

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 28.02.2018 20:28:33

Уникальный программный идентификатор:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»

(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



Практические аспекты теоретических основ избранных глав химической технологии

Методические указания к лабораторным работам для студентов
направления 18.03.01 - Химическая технология

Курск 2018

УДК 66.08

Составители: С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *Н.А. Борщ*

Практические аспекты теоретических основ избранных глав химической технологии: Методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Теоретические основы избранных глав химической технологии» для студентов направления 18.03.01 - Химическая технология / Юго-Зап.гос.ун-т; сост.: С.Д. Пожидаева, А. М. Иванов. Курск, 2018. 23 с. 4 рис., табл

В методические указания включены практические работы, позволяющие познакомить студентов с спецификой наиболее распространенных производств малотоннажной химии; с сущностью, отличительными особенностями и макрокинетическим описанием химических процессов химической технологии в части оптимизации и управления протеканием конкретного процесса в конкретно выбранных условиях

Методические указания к практической и самостоятельной работе по дисциплине «Теоретические основы избранных глав химической технологии» для студентов направлений 18.03.01 - Химическая технология

Методические указания соответствуют требованиям программы.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 64x18 1/16
Усл.печ.л. 1,34 Уч.-изд.л. 1,21 Тираж 50 экз. Заказ 1098 . Бесплатно
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	3
1	Лабораторная работа № 1. Волюмометрическое изучение окисления соединений меди (I) кислородом воздуха в подкисленных водно-солевых растворах и суспензиях	4
2	Лабораторная работа № 2. Анализ фильтрата на остаточные количества реагентов и растворенный продукт	7
3	Лабораторная работа № 3. Получение раствора Na-соли (К-соли) выбранной кислоты расчетной концентрации	8
4	Лабораторная работа № 4. Получение расчетного количества заданной концентрации водорастворимой соли тяжелого металла Термостатирование обозначенных выше растворов при предложенной температуре и дробная дозировка одного раствора в другой	10
5	Лабораторная работа № 5. «Созревание » твердой фазы получаемого карбоксилата тяжелого металла, фильтрация осадка и промывка его на фильтре, определение массы свежееотфильтрованного осадка и захвата им жидкой фазы и промывного растворителя	13
6	Лабораторная работа № 6. Анализ фильтрата на остаточные количества реагентов и растворенный продукт; сушка осадка до постоянного веса; придание твердому продукту порошкообразного вида	15
7	Лабораторная работа № 7. Перекристаллизация твердого продукта, оценка конечной чистоты и количества	17

Введение

Методические указания предназначены познакомить студентов познакомить студентов со спецификой наиболее распространенных производств малотоннажной химии, а также сущностью, отличительными особенностями и макрокинетическим описанием химических процессов как с одной из важнейших основ составляющих теоретических и научных основ химической технологии в части оптимизации и управления протеканием конкретного процесса в конкретно выбранных условиях.

В методических указаниях приводятся практические работы для закрепления теоретических знаний по дисциплине

Лабораторная работа №1

Волюмометрическое изучение окисления соединений меди (I) кислородом воздуха в подкисленных водно-солевых растворах и суспензиях

Пооперационная схема проведения обозначенной макростадии в модельных условиях приводится ниже (рис. 1). В ней предусмотрено 5 вариантов загрузки на процесс, в том числе и состыкованных с брутто-процессами глубокого окисления меди и ее сплавов в различных условиях. Допускается и варьирование величины загрузки, наличия в зоне реакции металла и (или) сплава, природы и количества последнего(их), типа, размеров и материала реактора, способа перемешивания (различные виды встряхивания, реакторы с магнитными мешалками) и т.д.

Длительность процесса зависит от того, выполняется ли данная работа по программе бакалавриата или магистратуры. В первом случае она меньше и рассчитывается на $(1/2 - 3/4)$ времени, предусмотренного по расписанию занятий (но не менее 2 часов). На это время должен быть соориентирован и выбор варианта исходной загрузки. Переработка полученной РС, анализы ее составных частей и прочие, связанные с этими видами работы задания могут быть выполнены на последующем занятии.

Данную работу целесообразно выполнять индивидуально. При быстром протекании процесса допускается согласованная работа 2-х студентов.

