

2.3 Некоторые методы выделения и очистки органических веществ

Для того, чтобы идентифицировать синтезированное соединение (установить строение), его необходимо получить в чистом виде. Для очистки органических веществ используют экстракцию, перекристаллизацию, возгонку, фильтрацию, различные виды перегонок, хроматографические методы.

2.3.1 Экстракция

Выделение вещества из реакционной смеси часто осуществляют с помощью экстракции. Экстракцию вещества из растворов или эмульсий проводят в делительной воронке (рис. 2) путем встряхивания с несмешивающимся растворителем, который применительно к этому методу называют экстрагентом.

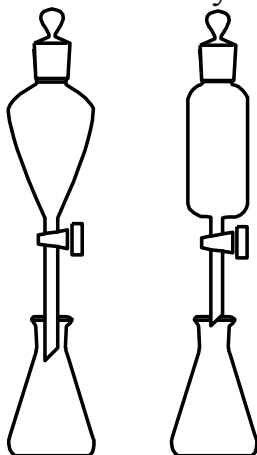


Рисунок 2 – Установка для экстракция вещества в делительной воронке

За счет большей растворяющей способности экстрагента вещество из одной жидкой фазы, т.е. исходного раствора, переходит в другую – экстрагент, после чего несмешивающиеся слои разделяют. Для более полного извлечения вещества экстракцию проводят дробно, разделив общее количество растворителя на 2-4 порции.

Для экстракции веществ из твердых смесей (например, растительного или животного материала) в лабораторных условиях используют экстрактор Сокслета.

2.3.2 Фильтрация

Для отделения кристаллического вещества от жидкости можно использовать сливание жидкости с осадка – *декантацию*. Однако при этом невозможно достичь полного разделения. Если необходимо получить чистое твердое вещество, проводят фильтрацию, а если осадок мелкодисперсен, то используют центрифугирование.

Фильтрация при нормальном давлении – наиболее простой и часто применяемый способ. Для него необходимы стеклянная воронка и фильтр. Бумажные фильтры могут быть двух видов: простые и складчатые. Последние применяются чаще, так как имеют большую фильтрующую поверхность, что намного ускоряет процесс фильтрования (рис. 3а). Для фильтрования горячих

растворов используют специальную воронку, обогреваемую электрической спиралью или горячей водой.

Фильтрация при пониженном давлении применяют для ускорения процесса фильтрации. Основным прибором служит фарфоровая воронка Бюхнера и толстостенная колба Бунзена (рис. 3б), соединенная с вакуумным насосом. На дырчатое дно воронки Бюхнера кладут бумажный фильтр и смачивают его небольшим количеством растворителя. Диаметр фильтра должен быть немного меньше внутреннего диаметра воронки, но таким, чтобы фильтр полностью закрывал все отверстия.

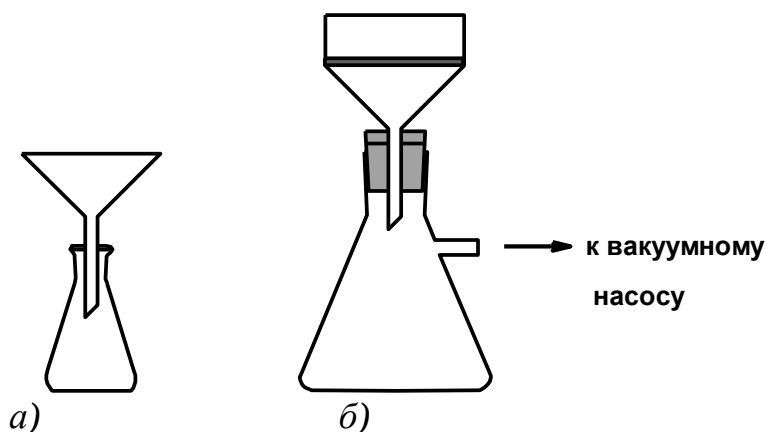


Рисунок 3 – Установка для фильтрации:
а) при атмосферном давлении; б) при пониженном давлении

Для плотного прилегания фильтра к дну воронки, к прибору подключают вакуумный насос. Фильтруемую жидкость выливают на фильтр так, чтобы осадок равномерно распределялся по всей поверхности дна воронки. Чтобы удалить остатки маточного раствора, кристаллы на фильтре промывают небольшим количеством растворителя. Промытые кристаллы на фильтре отжимают плоской частью стеклянной пробки. Затем вынимают воронку из колбы, переносят кристаллы в чашку Петри и сушат на воздухе или другими способами.

