому всегда указывают температуру, при которой делали определение, и температуру воды, объем которой взят за единицу. Это показывают при помощи соответствующих индексов. Например, d_4^{20} означает, что плотность вещества определена при 20 °С и за единицу для сравнения взята плотность воды при 4 °С. В России принята стандартная температура 20 °С; все российские стандарты основаны на измерениях при этой температуре.

Относительная плотность, как правило, с повышением температуры уменьшается, с понижением – увеличивается. Этот показатель – величина постоянная для каждого вещества и для растворов при данной температуре. Поэтому по относительной плотности во многих случаях можно судить о концентрации вещества в растворе.

Определение относительной плотности (удельного веса)

Для измерения плотности применяют ареометры или пикнометры.

Ареометры представляют собой запаянные с обоих концов стеклянные трубки с расширением книзу, которое частично заполнено дробью (рис. 22, а, б).

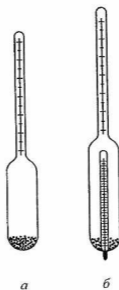


Рис. 22. Прибор для определения плотности:
а – ареометр; б – ареометр с впаянным термометром

В верхней части ареометра имеется шкала с делениями, позволяющая определять плотность с точностью до $0,001 \text{ г/см}^3$. 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.

Определение удельного веса с точностью до $0,0001 \text{ г/см}^3$ производится посредством пикнометра емкостью 1–2 мл (рис. 23). Предварительно пикнометр моют последовательно ацетоном, спиртом и эфиром, после чего просушивают, продувая в него воздух резиновой грушей, снабженной трубкой с капилляром, который вводят в корпус пикнометра. Чистый пустой пикнометр взвешивают сначала на технических весах, а затем на аналитических весах (с точностью до четырех знаков после запятой).

После этого определяют «водное число» или «водную константу» пикнометра, т. е. определяют вес воды в объеме пикнометра, приведя его к весу воды при 4°C (температура, соответствующая максимальной плотности воды). Для этого кипятят в стаканчике небольшое количество дистиллированной воды с целью удаления растворенного в ней воздуха и, охладив воду, наполняют ею пикнометр с помощью капиллярной пипетки, снабженной резиновой грушей, до уровня на 0,3–0,5 см выше метки, нанесенной на шейке. Затем пикнометр закрепляют в специальном держателе и погружают в водяной термостат так, чтобы уровень воды в шейке пикнометра был ниже уровня воды в термостате.

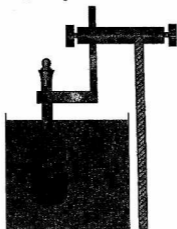


Рис. 23. Прибор для определения плотности

В термостат опускают термометр, на шарик которого надета предохранительная муфта из резиновой трубки, и в течение 20 мин поддерживают температуру $20 \pm 0,1$ °С, прибавляя по мере надобности теплую или холодную воду (или кусочки льда). По прошествии 20 мин уровень воды в шейке пикнометра доводят до метки по нижнему обрезу мениска, отбирая лишнюю воду с помощью капилляров или тонко нарезанных и свернутых в трубочку листочков фильтровальной бумаги (пикнометр при этом не вынимают из стакана). Верхнюю часть шейки пикнометра со шлифом следует тщательно протереть сухим кусочком фильтровальной бумаги. После этого пикнометр закрывают пробкой, вынимают из термостата, тщательно вытирают снаружи чистым полотенцем или фильтровальной бумагой, а затем взвешивают последовательно на технических и аналитических весах. От полученной массы воды в объеме пикнометра при 20 °С необходимо перейти к массе воды в объеме пикнометра при 4 °С. Для этого решают пропорцию:

$$\frac{\text{Масса воды в объеме пикн. при } 20 \text{ }^\circ\text{C}}{\text{Масса воды в объеме пикн. при } 4 \text{ }^\circ\text{C} (x)} = \frac{\text{Масса 1 мл воды при } 20 \text{ }^\circ\text{C}}{\text{Масса 1 мл воды при } 4 \text{ }^\circ\text{C}} = \frac{0,9982}{1}$$

Полученная величина (x) и есть «водная константа» пикнометра, которая для данного пикнометра является величиной постоянной при одной и той же температуре.

Затем приступают к определению удельного веса неизвестного вещества, для чего пикнометр наполняют исследуемым веществом и с соблюдением всей последовательности приемов, рассмотренных подробно при описании определения «водной константы», взвешивают вещество, содержащееся в объеме пикнометра. *Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине «водной константы» и есть удельный вес данного вещества.*

Операцию по взвешиванию пикнометра с исследуемым веществом осуществляют несколько раз до получения совпадающих результатов. Допустимое расхождение – 0,0004 г.

Сравнивают значения экспериментально найденного и справочного удельных весов исследуемого соединения и находят относительную погрешность.

4. Показатель преломления

Для идентификации жидких веществ или растворов твердых веществ можно использовать метод рефрактометрии, в основе которого лежит определение показателя преломления n .

Когда луч монохроматического света переходит из одной среды в другую, его скорость изменяется, а на границе раздела между средами изменяется также и его направление (если луч проходит через границу раздела не перпендикулярно, рис. 24).