Порядок выполнения работы

1. Получить задание на выполнение эксперимента. Оно должно содержать: вариант загрузки по пооперационной схеме рис.1; массу загрузки, покомпонентный качественный и количественный состав; если для состава предлагается РС иного опыта или отдельная ее фаза, должен быть указан количественный покомпонентный состав; количественный состав может быть предложен для определения и студенту.

2. Исходя из данных задания п.1, сделать количественный расчет по всем компонентам и составляющим и согласовать его с преподавателем и (или) инженером.

3. Подключить реактор к волюмометрической системе измерения и проверить герметизацию объединенной системы. При наличии утечек газа определить и устранить их).

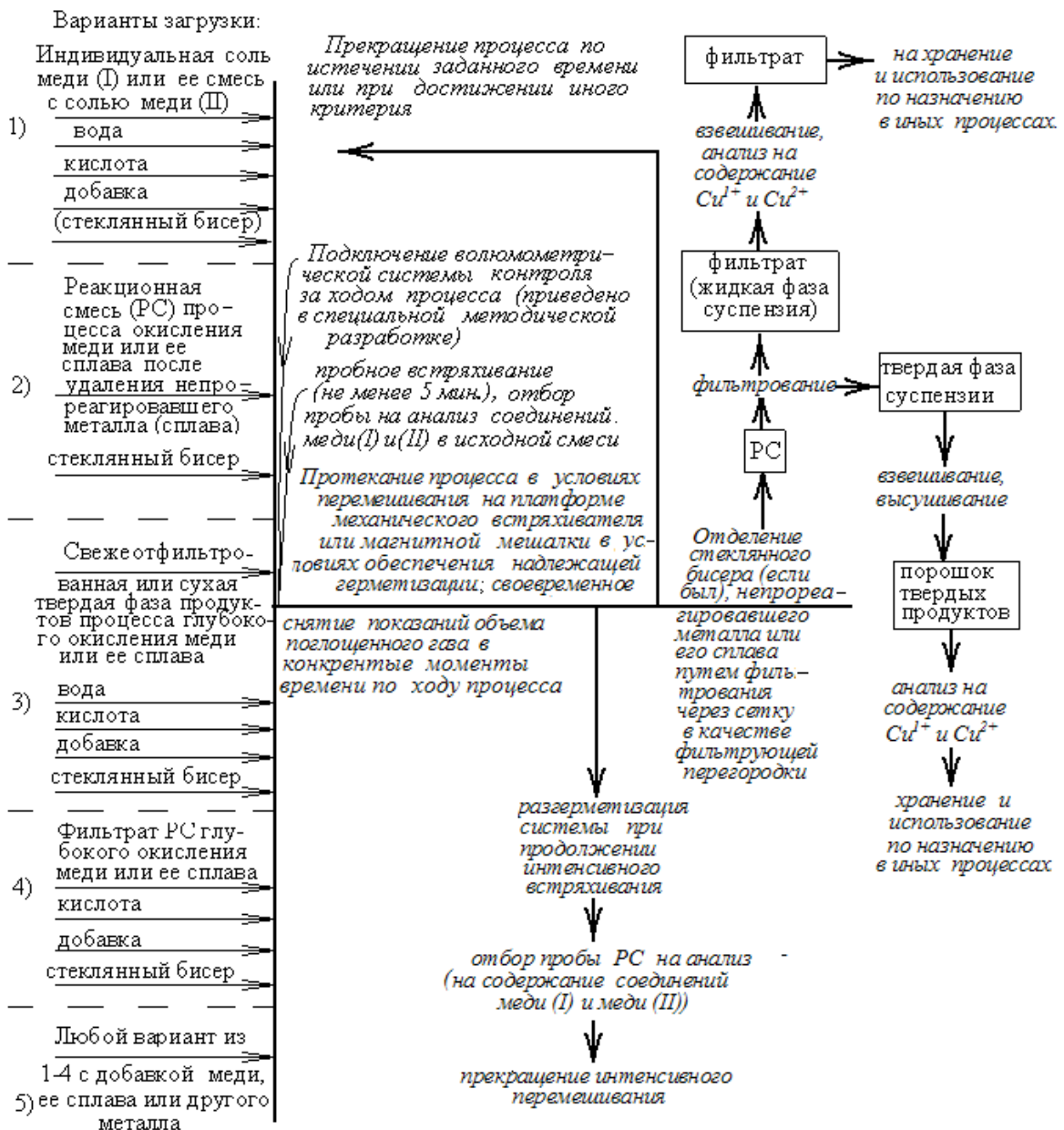


Рис.1– Пооперационная схема проведения процесса

4. Отсоединить реактор (1), провести его полную загрузку, установить на предназначенное место на платформе, провести пробное встряхивание, отобрать пробу РС и выполнить ее анализ на соединение меди (I). Результаты этого анализа оформить как состав начальной реакционной смеси и должным образом записать. Сравнить их с расчетными по заданию данными, сделать соответствующие выводы и рекомендации.

5. Подсоединить реактор с загрузкой к волюмометрической системе измерений, в ускоренном варианте проверить герметичность, записать начальный момент эксперимента и начать следить за ходом его протекания. Результаты наблюдений эксперимента заносить в таблицу сразу же после их получения.

6. После того, как Δh станет расти очень медленно или рост прекратится совсем, вводом воды его снижают до нуля и этот замер считают последним. Отключают реактор от волюмометрической системы измерения количества поглощенного кислорода, берут пробу РС (без прекращения перемешивания!) и выполняют анализ на содержание меди (I) и меди (II).

7. Перемешивание РС прекращают, ведут выгрузку реактора и переработки РС в соответствии с пооперационной схемой рис.1.

А по результатам анализа соединений меди (II) и (I) в жидкой и твердой фазах РС можно судить о распределении продуктов между фазами, растворимости получаемых продуктов в жидкой фазе РС, глубине протекания изучаемого процесса и ряде других характеристик.

Соотношение же масс свежееотфильтрованной и хорошо отжатой твердой фазы конечной РС и в дальнейшем высушенной этой же фазы даст количественное представление о поглощении жидкой фазы твердой в выбранных условиях.

Обработка результатов эксперимента