2.3.3 Кристаллизация (перекристаллизация)

Кристаллизация – один из наиболее широко употребляемых методов очистки твердых веществ от примесей, его также часто применяют для разделения смесей твердых веществ. Он основан на разной растворимости компонентов смеси.

Процесс кристаллизации включает в себя:

- приготовление нагретого насыщенного раствора вещества в подходящем растворителе;
- фильтрацию горячего раствора от нерастворимых примесей;
- охлаждение раствора, вызывающее кристаллизацию основного вещества (при этом примеси остаются в растворе);
- фильтрацию и сушку кристаллов.

Для получения чистого вещества очень важен правильный подбор растворителя.

Растворитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) он должен хорошо растворять вещество при нагревании и плохо – при охлаждении;
- 2) растворимость очищаемого вещества должна резко отличаться от растворимости примесей;
- 3) растворитель не должен химически взаимодействовать с кристаллизуемым веществом;
- 4) растворитель желательно применять в минимальном количестве (иначе растворенное вещество не будет полностью выделяться из раствора).

В качестве растворителей часто используют воду, этиловый спирт; ацетон; бензол и др.

Методика перекристаллизации. Вещество, требующее очистки, помещают в коническую плоскодонную или круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником (см. рис. 4). Если в качестве растворителя будет использоваться вода, обратный холодильник не нужен. После этого в колбу приливают растворитель в несколько меньшем количестве, чем это необходимо для полного растворения вещества, и нагревают смесь до кипения, так как растворимость при температуре кипения резко возрастает.

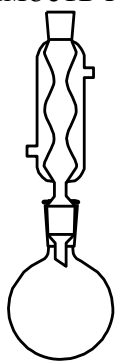


Рисунок 4 – Установка для перекристаллизации

Если при этом вещество полностью не растворяется, добавляют растворитель небольшими порциями и добиваются полного растворения кристаллов.

Иногда твердое неочищенное вещество содержит окрашенные примеси или смолистые продукты; такие загрязнения трудно удаляются перекристаллизацией. Для их удаления используют активированный уголь (1–2 % от массы очищаемого вещества).

Перед внесением угля, во избежание сильного вспенивания, нужно несколько охладить раствор. Смесь с углем кипятят 5–10 минут, а затем фильтруют на воронке для горячего фильтрования.

Если же полученный раствор совершенно прозрачен и не содержит механических примесей, то горячее фильтрование излишне, так как оно связано с потерей некоторого количества кристаллизуемого вещества.

После удаления всех механических примесей, горячий прозрачный раствор либо оставляют стоять на воздухе для медленного охлаждения, либо быстро охлаждают, поместив колбу в холодную воду или лед. При быстром охлаждении раствора получают мелкие кристаллы, а при медленном – крупные.

Некоторые вещества очень трудно кристаллизуются даже при охлаждении раствора. В этом случае для создания центров кристаллизации в холодный раствор вносят "затравку" в виде нескольких кристаллов того же самого чистого вещества. Кристаллизацию можно ускорить, если потереть стеклянной палочкой стенки сосуда с сильно охлажденным раствором.

Выделившиеся кристаллы отфильтровывают и сушат. Чистоту полученного вещества определяют по температуре плавления. Если температура плавления отличается от температуры указанной в справочнике, кристаллизацию повторяют.

2.3.4 Возгонка (сублимация)

Возгонкой называют процесс, при котором кристаллическое вещество, нагретое до температуры ниже температуры плавления, переходит в парообразное состояние, минуя жидкое, а затем оседает на холодной поверхности в виде кристаллов. Очищенное таким образом вещество полностью свободно от примесей и заменяет длительную и трудоемкую перекристаллизацию. Этим способ может быть использован для очистки соединений, летучесть которых отличается от летучести загрязняющих агентов.

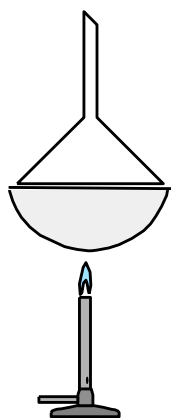


Рисунок 5 –
Установка
для возгонки

Возгонку можно проводить в фарфоровой чашке, покрытой конической стеклянной воронкой (рис. 5). В чашку помещают очищаемое вещество и накрывают ее воронкой. Между воронкой и фарфоровой чашкой прокладывают бумажный фильтр с большим количеством мелких отверстий для пропускания паров. Отводную трубку воронки закрывают куском ваты. Фарфоровую чашку с веществом медленно и осторожно нагревают. Даже небольшой перегрев может привести к термическому разложению вещества. Через 15–20 минут на стенках воронки появляются кристаллы чистого вещества. По окончании возгонки прибор после его полного охлаждения разбирают.