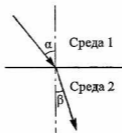


Рис. 24. Преломление света на границе двух сред

Отклонение луча происходит по закону Снеллиуса:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta = c_1 / c_2,$$

где c_1 и c_2 – скорость света в первой и второй средах соответственно; α и β – углы падения и преломления соответственно при переходе из первой среды во вторую.

Показателем преломления волны определенной длины называется постоянное отношение $\sin \alpha / \sin \beta = n$. (Или по-другому: показатель преломления n представляет собой отношение скоростей света в двух средах, обычно это воздух и исследуемая жидкость). Показатель преломления сильно зависит от температуры. Кроме того, он резко меняется с изменением длины волны света (дисперсия). Обычно показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени (D -линия, 589 нм). Температуру и длину волны (или спектральную линию) отмечают индексами, например n_D^{20} (по ГОСТу показатель преломления определяют при 20 °С).

Показатели преломления определяют рефрактометрами. В отечественной практике широко используется рефрактометр типа ИРФ-22 (рис. 25).

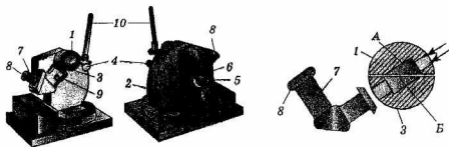


Рис. 25. Рефрактометр ИРФ-22

Работу с ИРФ-22 проводят в следующем порядке. Протирают смоченной эфиром ватой гипотенузные грани осветительной *A* и измерительной *B* призм. Дают эфиру испариться. Сильно смачивать эфиром полушария не следует. Маховичком 2 поворачивают измерительную головку так, чтобы плоскость нижнего полушария 3 и гипотенузная плоскость измерительной призмы приняли горизонтальное положение. На плоскость измерительной призмы наносят пипеткой каплю исследуемого вещества (пипетка не должна касаться призмы, так как призма сделана из специального, очень мягкого свинцового стекла). Осторожно закрывают верхнее полушарие измерительной головки. Быстро испаряющиеся жидкости вводят в закрытую головку через специальный боковой паз. Осветительное зеркало 4 устанавливают так, чтобы свет от источника поступал к осветительной призме и равномерно освещал поле зрения. Зеркало 5 для освещения шкалы ставят в такое положение, чтобы свет поступал в окошко 6, освещающее шкалу прибора. Глядя в зрительную трубу 7, фокусируют окуляр 8 так, чтобы шкала прибора (показана на рис. 26, *a*) была отчетливо видна. Вращая маховичок 2 и наблюдая в окуляр зрительной трубы 8, находят границу раздела света и тени (показано на рис. 26, *б*).

Если граница света и тени размыта и окрашена в желто-красный или сине-зеленый цвет, надо маховичком 9, вращая его в любом направлении, добиться, по возможности, более полного обесцвечивания границы; при этом она становится четкой.

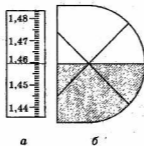


Рис. 26. Шкала (а) в поле зрения окуляра рефрактометра (б)

Показатель преломления существенно зависит от температуры. Он уменьшается приблизительно на 0,0005 при повышении температуры на 1 °С. Поэтому, прежде чем окончательно измерять показатель преломления, надо обеспечить при помощи термостата циркуляцию воды с температурой 20 °С в специальных камерах полушарий измерительной головки или внести поправку. Для наблюдения за постоянством температуры около измерительной головки вмонтирован термометр 10 (см. рис. 25).

Когда в измерительной головке установится температура 20 °С, надо маховичком 2 точно совместить границу раздела света и тени с перекрестием сетки (рис. 26, б) и снять отсчет по шкале показателей преломления. Показатель преломления измеряется с точностью до четвертого знака после запятой.

Первые три цифры (1,45) (см. рис. 26, а) – это ближайшие цифровые обозначения, находящиеся ниже горизонтального штриха сетки. Третий знак после запятой соответствует числу целых мелких делений, расположенных ниже горизонтального штриха сетки. Четвертый знак после запятой получается визуально интерполяцией в пределах того деления, в котором находится горизонтальный штрих сетки. Например, в случае, изображенном на рис. 26, а, показатель преломления n_D^{20} равен 1,4593. По окончании измерения обе призмы протирают сухой ватой, потом ватой с ацетоном, ватой с эфиром и снова сухой ватой.

Зная показатель преломления вещества, его плотность и молекулярную массу, по уравнению Лорентца – Лоренца можно рассчитать молекулярную рефракцию M_R вещества:

$$M_R = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{M}{\rho},$$

где n – показатель преломления света для D -линии натрия (589 нм); M – молекулярная масса вещества; ρ – плотность.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
I. Способы разделения веществ	4
1. Удаление растворителя	4
2. Фильтрование и центрифугирование	6
3. Экстракция	11
3.1. Экстракция в системе «жидкость – жидкость»	12
3.2. Экстракция в системе «твердое вещество – жидкость»	16
4. Хроматография	18
5. Перекристаллизация	28
6. Возгонка	33
II. Физические константы органических соединений	36
1. Температура плавления	36
2. Температура кипения	41
3. Плотность (удельный вес)	42
4. Показатель преломления	46
Рекомендуемый библиографический список	49