1. На основе данных последнего столбца таблицы построить кинетическую кривую поглощенного исходной загрузкой кислорода по ходу проводимого процесса. Оценить характер полученной кинетической кривой и провести первичную обработку в плане возможного нахождения кинетического уравнения и численных значений порядка реакции и эффективной константы скорости.

2. Рассчитать достигнутую среднюю скорость превращения соединений меди (I) в соединения меди (II):

- по кинетической кривой поглощенного кислорода
- по результатам прямого определения соединений меди (II) в конечной реакционной смеси.

Сопоставить полученные величины и оценить насколько они отличаются друг от друга. Высказать свое мнение о происхождении либо об отсутствии различий в проведенной оценке.

3. Сделать оценочный вывод о растворимости получаемых продуктов в реакционной смеси и о поглощении жидкой фазы РС находящейся в ней твердой фазой.

4. Оформить работу с хорошо читаемым эскизом рабочей установки с волюмометрическим контролем за ходом протекания процесса, реализованной пооперационной схемой, таблицей экспе-

риментальных результатов и результатами работы по пп. 1-3 раздела обработки экспериментальных данных.

Лабораторная работа № 2.

Анализ фильтрата на остаточные количества реагентов и растворенный продукт

Фильтрат – это раствор одного или нескольких веществ в воде или ином растворителе. Какой раствор? В частности по компоненту, твердая фаза которого отделена при фильтровании. Насыщенный или пересыщенный? А возможно и ненасыщенный. Если проводилось разбавление загущенной суспензии или пасты?

Порядок работы

1. Найти происхождение взятого фильтрата и сведения (если есть) о его составе и времени происхождения.

2. Оценить цвет, интенсивность окраски, мутность, наличие локализованной твердой фазы и прочие органолептические показатели. С учетом происхождения сделать определенные выводы о его составе, кое-что определить анализом входного контроля (рН-метрия, сухой остаток, кислотно-основное титрование, определение X_0 доминирующего (интересующего) катиона и т.д.). Оценить, что может содержать выпавшая твердая фаза, при возможности сделать конкретный анализ на ее состав (определяет руководитель)). Определить массу фильтрата перед началом эксперимента, по оценке растворимости выбранного (наиболее плохо растворимого) в фильтрате соединения в условиях меняющегося в процессе испарения растворителя состава (концентрирование кислоты, солей как ... в процессе происхождения фильтрата и т.д.)

