

Методы выделения и очистки органических соединений
Определение констант чистого органического вещества

Методические указания

Иваново

2016

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

Методы выделения и очистки органических соединений
Определение констант чистого органического вещества

Методические указания

Составители:
Е.М. Кувшинова
О.А. Петров,
О.В. Горнухина,
А.С. Семейкин

Иваново

2016

УДК 547.89

Методы выделения и очистки органических соединений. Определение констант чистого органического вещества: метод. указания / сост. Е.М. Кувшинова, О.А. Петров, О.В. Горнухина, А.С. Семейкин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 32 с

Методические указания представляют собой руководство к практическим занятиям по органическому синтезу. В руководстве излагаются общие приемы и методы работы в лаборатории органического синтеза, подробно рассматриваются методы выделения, очистки органических веществ.

Предназначены для студентов 1 и 2 курсов очной формы обучения.

Рецензент

доктор химических наук, профессор М.Е. Ключева
(Ивановская государственная медицинская академия)

Оглавление

1. Выделение и очистка органических веществ	4
1.1. Перекристаллизация	4
1.2. Возгонка	6
1.3. Перегонка	8
1.4. Экстракция	15
1.5. Хроматография	17
2. Определение констант чистого органического вещества	23
2.1. Температура плавления	23
2.2. Температура кипения	25
2.3. Показатель преломления	26
Контрольные вопросы	28
Список рекомендуемой литературы	31

1. Выделение и очистка органических веществ

1.1. Перекристаллизация

Наиболее распространенным способом очистки твердых веществ является перекристаллизация, основанная на различии растворимости веществ. В результате реакции обычно получают «сырые» продукты, загрязненные примесями- продуктами побочных реакций, непрореагировавшими исходными веществами, продуктами осмоления и т. д. При охлаждении реакционной смеси или после отгонки растворителя вещества, способные кристаллизоваться, выделяются в более или менее чистом виде. Полученный после кристаллизации продукт обычно требует дальнейшей очистки, т.е. перекристаллизации.

Основные этапы процесса перекристаллизации:

- приготовление горячего насыщенного раствора продукта в подходящем растворителе;
- сорбция смолообразных, окрашенных продуктов на адсорбент (если они присутствуют);
- горячее фильтрование;
- охлаждение раствора (при этом продукт кристаллизуется в более чистом состоянии, поскольку примеси, отличающиеся лучшей растворимостью сравнительно с очищаемым веществом, останутся в значительном количестве даже в холодном маточном растворе).

Выбор растворителя

Растворитель, применяемый для очистки твердого вещества перекристаллизацией, должен удовлетворять следующим основным требованиям:

- не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом;
- растворимость очищаемого вещества должна резко возрастать с повышением температуры;
- растворимость очищаемого вещества на холоду должна быть небольшой;
- хорошо растворять примеси или их не растворять совсем;
- растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов;

-температура кипения растворителя должна быть ниже температуры плавления очищаемого вещества не менее чем на 10-15 °С (в противном случае вещество может выделяться в виде масла, что очень затрудняет очистку).

В тех случаях, когда в литературе не имеется данных о растворимости, выбор растворителя производится опытным путем, при этом следует учитывать известную зависимость между строением растворяемого вещества и растворителя: «подобное растворяется в подобном». Следовательно, для растворения какого-либо вещества наиболее пригодными обычно являются те растворители, которые обладают близкими к нему физическими и химическими свойствами.

Посуда, используемая для метода перекристаллизации

Для приготовления насыщенного раствора в воде используют термостойкие стеклянные стаканы и колбы (плоскодонные, круглодонные), а также керамические стаканы и чашки (рис. 1).

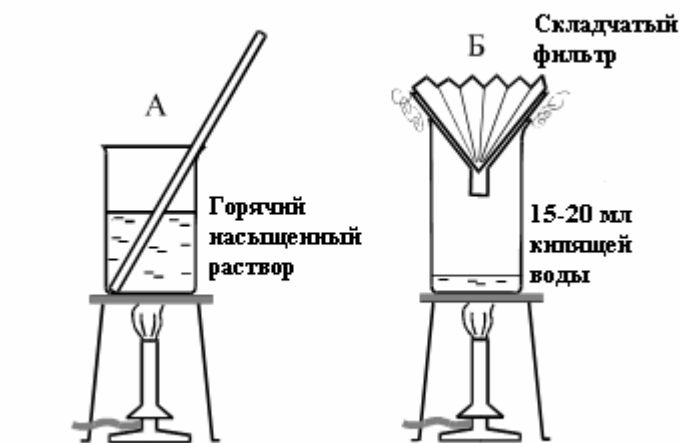


Рис. 1. Схема установки для приготовления насыщенных растворов и метода «горячего фильтрования»

В органическом растворителе насыщенные растворы готовят в колбе с обратным холодильником (рис. 2).

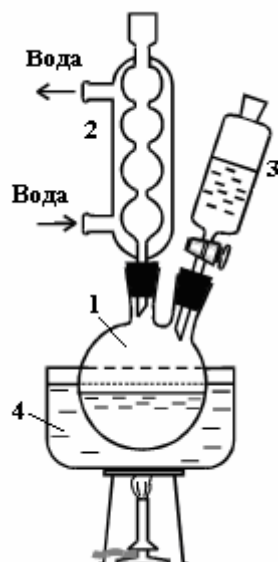


Рис. 2. Установка для нагревания растворов в легколетучих растворителях

Отделение кристаллов от маточного раствора осуществляют фильтрованием на воронке Бюхнера, вставленной в коническую колбу Бунзена, с помощью водоструйного насоса (рис. 3).

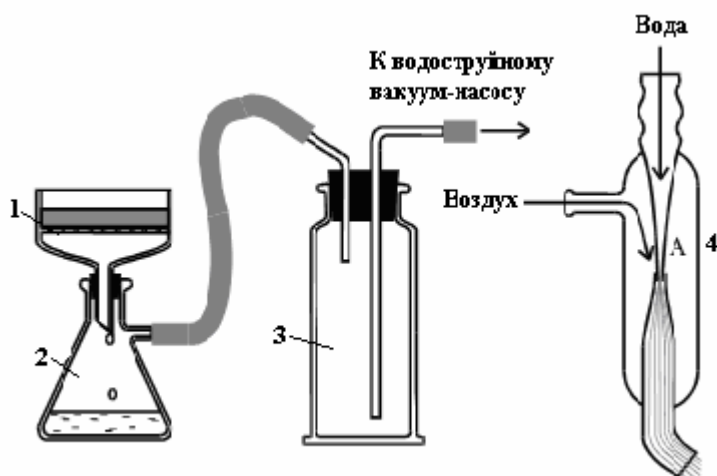


Рис. 3. Схема установки для фильтрования с отсасыванием: 1 – воронка Бюхнера; 2 – приемная колба Бунзена; 3 – предохранительная склянка; 4 – водоструйный насос

1.2. Возгонка

Некоторые вещества (йод, хинон, бензойная кислота, нафталин и др.) имеют настолько высокую упругость пара в твердом состоянии, что их можно при

нагревании переводить в парообразное состояние, а пары сгущать при охлаждении непосредственно в твердое вещество. Такой процесс, проходящий при температуре ниже температуры плавления и сходный с испарением, называется возгонкой (сублимацией). При охлаждении пары возгоняющихся веществ переходят в твердое состояние, минуя жидкое.