2.3.5 Перегонка

Важнейшим способом разделения и очистки жидких веществ является перегонка. Она используется для разделения смеси веществ с различной температурой кипения. Это достигается нагреванием смеси до кипения и последующей конденсацией паров в холодильнике. При перегонке чистого вещества температура кипения постоянна (состав жидкости и пара одинаков). Это используется для характеристики вещества и для контроля его чистоты.

Существуют три способа перегонки жидкости:

- 1) при атмосферном давлении (простая и фракционная перегонка);
- 2) при пониженном давлении (перегонка в вакууме);
- 3) с водяным паром.

Простая перегонка при атмосферном давлении. Этот способ применяют, если разница в температурах кипения веществ, входящих в состав разделяемой смеси, не менее 80-100 °С или если основное вещество надо отделить от нелетучих примесей.

Схема установки для простой перегонки показана на рисунке 6. Она состоит из круглодонной колбы 1, насадки Вюрца 2 с термометром 3, нисходящего холодильника Либиха 4, аллонжа 5 и колбы-приемника 6. Перегонную колбу подбирают такого размера, чтобы перегоняемая жидкость заполняла ее не более чем на 2/3 объема. Верхний край ртутного шарика термометра должен находиться

примерно на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки насадки Вюрца. В этом случае шарик термометра хорошо омывается парами перегоняемой жидкости. Для равномерного кипения в колбу добавляют кусочки пористого материала – "кипелки".

Если температура кипения перегоняемой жидкости выше 130 °С, вместо холодильника Либиха используют воздушный холодильник.

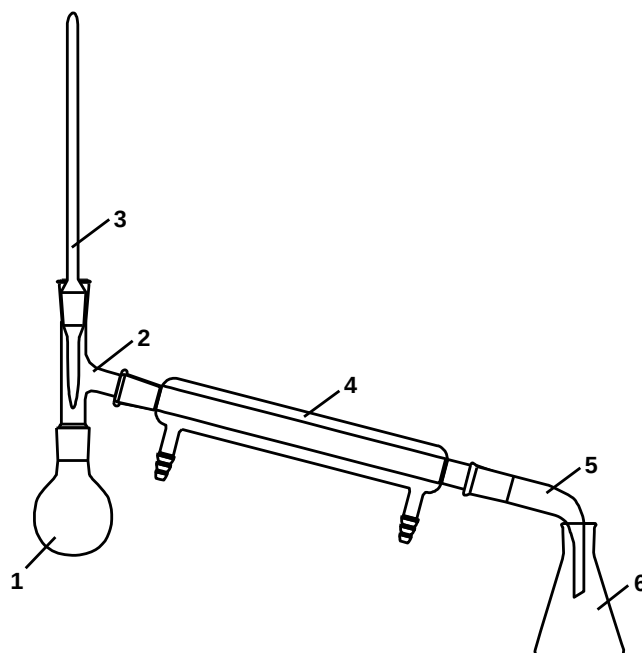


Рисунок 6 – Схема установки для простой перегонки:

1 – круглодонная колба; 2 – насадка Вюрца; 3 – термометр;
4 – холодильник Либиха; 5 - аллонж; 6 – плоскодонная колба-приемник

Для выбора способа обогрева смотри раздел "Нагревание". Перегонную колбу нагревают так, чтобы перегонка происходила постепенно. Только в этом случае по показанию термометра можно судить о температуре кипения отгоняемой фракции. Скорость перегонки выбирают обычно такую, чтобы в приемник стекало не более 1-2 каплей дистиллята в секунду.

При перегонке чистого вещества его температура кипения остается постоянной в течение всей перегонки. Если перегоняется смесь двух веществ, то вначале отгоняется жидкость с более низкой температурой кипения. Если температура начинает возрастать, это означает, что начинает перегоняться другая жидкость, имеющая более высокую температуру кипения, чем первая. В процессе перегонки второй жидкости также устанавливается постоянная температура. Таким образом, меняя приемники, можно собрать несколько фракций; в первых будет преобладать низкокипящая часть перегоняемой смеси, а в последних – высококипящая.