Внимание! Начинать процесс с фильтрами массой меньше 50 г нет смысла. На анализ отбирать пробы не менее 0,5 г. Иначе довести процесс до логического завершения не удастся

3. Поставить фильтрат во взвешенной емкости (без фильтрата и с фильтратом) на испарение. Емкость в виде стакана с прозрачными стенками (никаких наклеек не должно быть). Испарение можно проводить: со спокойного зеркала поверхности; при перемешивании магнитной мешалкой без подогрева; магнитная мешалка с подогревом и поддержанием температуры на определенном уровне.

4. Периодически через каждые 2-3 часа стакан с фильтратом взвешивать, определять потери массы и фиксировать, что происхо-

дит в системе (помутнение, выпадение твердой фазы, изменение цвета и т.д.).

Взять пробы на анализ (сухой остаток, содержание кислоты и т.д.) и выполнить его.

Внимание! 1) Содержащие летучие кислоты фильтраты обрабатывать только под тягой, контролируя унос кислоты не только по анализу, но и смоченной водой индикаторной бумажки;

2) на ночь и несколько дней реактор открытым не оставлять во избежание неконтролируемого испарения с проскоком ожидаемых потерь массы вплоть до полного испарения растворителя;

3) под тягой место работы не должно сильно «путешествовать». В противном случае скорости потери растворителя будут заметно колебаться, что придется учитывать при обработке.

4) форсировать ускоренное уменьшение массы реакционной смеси в реакторе не целесообразно, а во многих случаях и просто вредно, поскольку усложняется обработка полученных данных.

Что можно строить и считать при работе с фильтратами:

1) Сухой остаток $=f(\tau)$ в разных условиях испарения (вне и под тягой);

2) Динамика кристаллизации плохорастворимого компонента в разных условиях испарения растворителя и с разной скоростью;

3) Динамика изменения рН по мере уменьшения объема реакционной смеси за счет растворителя. Кислоту добавлять специально и работать как с целевым направлением. Кислоту брать летучую и нелетучую (серную) и добавлять в количестве 0,01 г-экв/л и менее, чтобы интервал изменения рН был значимым;

4) Динамика кристаллизации сопутствующих компонентов реакционной смеси (добавок и продуктов их превращения, например, основных солей аммония, переходных металлов и т.д.);

5) Зависимость скорости уноса растворителя от величины и состава сухого остатка

Лабораторная работа № 3.

Получение раствора Na-соли (K-соли) выбранной кислоты расчетной концентрации

Взаимодействие карбоновой кислоты с солями металлов протекает в соответствии с уравнением



где MeA_2 – соль, содержащая любой анион. Поскольку нет ограничений по отношению к природе соли, этот факт можно рассматривать как достоинство метода. Предпочтение опять же будет отдаваться тем вариантам, где образующийся продукт нерастворим в реакционной смеси.

Основная макростадия - это приготовление раствора карбоновой кислоты, параллельное приготовление раствора соли, содержащей требуемый металл. При необходимости в раствор вводят регулятор pH, в том числе и для обеспечения более высокого выхода продукта. Карбоксилаты металлов получают химическим взаимодействием по реакции при перемешивании, поддерживая температуру на заданном уровне. В случае образования суспензии соли-продукта, ее оставляют на выстаивание с последующим выделением фильтрованием или центрифугированием. А если целевая соль получается в виде раствора, его подвергают экстрагированию с последующей азеотропной перегонкой для удаления жидкой фазы. Полученный твердый продукт подвергают при необходимости очистке, высушивают и анализируют.

Данный метод также допускает использование некондиционного сырья для получения продукта. В частности, в качестве исходного реагента можно использовать металлсодержащие отработанные растворы производства (рис. 2). Это обстоятельство придает методу технологическую привлекательность.