Возгонка с целью очистки применяется, прежде всего, в тех случаях, когда очистка перекристаллизацией затруднена ввиду наличия смолистой или трудноотделимой примеси, а также вследствие слишком высокой или слишком малой растворимости данного вещества в обычных растворителях. К возгонке прибегают иногда и после предварительной очистки вещества перекристаллизацией, что позволяет избежать повторных кристаллизаций. Процесс возгонки проводят либо при атмосферном давлении, либо под вакуумом, в зависимости от физических свойств очищаемого вещества.

При атмосферном давлении возгонку можно вести в фарфоровой чашке, закрытой широким концом воронки, диаметр которой несколько меньше диаметра чашки (рис. 4). Узкий конец воронки неплотно закрывают ватой, а для того чтобы возгон не попадал обратно в чашку, ее закрывают круглым листком фильтровальной бумаги с несколькими отверстиями в нем. Вещество, подвергаемое возгонке, должно быть мелко раздроблено.

Применение вакуума, так же как и при перегонке, снижает температуру, при которой вещества начинают возгоняться, поэтому под вакуумом удается сублимировать многие труднолетучие соединения. Прибор для проведения вакуум-возгонки изображен на рис. 5, перед тем как разобрать прибор, шлиф нужно нагреть для того, чтобы его можно было открыть, не встряхивая прибор.

Преимущество возгонки по сравнению с кристаллизацией заключается в том, что в результате возгонки, как правило, сразу же получается чистый продукт и возгонку легко провести даже с очень небольшими количествами вещества.

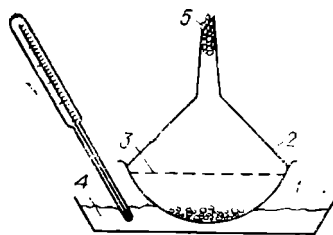


Рис. 4. Простейший прибор для возгонки: 1 – фарфоровая чашка с веществом; 2 – стеклянная воронка; 3 – кружок фильтровальной бумаги с отверстиям; 4 – песчаная баня; 5 – вата

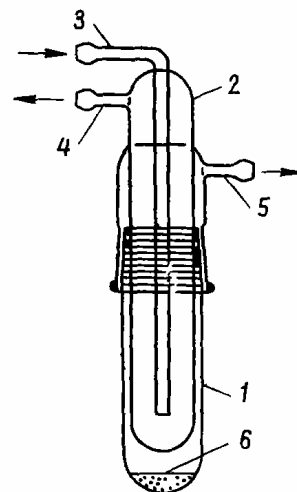


Рис. 5. Приспособление для вакуум-возгонки: 1 – стакан со шлифом; 2- - колпак с пальчиковым холодильником; 3 – трубка для ввода воды; 4 – патрубков для отвода воды; 5 – патрубков для присоединения вакуум-насосу; 6 – возгоняемое вещество

1.3. Перегонка

Целью перегонки является разделение на компоненты смеси жидкостей, имеющих различные температуры кипения. Перегонка представляет собой процесс, при котором вещества, входящие в состав смеси, переводятся путем нагревания смеси в парообразное состояние; пары конденсируются в холодильнике в жидкий дистиллят, поступающий далее в приемник. Если вещество не разлагается при температуре кипения, то перегонку ведут при атмосферном давлении. Вещества, кипящие при высоких температурах и подвергающиеся при этом разложению, перегоняются в вакууме. Как известно, температура кипения жидкостей в значительной степени зависит от давления, причем уменьшение давления вдвое снижает температуру кипения примерно на 15 °С.

Перед перегонкой вещество должно быть высушено, т.е. освобождено от присутствующей в нем влаги, так как некоторые органические жидкости

в определенных соотношениях с водой образуют смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости. Смеси, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т.е. без разделения, называются азеотропными.

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

Простая перегонка

Простая перегонка применяется в том случае, когда температуры кипения веществ, входящих в состав перегоняемой смеси, значительно отличаются друг от друга. Удовлетворительное разделение возможно при условии, что разница в температурах кипения перегоняемых жидкостей составляет не менее 80 °С. Простая перегонка удобна для очистки веществ от нелетучих или трудно летучих примесей.

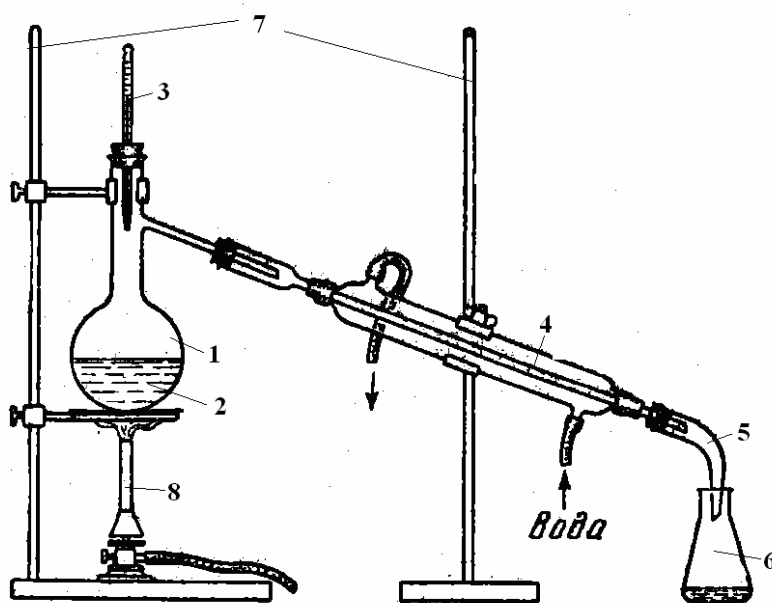


Рис. 6. Установка для перегонки при атмосферном давлении: 1 – перегонная колба Вюрца; 2 – перегоняемое вещество; 3 – термометр; 4 – прямой холодильник; 5 – алонж; 6 – приемник; 7 – штативы

При проведении простой перегонки широко используют колбы Вюрца (круглодонные или грушевидные). При сборке установки (рис. 6) следует обратить внимание на то, чтобы ртутный шарик термометра находился примерно на

0,5 см ниже отверстия отводной трубки и чтобы он хорошо омывался парами перегоняемой жидкости.