Фракционная (дробная) перегонка. Если перегоняемая смесь состоит из компонентов, температуры которых близки (отличаются на 50-80 °С), то применяют фракционную перегонку. Для этого используют установки с дефлегматорами или ректификационными колонками (рис. 7).

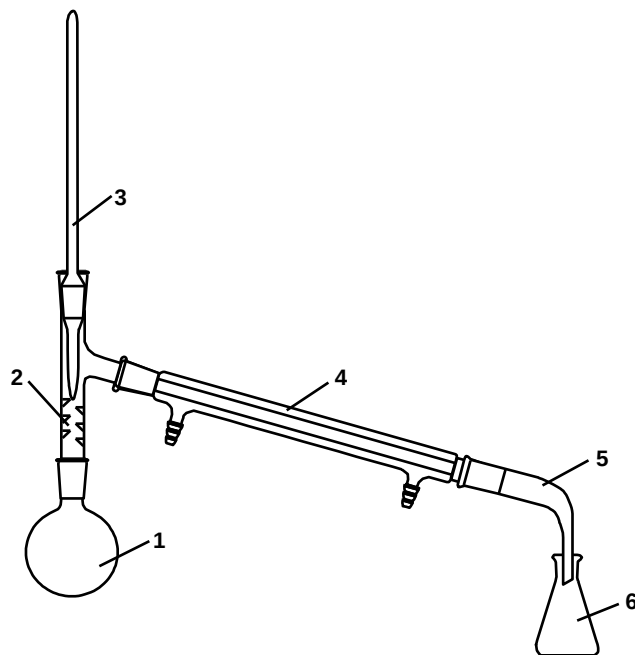


Рисунок 7 – Схема установки для фракционной перегонки:
1 – круглодонная колба; 2 – насадка с дефлегматором; 3 – термометр;
4 – холодильник Либиха; 5 – аллонж; 6 – плоскодонная колба-приемник

При нагревании в дефлегматор 2 поступают пары всех компонентов перегоняемой смеси. В нем они охлаждаются наружным воздухом, при этом пары более высококипящего вещества конденсируются в первую очередь, и конденсат стекает обратно в перегонную колбу. Стекающая вниз жидкость тесно соприкасается с поднимающимся вверх паром, при этом пары обогащаются более летучим компонентом, а конденсат – менее летучим компонентом смеси. Таким образом, пары, попадающие в холодильник 4, и конденсат, стекающий в первый приемник 6, содержат, в основном, низкокипящий компонент. При повышении температуры меняют приемник и во второй приемник собирают более высококипящую фракцию. Использование дефлегматора способствует повышению эффективности разделения смеси.

Перегонка в вакууме. Этот способ перегонки применяют, если перегоняемые вещества полностью или частично разлагаются при температуре кипения (при атмосферном давлении). Если перегонку проводить при уменьшенном давлении, то температура кипения существенно понижается, а значит, устраняется возможность их разложения. Схема установки для перегонки при пониженном давлении приведена на рисунке 8.