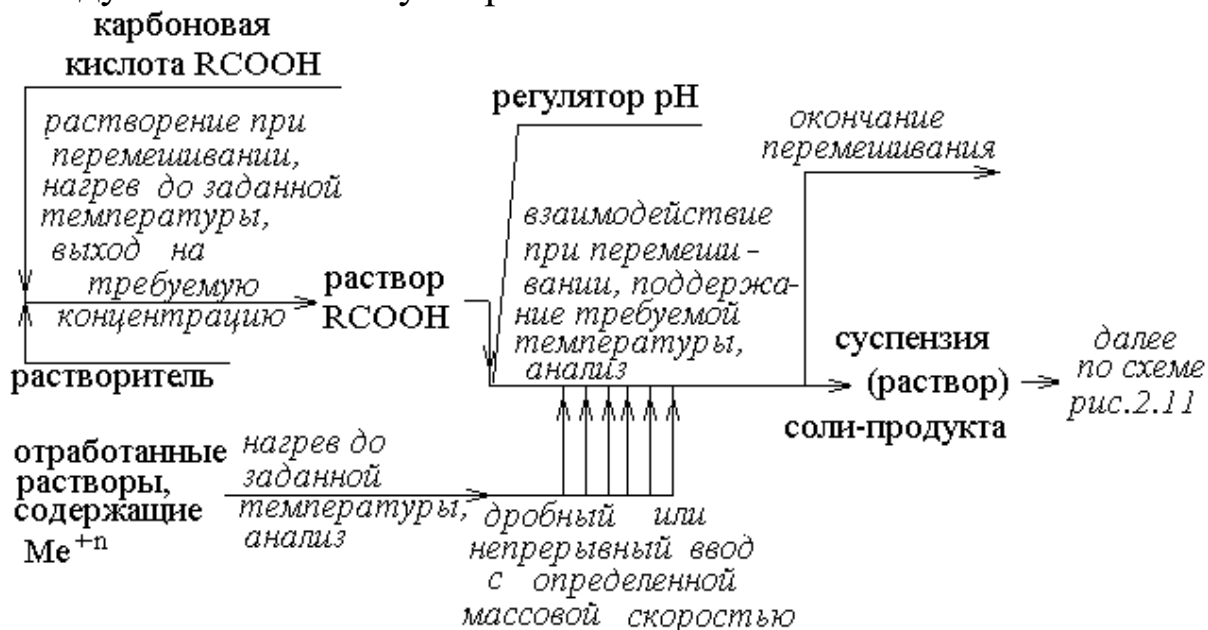


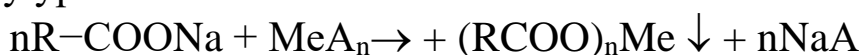
Рис. 2. Пооперационная схема получения карбоксилатов взаимодействием растворов карбоновой кислоты с содержащими соли металлов отработанными растворами производства

Соли можно рассматривать как продукт замещения атомов водорода в молекуле кислоты или гидроксильной групп основания кислотными остатками. При полном замещении атомов водорода в молекуле кислоты образуются средние (нормальные) соли. Кислые соли образуются многоосновными кислотами, когда количество основания недостаточно для образования средней соли. При частичном замещении гидроксильных групп в молекуле основания образуются основные соли. Основные соли образуются только многокислотными основаниями, когда количество кислоты недостаточно для образования средней соли.

Лабораторная работа № 4.

Получение расчетного количества заданной концентрации водорастворимой соли тяжелого металла
Термостатирование обозначенных выше растворов при предложенной температуре и дробная дозировка одного раствора в другой

Как показывает практика, наиболее универсальным в получении карбоксилатов многих поливалентных металлов является способ обменного разложения. Особенность его состоит в том, что он реализуется как правило в подогретых вплоть до 100°C водных средах. В его основе лежат реакции, следующие стехиометрическому уравнению



Вместо натрия в исходном карбоксилате может быть иной щелочной металл: важно то, чтобы данная соль была бы водорастворимой. Водорастворимыми должны быть и соль MeA_n , и NaA , где A – анион одноосновной минеральной, гораздо реже органической, например уксусной, кислоты. А вот соль $(RCOO)_nMe$, наоборот, должна растворяться в воде и растворах $R-COONa$, MeA_n и NaA как можно хуже.