Холодильник, из которого конденсат не попадает обратно в перегонную колбу, а направляется в приемник, называется прямым или нисходящим холодильником. Если температура перегоняемой жидкости ниже 120-130 °С, в качестве прямого холодильника используется холодильник с водяной рубашкой - холодильник Либиха. Если температура перегоняемой жидкости выше 120-130 °С, то применяется воздушный холодильник. Приемником могут служить различные плоскодонные колбы. Если перегоняемое вещество разлагается влагой воздуха, то применяется аллонж с тубусом.

После того как установка собрана и все части ее плотно соединены друг с другом, вынимают пробку с термометром, вставляют в горловину колбы Вюрца воронку, нижний конец которой должен располагаться ниже бокового отвода колбы. Через воронку наливают перегоняемую жидкость.

Перегонную колбу нужно заполнять не больше чем на 2/3. После окончания загрузки перегонной колбы снова вставляют пробку с термометром и жидкость в колбе начинают нагревать. Для того чтобы кипение было равномерным и не происходил перегрев жидкости, перед началом перегонки в колбу с жидкостью вносят «кипелки».

Выбор нагревательного прибора зависит от температуры кипения перегоняемой жидкости, ее горючести и взрывоопасности. Чтобы обеспечить равномерное нагревание и избежать перегрева, перегонную колбу следует нагревать на одном из видов жидкостных бань (водяная, масляная, металлическая, солевая), причем, всегда нужно следить за температурой в бане.

Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в течение секунды в приемник попадало не больше 1-2 капель дистиллята. После окончания перегонки использованные «кипелки» выбрасывают.

Перегонка в вакууме

Органические вещества, имеющие высокую температуру кипения и разлагающиеся при этой температуре, перегоняются с успехом при пониженном дав-

лении. В некоторых случаях перегонкой в вакууме удастся легче разделить смеси веществ, чем при перегонке под атмосферным давлением. Для создания вакуума применяются водоструйные и масляные насосы. В водоструйных насосах вакуум создается за счет эжекции воздуха струей воды и создаваемого при этом перепада давления, а в масляных насосах вакуум создается при вращении роторов специальной конструкции. Водоструйные насосы бывают стеклянные, пластмассовые и металлические и могут создавать вакуум до 20 мм ртутного столба, масляные роторные насосы создают вакуум до 1 – 0,1 мм ртутного столба.

На рис. 7 изображена установка для вакуум-перегонки. Вести перегонку следует в вытяжном шкафу, надев при этом маску из оргстекла.

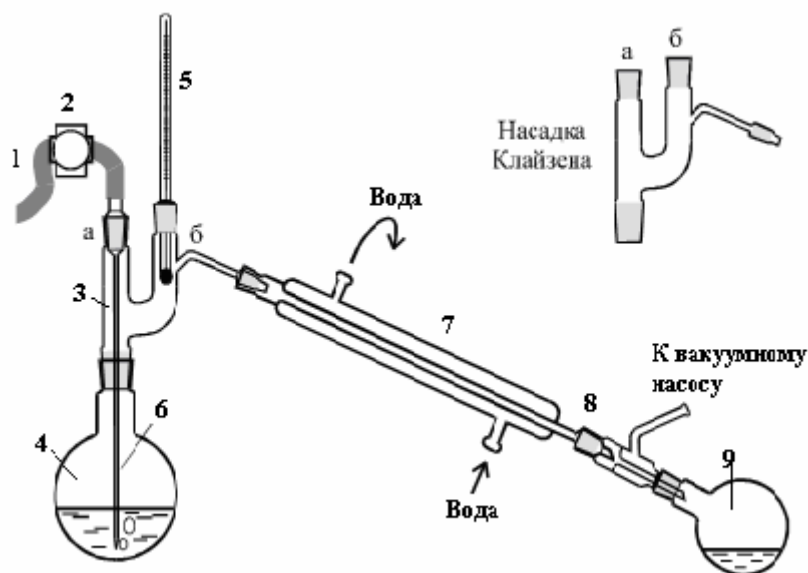


Рис. 7. Схема установки для перегонки жидкостей при уменьшенном давлении: 1 – резиновая трубка; 2 – кран для регулировки подачи пузырьков газа в перегонную колбу; 3 – насадка Клайзена; 4 – перегонная колба; 5 – термометр; 6 – капиллярная трубка; 7 – прямой холодильник; 8 – вакуумная насадка; 9 – приемная колба

Перегонные колбы, а также колбы, служащие для сбора дистиллята, должны быть только круглодонными и не иметь царапин. Никакие плоскодонные колбы при сборке вакуум-установки использоваться не могут, они не выдерживают внешнего давления. Чтобы кипение жидкости было равномерным, не происходили толчки и перебросы жидкости в холодильник, в процессе пере-

гонки через капилляр должен непрерывно поступать воздух или какой-либо инертный газ. Капилляр изготавливают из толстостенной стеклянной трубки. Количество воздуха, поступающего в колбу через капилляр, можно до некоторой степени регулировать при помощи затвора на куске шланга, насаженном на выступающую из колбы верхнюю часть капилляра.

Следует помнить, что, применяя слишком широкий капилляр, нельзя добиться хорошего вакуума, кроме того, просасывание при этом большого количества воздуха через перегоняемую жидкость может вызвать ее разложение. Перегонку веществ, разлагающихся в присутствии воздуха, ведут в атмосфере инертного газа. Для того чтобы в процессе вакуум-перегонки можно было отбирать отдельные фракции, используют различные виды аллонжей. Сначала установку для перегонки в вакууме проверяют на герметичность, затем загружают перегонную колбу, заполняя ее не более чем наполовину. Вакуум-насос включают при закрытом кране **10** на вакуумной линии, идущей к манометру, и при открытом кране **11** на линии, связывающей перегонную установку с атмосферой. После того как мотор включен, осторожно закрывают кран **11**. Для измерения в системе остаточного давления на некоторое время открывают кран **10**. После окончания перегонки нужно дать прибору остыть и при закрытом кране **10** открыть кран **11**, соединяющий перегонную установку с атмосферой. Затем открыть кран **10** и выключить мотор.

Ректификация

Ректификация – это способ разделения или очистки жидкостей с достаточно близкими температурами кипения путем перегонки с применением специальных колонок, в которых поднимающиеся пары взаимодействуют со стекающей навстречу им жидкостью (флегмой), образующейся в результате частичной конденсации паров. В результате многократного повторения процессов испарения и конденсации пары обогащаются легкокипящим компонентом, а высококипящий компонент стекает вместе с флегмой в перегонную колбу.

На эффективных колонках, используемых в промышленности или в научных исследованиях, можно разделить жидкости, отличающиеся по температуре кипения, менее чем на 1 °С.

Чтобы обеспечить тесное соприкосновение паров с жидкостью, ректификационные колонки заполняют насадкой. В качестве насадок используют стеклянные или фарфоровые кольца, стеклянные бусы, короткие обрезки стеклянных трубок или проволоки из нержавеющей стали.

Самым простым вариантом ректификации является перегонка с дефлегматором (рис. 8).