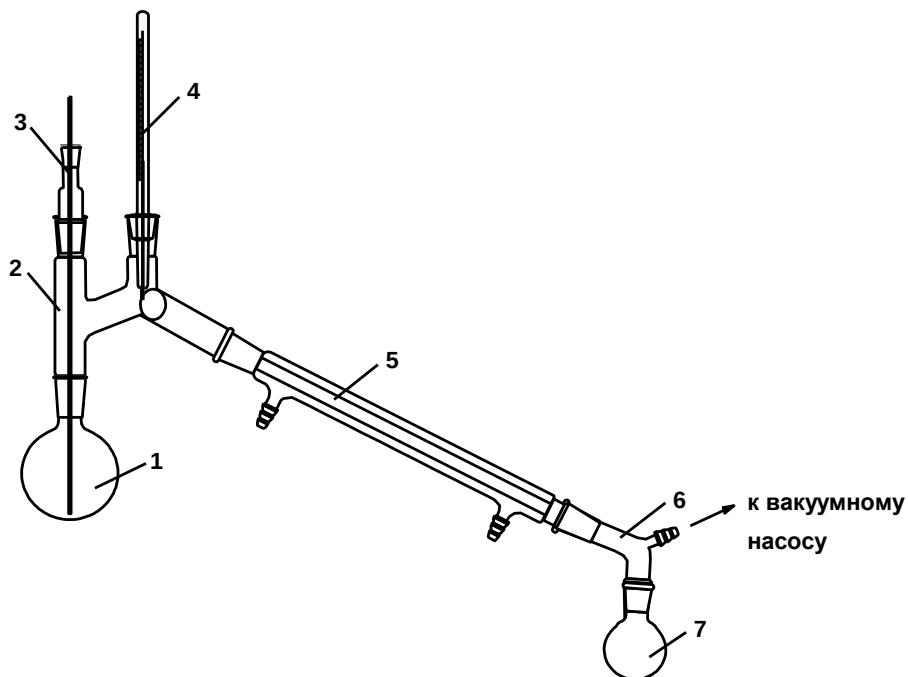


Рисунок 8 – Схема установки для перегонки под вакуумом:
 1 – круглодонная колба; 2 – насадка Кляйзена; 3 – капилляр;
 4 – термометр; 5 – холодильник Либиха; 6 – аллонж;
 7 – круглодонная колба-приемник

Перегонка с водяным паром. Высококипящие вещества, нерастворимые или плохо растворимые в воде, можно перегонять при температуре ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, если использовать перегонку с паром. Этот вид перегонки основан на том, что температура кипения смеси находится ниже температуры кипения самого низкокипящего компонента смеси (воды).

Перегонку с паром применяют:

- 1) для разделения смесей веществ, из которых только одно вещество отгоняется с водяным паром;
- 2) для очистки веществ, загрязненных большим количеством смолистых примесей;
- 3) для очистки веществ, температура кипения которых значительно выше 100°C и поэтому не исключена возможность их разложения.

Прибор для перегонки с водяным паром изображен на рисунке 9.

В двугорлую круглодонную перегонную колбу 1 помещают очищаемую смесь. Водяной пар получают в металлическом паровике, откуда его по трубке для подвода пара 2 пропускают через перегоняемую смесь. Под действием горячего пара смесь разогревается, и далее водяной пар вместе с парами отгоняемого вещества поступает в холодильник 5.

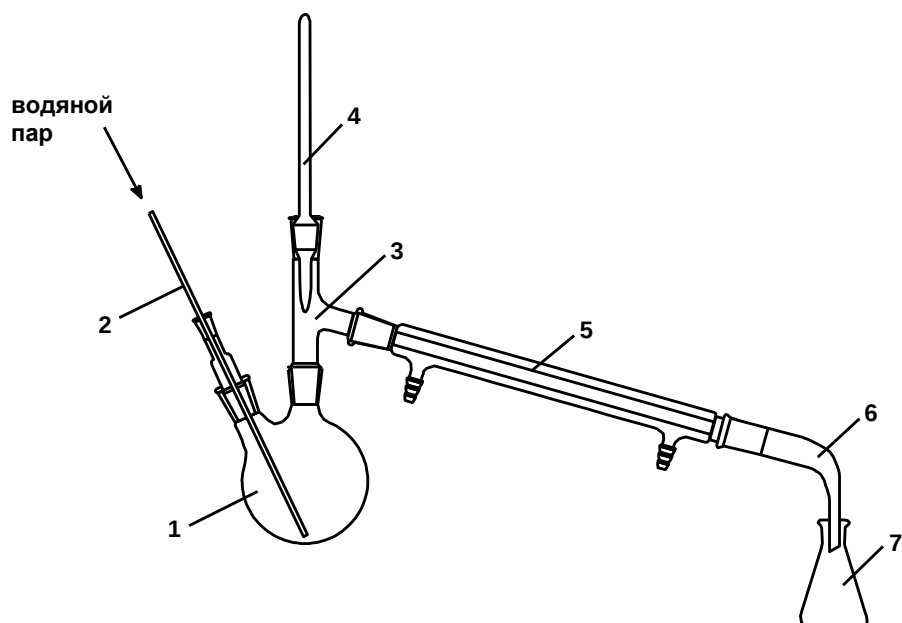


Рисунок 9 – Схема установки для перегонки с водяным паром:
 1 – двугорлая круглодонная колба; 2 – трубка для подвода пара;
 3 – насадка Вюрца; 4 – термометр; 5 – холодильник Либиха;
 6 – аллонж; 7 – плоскодонная колба-приемник

В большинстве случаев целесообразно подогревать перегонную колбу 1 на газовой горелке, следя за тем, чтобы содержимое колбы имело постоянный объем. Через некоторое время в приемной колбе 7 собирается мутная эмульсия отогнанной фракции с водой. Перегонку продолжают до тех пор, пока из холодильника 5 не начнут стекать капли чистой воды. Расслоившуюся эмульсию разделяют на делительной воронке, затем остаток вещества экстрагируют из воды каким-либо растворителем.