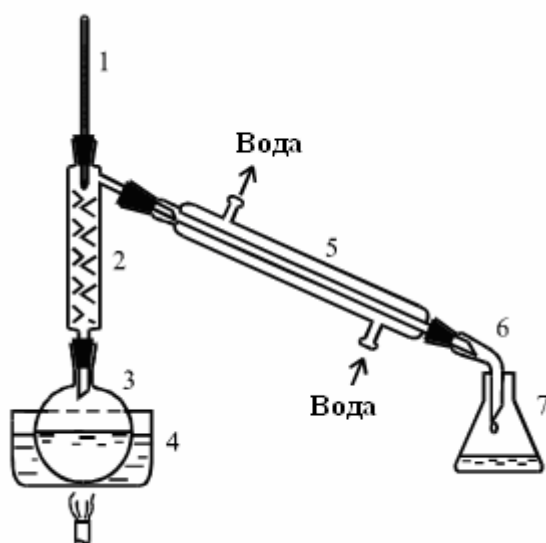


Рис. 8. Схема установки для перегонки с дефлегматором: 1 – термометр; 2 – дефлегматор; 3 – перегонная колба; 4 – водяная баня; 5 – прямой холодильник; 6 – аллонж; 7 – приемная колба

В дефлегматоре, представляющем собой стеклянную трубку, внутренняя поверхность которой покрыта выступами, происходит контакт паров жидкости, поднимающихся из колбы, с конденсатом (флегмой) обратно стекающим. В дефлегматоре высококипящие компоненты смеси конденсируются, при этом выделяется теплота, которая расходуется на повторное испарение конденсата с меньшей температурой кипения. Этот процесс конденсации-испарения многократно повторяется, и из дефлегматора в холодильник поступает пар, обогащенный легко летучим компонентом. Необходимо отметить, что эффектив-

ность дефлегматора тем выше, чем он длиннее, лучше термоизолирован и чем медленнее осуществляется перегонка.

Перегонка с водяным паром

Перегонка с водяным паром является эффективным методом очистки органических соединений, нерастворимых или трудно растворимых в воде.

Она особенно пригодна в тех случаях, когда продукт реакции загрязнен большим количеством труднолетучих смолистых примесей. Этот способ позволяет перегонять вещества при температуре, значительно меньшей, чем их температура кипения. Это связано с тем, что общее давление паров над смесью воды (**рв**) и нерастворимой в ней жидкости (**ра**):

$$P = p_v + p_a ,$$

следовательно,

$$p_v = P - p_a < P.$$

Поэтому температура кипения такой смеси при атмосферном давлении всегда будет ниже 100 °С. Установка для перегонки с водяным паром изображена на рис. 9.

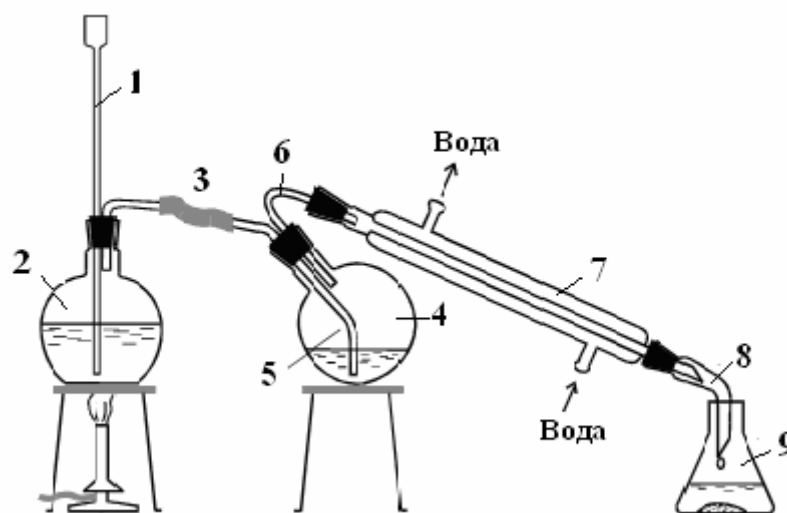


Рис. 9. Схема установки для перегонки с водяным паром: 1 – предохранительная трубка; 2 – колба-парогенератор; 3 – соединительная резиновая трубка; 4 – перегонная колба; 5 – трубка для ввода водяного пара; 6 – выводная трубка; 7 – прямой водяной холодильник; 8 – аллонж; 9 – приемная колба

Перегоняемое вещество вместе с небольшим количеством воды наливают в большую круглодонную колбу с длинной шейкой. К колбе присоединяют прямой холодильник, через который пропускают струю охлаждающей воды. Пар получают в парообразователе, снабженном опущенной почти до самого дна предохранительной трубкой, а также водомерной трубкой. Холодильник соединен алонжем с колбой – приемником. Стеклянная трубка, подводящая пар, должна быть несколько согнута вниз и доходить почти до дна колбы. Колбу располагают несколько наклонно, чтобы летящие при перегонке вверх брызги не попадали в отводящую пары трубку; эта трубка должна лишь немного выдаваться из пробки. Между парообразователем и перегонной колбой можно вставить стеклянный тройник, на боковую трубку которого надевают короткую резиновую трубку с винтовым зажимом. Перед началом работы эту трубку оставляют открытой.

Признаком окончания перегонки является появление прозрачного дистиллята (чистой воды).

1.4. Экстракция

Экстракция (извлечение) является особым приемом выделения органического вещества из раствора или смеси твердых веществ. Так же как кристаллизация, экстракция основана на использовании различия в растворимости выделяемого вещества и примесей.

Для выделения органических веществ, находящихся в водном растворе, применяют извлечение несмешивающимися с водой растворителями, в которых данные вещества хорошо растворимы. Обычно в качестве растворителей при экстракции используют легко летучие жидкости – диэтиловый эфир, бензол, хлороформ и др. Путем экстракции можно освободить выделяемое вещество от примесей, если они не растворимы во взятом растворителе. Поскольку растворители, применяемые при извлечении, обычно имеют низкие температуры кипения, отгонка растворителя после экстракции производится быстро и не вызывает затруднений.

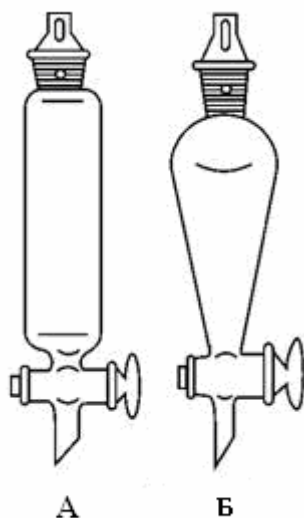


Рис. 10. Делительные воронки: А – цилиндрическая; Б – коническая

Экстрагирование органических веществ из водных растворов и разделение несмешивающихся жидкостей осуществляется с помощью делительных воронок (рис. 10), в которые наливают раствор, подлежащий экстракции, и экстрагирующую жидкость. При этом воронка должна быть заполнена не более чем на $2/3$. Обычно объемом экстрагирующей жидкости составляет от $1/5$ до $1/3$ объема экстрагируемого раствора. Максимальный объем делительной воронки не превышает 500 мл.

Для извлечения веществ из твердых смесей применяют экстракционные аппараты особой конструкции – аппарат Сокслета (рис. 11). В таких экстракторах многократная обработка экстрагируемой смеси осуществляется сравнительно небольшим количеством растворителя.

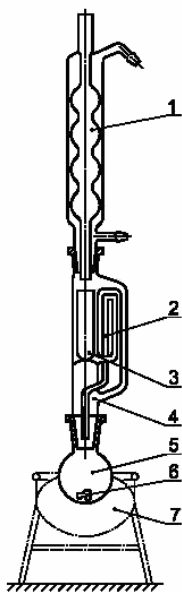


Рис. 11. Аппарат для экстракции (Сокслета): 1 – холодильник шариковый; 2 – сифон; 3 – фильтрующий элемент; 4 – экстрактор Сокслета; 5 – колба круглодонная; 6 – кусочки пемзы; 7 – устройство нагрева колбы

1.5. Хроматография

Хроматография – это метод разделения, качественного и количественного анализа смесей веществ, основанный на распределении вещества между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Подвижная фаза в большинстве случаев – растворитель или газ, неподвижная – сорбент с высокоразвитой поверхностью. Примеры неподвижной фазы – фильтровальная бумага (есть специальная бумага для хроматографии), тонкие порошки оксида алюминия, диоксида кремния, талька, сахара и т.д.

Вариантов хроматографии много, но наибольшее распространение получили адсорбционная, открытая российским ученым М. С. Цветом, газо-жидкостная, тонкослойная и бумажная. Все они используются в студенческом лабораторном практикуме. По назначению хроматографию подразделяют на аналитическую – качественный и количественный анализ – и препаративную. В аналитических целях используют и адсорбционную, и газо-жидкостную хроматографию. В препаративных, для получения индивидуальных веществ, – в основном адсорбционную. Для анализа качественного и количественного состава смесей веществ относительно небольшой молекулярной массы применяют газо-жидкостную хроматографию.

Газо-жидкостная хроматография

В качестве неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии применяется инертный носитель с высокоразвитой поверхностью, например, пемза, на которой равномерным тонким слоем распределен высококипящий растворитель, давление паров которого при максимальной рабочей температуре хроматографа, практически, равно нулю. Это могут быть тяжелые парафины, эфиры полимерных спиртов и т.п. Весьма перспективны в этом отношении жидкие кристаллы. Этим сорбентом равномерно заполняется свернутый в спираль металлический капилляр с внутренним диаметром порядка 1 мм и длиной в метр и более. Колонки готовит завод-производитель хроматографов. В газо-жидкостном хроматографе колонка термостатируется с высокой точностью, обычно $\pm 0,1$ °С. Проба исследуемой смеси веществ ($\sim 0,001$ мг) с помощью

микрошприца «закалывается» в испаритель хроматографа, из которого увлекается потоком инертного газа-носителя – обычно это гелий или азот – в колонку. Скорость потока газа-носителя регулируется и имеет строго определенную величину. Пары компонентов газовой смеси сорбируются растворителем неподвижной фазы, растворяются в нем, а затем десорбируются – переходят в газовую фазу. С потоком газа-носителя вещество переносится на следующий участок колонки, где повторяются процессы сорбции-десорбции. За время перемещения по хроматографической колонке (обычно, минуты – десятки минут) сорбция-десорбция повторяется тысячи раз. То есть, как метод разделения веществ газо-жидкостная хроматография в тысячи раз более эффективна, чем фракционная перегонка. (То же можно сказать и про адсорбционную хроматографию, см. ниже). Компонент анализируемой смеси, который лучше сорбируется растворителем неподвижной фазы, медленно перемещается по колонке и выходит из нее последним. Не склонный к сорбции в растворителе неподвижной фазы компонент выходит из колонки первым. На выходе колонки в хроматографе установлен тот или иной детектор, определяющий характеристики газовой смеси, например, ее теплопроводность. Теплопроводность изменяется, если в газе появляются пары исследуемого вещества, и регистрируется в виде хроматограммы, которая фиксирует зависимость теплопроводности от продолжительности процесса хроматографирования. Измерение теплопроводности позволяет регистрировать появление в газоносителе 10^{-5} – 10^{-8} моль вещества. Более чувствительным является пламенно-ионизационный детектор. Результат разделения автоматически записывается на хроматограмме, вид которой изображен на рис. 12 (для нитротолуолов).

Площадь на хроматограмме, ограниченная кривой пика, соответствующего определенному изомеру (S_x), при прочих равных условиях пропорциональна его содержанию c_x в пробе: $S_x = f_x c_x$. Коэффициент пропорциональности f_x в общем случае зависит от природы вещества, но для изомеров он одинаков.

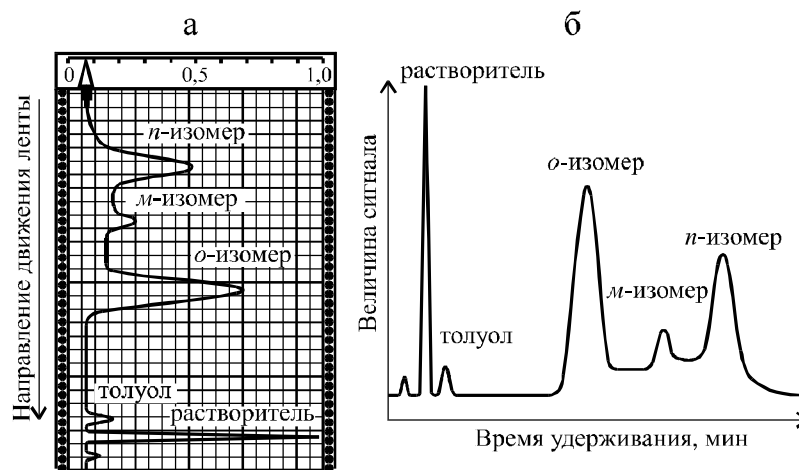


Рис. 12. Хроматограмма смеси изомерных нитротолуолов, содержащей следы непрореагировавшего толуола: а – расположение пиков компонентов на диаграммной бумаге; б – та же хроматограмма, представленная в виде зависимости величины электрического сигнала от времени прохождения пробы по колонке

Исходя из этого, можно рассчитать процентное содержание, например *o*-изомера в смеси по формуле: $p_{орто} = 100 \cdot S_{орто} / (S_{орто} + S_{мета} + S_{пара})$. Здесь $S_{орто}$, $S_{мета}$ и $S_{пара}$ – площади пиков на хроматограмме, соответствующих *орто*-, *мета*- и *пара*-нитротолуолам. Рис. 13 иллюстрирует простой способ определения площади хроматографического пика (S) путем измерения его высоты (h) и полуширины (b) – ширина пика на половине его высоты: $S = b \cdot h$.

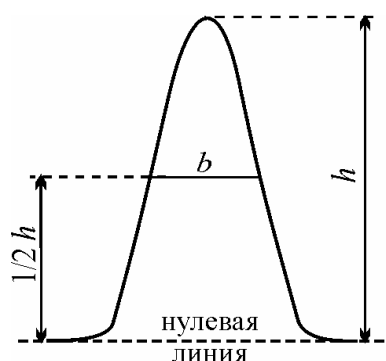


Рис. 13. Определение площади хроматографического пика

Современные хроматографы снабжены персональными компьютерами, которые в автоматическом режиме анализируют качественный и количественный состав исследуемых смесей веществ.

Жидкостная хроматография

Жидкостная адсорбционная хроматография в принципе похожа на газожидкостную. Исследуемую смесь веществ растворяют в специально подобранном растворителе и раствор выливают в хроматографическую колонку (рис. 14), заполненную мелкодисперсным адсорбентом. После того, как верхний уровень раствора опустится до слоя адсорбента, небольшими порциями начинают приливать растворитель. Обычно в верхней части колонки адсорбируются вещества с большой молекулярной массой и высокой адсорбционной способностью. Эта зона по колонке не движется.

Другие компоненты сложной смеси – менее склонные к адсорбции и более растворимые – движутся с растворителем вниз по колонке и многократно, сотни и тысячи раз, то сорбируются, то растворяются. В результате хорошо растворимые, плохо адсорбирующиеся вещества движутся по колонке быстро, а хорошо адсорбирующиеся, малорастворимые на колонке задерживаются. Растворитель в данном случае называют проявителем.

Часто его используют для последовательного вымывания (элюирования) компонентов смеси и называют в таком случае элюентом. Реже, когда на колонке четко проявятся отдельно расположенные зоны компонентов смеси, «колбаску» адсорбента выжимают из колонки давлением воздуха, окрашенные зоны механически разделяют, переносят на фильтр и смывают подходящим растворителем – элюентом.

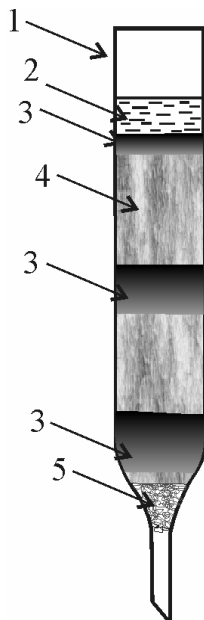


Рис. 14. Хроматографическая колонка: 1 – колонка; 2 – проявляющий растворитель; 3 – зоны компонентов смеси; 4 – адсорбент; 5 – слой ваты

Применение жидкостной адсорбционной хроматографии особенно наглядно при разделении окрашенных веществ. Однако и бесцветные разделяются не менее эффективно. В этом случае границы зон компонентов определяют, облучая колонку ультрафиолетовыми лучами. Ароматические соединения и соединения с сопряженными системами π -связей в ультрафиолетовых лучах интенсивно люминесцируют.

Методики разделения многих смесей веществ отработаны до совершенства, поэтому задача подбора адсорбента и проявителя не стоит. Однако, если анализу подлежат ранее не исследованные вещества, появляется задача рационального выбора условий хроматографического разделения. Существуют некоторые правила выбора адсорбентов и растворителей.

Некоторые адсорбенты для жидкостной препаративной хроматографии выпускаются в промышленных масштабах: оксид алюминия, силикагель (гидратированный аморфный диоксид кремния), целлюлоза и др. Оксид алюминия для хроматографии в зависимости остаточного содержания воды имеет разную адсорбционную активность. Обычно применяют Al_2O_3 II и III степени активности по Брокману, из них первый более, а второй менее активный. На оксиде алюминия прочно сорбируются органические соединения, содержащие полярные гидроксильные и карбоксильные группы. Для хроматографического выделения таких соединений целесообразно использовать силикагель.

В принципе, чем выше склонность вещества к адсорбции, тем выше должна быть растворяющая способность растворителя, которую обычно связывают с его полярностью. Нередко в качестве проявителей используют смешанные растворители, меняя соотношение хорошо растворяющего и не растворяющего

компонентов. Понятно, что если вещество обладает более-менее выраженными кислотными свойствами, то его хорошо растворяют электронодонорные растворители типа пиридина, диметилформамида, простых эфиров и т.п. Наоборот, если оно содержит электронодонорные группировки, эффективным растворителем будет уксусная кислота, подкисленная вода или спирт. Если вещество полярно, оно хорошо растворяется в полярных растворителях таких, как метиловый и этиловый спирты.

В заключение следует отметить, что достоинством жидкостной хроматографии по сравнению с газо-жидкостной является то, что разделение веществ происходит в мягких температурных условиях, исключающих термическое разложение веществ, что особенно важно для биологически активных соединений и веществ природного происхождения. При промышленном применении жидкостной хроматографии применяют колонны диаметром до полуметра и разделяют килограммовые количества веществ.

Тонкослойная и бумажная хроматография

Эти типы хроматографии применяют для качественного анализа смесей веществ. Для бумажной хроматографии применяется специальная однородная по толщине и плотности бумага из чистой целлюлозы. Внизу бумаги чертится линия, на которую с помощью капилляра наносятся небольшие, менее 0,1 мл, порции анализируемого раствора и растворов заведомо известных соединений. После высыхания растворителя бумагу помещают в цилиндр, на дно которого налит растворитель, так, чтобы стартовая линия была выше уровня жидкости. Цилиндр сверху закрывают, чтобы в нем были насыщенные пары растворителя. За счет капиллярных сил растворитель поднимается вверх по бумаге и увлекает за собой компоненты смеси со стартовой линии. По совпадению расстояния, на которое переместились зоны стандартных образцов и компонентов исследуемой смеси, судят о ее составе. Для осуществления тонкослойной хроматографии на стеклянную или металлическую пластинку наносят тот или иной тонкодисперсный адсорбент слоем в $\sim 0,5$ мм и далее проводят анализ, как при бумажной хроматографии. Достоинство метода в том, что есть широкий выбор

адсорбентов. Сейчас промышленно производятся стандартные пластинки для тонкослойной хроматографии с чрезвычайно однородными слоями адсорбентов – силикагеля (силуфол) и оксида алюминия (алуфол). Скорость перемещения индивидуальных соединений с определенным растворителем, движущимся за счет капиллярных сил, на таких пластинках определяется однозначно. Соответственно, появляется хроматографическая характеристика вещества R_f , равная отношению расстояния, на которое продвинулась зона вещества от линии старта, к расстоянию, на которое переместился фронт растворителя от линии старта.

2. Определение констант чистого органического вещества

2.1. Температура плавления

Температуру плавления кристаллического вещества обычно определяют в капилляре, который вытягивают из тщательно вымытой и высушенной тонкостенной стеклянной трубки диаметром 10 мм. Внутренний диаметр капилляра должен быть 1 мм, длина 40 – 50 мм. Капилляры запаивают с одного конца, осторожно внося сбоку в пламя горелки и нагревая при вращении в течение короткого времени.

Исследуемое вещество растирают в ступке в тонкий порошок. Для заполнения капилляра его открытый конец погружают в кучку порошка, при этом некоторое количество вещества попадает в верхнюю часть капилляра. Далее перевертывают капилляр открытым концом вверх, берут длинную узкую, стеклянную трубку (длиной 40 – 50 см), ставят вертикально на стол и опускают капилляр в верхнее ее отверстие. В результате удара капилляра запаянным концом о стол вещество уплотняется. Повторяя этот прием несколько раз, добиваются получения плотного слоя вещества на дне капилляра. Высота плотного слоя должна быть 3 – 4 мм. Капилляр прикрепляют к термометру резиновой трубкой (шириной 2 мм) так, чтобы столбик вещества находился на уровне середины ртутного шарика. Резиновая трубка укрепляется в верхней части капил-

ляра, и начинают нагрев прибора. Определение температуры плавления производится на приборе (рис. 15).

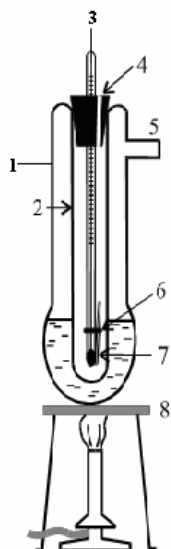


Рис. 15. Прибор для определения температуры плавления: 1 – внешний сосуд, заполненный концентрированной серной кислотой; 2 – внутренний пустой сосуд; 3 – термометр, укрепленный с помощью резиновой пробки с боковым вырезом 4; 5 – отвод внешнего сосуда; 6 – резиновое кольцо; 7 – капилляр с веществом; 8 – асбестовая сетка

Если температура плавления вещества известна и определение делается с целью установления степени чистоты, можно сначала сравнительно быстро нагреть прибор до температуры, лежащей примерно на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже предполагаемой температуры плавления. Вблизи температуры плавления нагревать следует очень медленно (не более чем на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту), а за $2 - 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ надо и вовсе отнять горелку. Обычно приходится наблюдать плавление в некоторых пределах температуры: вначале происходит смыкание и размягчение на дне капилляра и, наконец, все вещество превращается в прозрачную жидкость. Определение температуры плавления следует производить не менее 2 раз (при расхождении результатов определения повторяют до получения одинаковых или близких между собой данных). Серная кислота, применяющаяся в приборе для определения температуры плавления, имеет некоторые недостатки: представляет большую опасность в случае поломки прибора, гигроскопична, темнеет со временем вследствие попадания пыли и органических веществ. Определение температур плавления, лежащих выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, не следует производить в приборе с серной кислотой, так как последняя при высокой температуре начинает частич-

но разлагаться и может вскипать. Работа становится слишком опасной, т.к. колба с серной кислотой может лопнуть.

Очень удобным прибором для определения температур плавления, в том числе и лежащих выше 250 °С, является прибор ПТП – М (рис. 16). Полностью автоматическим прибором для определения температуры плавления является анализатор EZ-Melt (рис. 17).

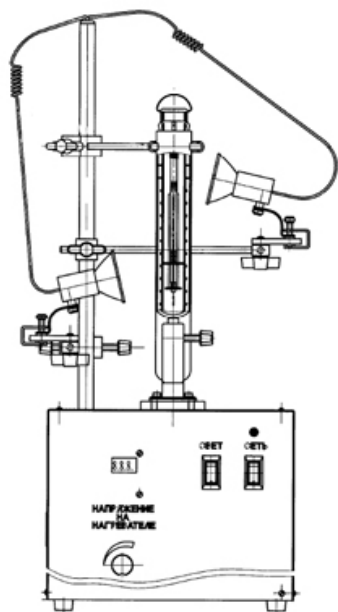


Рис. 16. Прибор для определения температуры плавления ПТП (М)



Рис. 17. Анализатор EZ-Melt для определения температуры плавления

2.2. Температура кипения

Температура кипения жидкости зависит от молекулярного веса и строения вещества, от сил притяжения молекул жидкости друг к другу. Для индивидуального вещества температура кипения является важнейшей константой, характеризующей его чистоту и идентичность. В большинстве случаев определение температуры кипения производится при перегонке вещества в процессе его очистки. Для получения более точных данных испытуемое вещество перегоняют из небольшой колбы Вюрца, применяя проверенный термометр. В колбу надо бросить запаянные с верхнего конца капилляры для устранения перегрева жидкости и обеспечения равномерности кипения. Необходимо также следить за тем, чтобы не покрытые жидкостью стенки колбы не подвергались нагреванию,

так как при этом может происходить перегрев паров кипящей жидкости и термометр будет показывать более высокую температуру. В случае необходимости определения температуры кипения малого количества жидкости следует воспользоваться микрометодом Сиволобова. В запаянную с одного конца тонкостенную стеклянную трубку (диаметром 3мм) помещают каплю жидкости. В трубку опускают капилляр, запаянный с верхнего конца, прикрепляют трубку к термометру резинкой (рис. 15) и нагревают на приборе для определения температуры плавления до тех пор, пока из капилляра не начнут выходить пузырьки непрерывной струей. Тогда замечают температуру, соответствующую температуре кипения жидкости. Обязательно записывают атмосферное давление по барометру.

2.3. Показатель преломления

Показатель преломления (n) представляет собой отношение синуса угла падения света на поверхность раздела двух сред к синусу угла отражения света: $n = \sin\alpha / \sin\beta$. Эта величина используется для идентификации жидких веществ и характеристики их чистоты. Показатель преломления зависит от температуры и резко меняется с изменением длины волны света, поэтому измерения проводят при постоянной температуре и монохроматическом свете. Обычно опыт ведут при 20 °С и при длине волны, соответствующей длине волны желтой линии натрия D ($\lambda = 589,3$ нм). Так, символ n_{D20} означает, что показатель преломления был определен для линии D при 20 °С. Для большинства жидких органических веществ показатель преломления находится в пределах от 1,3 до 1,8. Показатели преломления определяют с помощью рефрактометра. На рефрактометре типа ИРФ (рис. 18) исследование проводят следующим образом. Открыв верхнюю камеру рефрактометрического блока **1** протирают плоскости призм ватой, смоченной эфиром или спиртом и насухо вытирают их чистой льняной салфеткой. На поверхность измерительной призмы **9** осторожно наносят пипеткой каплю исследуемой жидкости и закрывают измерительную камеру. Осветительное зеркало **6** устанавливают таким образом, чтобы свет от источника, поступая в осветительную призму через окно, равномерно освещал поле зрения. Вращая

маховики **1** и наблюдая в окуляр **8** зрительной трубы, находят границу разделения света и тени. Если эта граница размыта или окрашена, то маховиком **1** добиваются ее четкого изображения. С помощью маховика **3** точно совмещают границу раздела света и тени с перекрестием сетки и снимают отчет по шкале показания преломления (по положению горизонтального штриха). Зеркало для освещения шкалы **7** ориентируют так, чтобы свет поступал в окошко, освещающее шкалу прибора.

Показатель преломления зависит от температуры, поэтому при измерении она должна быть постоянной (20 °С).

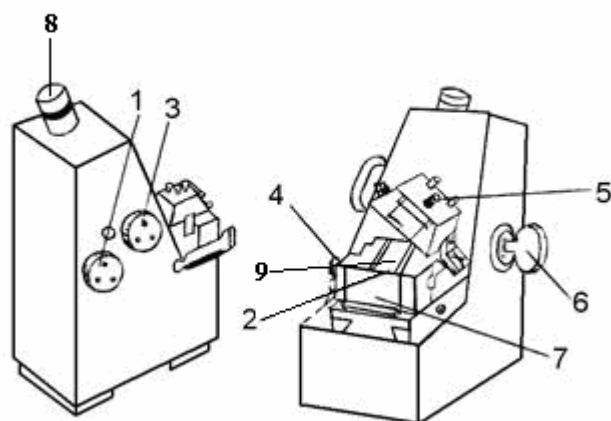


Рис. 18. Рефрактометр ИРФ-454: 1, 3 – маховики; 2 – рефрактометрический блок; 4 – крючок; 5 – рукоятка; 6, 7 – зеркала; 8 – окуляр; 9 – измерительная призма

Контрольные вопросы

1. На каких различиях в свойствах вещества и примесей основан метод очистки твердого вещества путем перекристаллизации?
2. Как изменяется растворимость органических веществ с изменением температуры?
3. Какими свойствами должен обладать растворитель для того, чтобы его можно было использовать для перекристаллизации вещества?
4. Как практически подбирают растворитель, пригодный для перекристаллизации вещества?
5. Как правильно приготовить горячий насыщенный раствор вещества: а) в воде; б) в легколетучем огнеопасном растворителе?
6. Как проводится удаление примесей продуктов осмоления, придающих веществам буро-желтую окраску?
7. Для чего и как проводится “горячее” фильтрование?
8. Какие меры предосторожности должны соблюдаться при внесении активированного угля в кипящий водный раствор?
9. Как и для чего определяют температуру плавления вещества?
10. Какие типы перегонки применяют для разделения и очистки органических жидкостей?
11. Изобразите схему установки для простой перегонки.
12. Какова температурная зависимость давления насыщенных паров органических жидкостей?
13. Что называется кипением? При каких условиях жидкость закипает?
14. В чем особенности перегонки жидкостей под вакуумом?
15. В каких случаях применяют перегонку с водяным паром? Какими свойствами должна обладать органическая жидкость, чтобы она перегонялась с паром?
16. В чем суть фракционной перегонки?
17. Для чего применяют дефлегматор и ректификационные колонки? Каковы принципы их работы?
18. Что такое азеотропные смеси?

19. На каких принципах основаны хроматографические способы разделения веществ?
20. Какие типы хроматографии Вы знаете?
21. Какие количества вещества можно анализировать хроматографическими методами?
22. Каковы принципы подбора адсорбентов и проявителей в жидкостной хроматографии?
23. В чем преимущества жидкостной адсорбционной хроматографии по сравнению с газо-жидкостной?
24. Что характеризует величина R_f ?
25. Для каких веществ применяется экстракция с помощью делительной воронки? Поясните, в чем сущность этого метода?
26. Какой метод перегонки следует использовать для высококипящих веществ, нерастворимых или плохо растворимых в воде?
27. Какой параметр служит критерием качества очистки твердых веществ? Перечислите условия подбора растворителя при перекристаллизации?
28. Чем отличается прямой холодильник от обратного?
29. Какие физические методы идентификации веществ используют в органической химии?
30. Когда используется прямой и когда обратный холодильник?
31. Какой способ нагревания применяется при кипячении легковоспламеняющихся жидкостей?
32. Приведите порядок проведения перекристаллизации?
33. На чем основан принцип перекристаллизации веществ?
34. Опишите приборное оформление для проведения перекристаллизации из воды?
35. Как при перекристаллизации получить наиболее крупные кристаллы?
36. Если при перекристаллизации вашего вещества подходят этанол, хлороформ и вода, то какой из этих растворителей вы выберете для работы?

37. Расскажите о порядке и мерах безопасности при фильтровании при помощи воронки Бюхнера и колбы Бунзена?
38. Какие существуют методы выделения и очистки жидких органических соединений?
39. Опишите установку для фракционной перегонки. В каких случаях ее используют? Чем она отличается от установки для простой перегонки?
40. Какие вещества можно перегонять с помощью простой и фракционной перегонки?
41. Какие вещества перегоняют при нормальном и пониженном давлении?
42. Какие вещества можно перегонять при пониженном давлении?
43. Как можно очистить органические вещества возгонкой? В чем сущность этого способа очистки?
44. Какие требования предъявляются к растворителям при перекристаллизации и экстракции органических веществ?
45. Что представляет собой фильтрование? Какие бывают фильтры?
46. Какими способами можно проводить фильтрование?

Список рекомендуемой литературы

1. Практикум по органической химии: Синтез и идентификация органических соединений / под ред. О.Ф. Гинзбурга, А.А. Петрова. -М.: Высш. шк., 1989. -318 с.
2. Практикум по органической химии / [В.И. Теренин и др.] под ред. академика РАН Н.С. Зефирова. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. -568 с.
3. Свойства органических соединений: справочник / под ред. А.А. Потехина. -Л.: Химия, 1984. -520 с.
4. Петров, А.А., Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Г. Трощенко. -М.: Высш. шк., 1981. -581 с.
5. Нейланд, А.Я. Органическая химия / А.Я. Нейланд. -М.: Высш. шк., 1990. -751 с.
6. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. -М.: Юрайт, 2012. -768 с.
7. Шабаров, Ю.С. Органическая химия / Ю.С. Шабаров. -СПб.: Лань, 2011. -848 с.
8. Справочник химика. Т. I – VI / под ред. Б.П. Никольского. -Л.: Химия, 1966 - 1971.

Составители:

Кувшинова Елизавета Михайловна
Петров Олег Александрович
Горнухина Ольга Владимировна
Семейкин Александр Станиславович

Методы выделения и очистки органических соединений.
Определение констант чистого органического вещества

Методические указания

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 02.02.2016. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 2,06. Тираж 100 экз. Заказ

Ивановский государственный химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры
экономики и финансов ИГХТУ

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7