Пооперационная схема данного процесса приведена на рис. 3. Сначала готовят растворы карбоксилата натрия $(RCOO)Na$ и водорастворимой соли металла MeA_n , подогревая до заданной температуры. Для получения чистой соли с высоким выходом желательно установить в растворе оптимальное значение рН. Для этого в систему с водорастворимой солью карбоновой кислоты и щелочного металла вводят кислоту или щелочь.

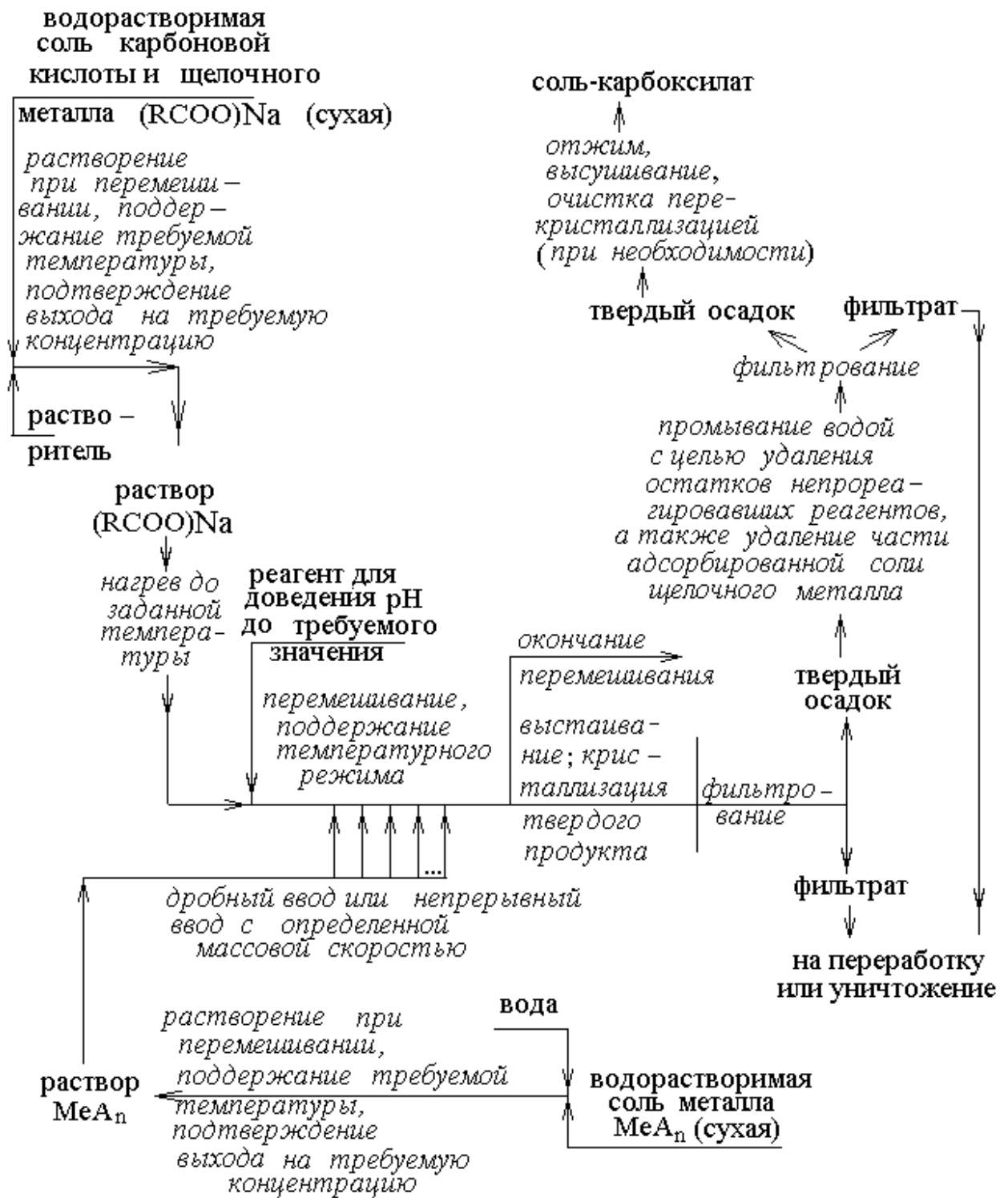


Рис. 3 Пооперационная схема получения карбоксилатов методом обменного разложения

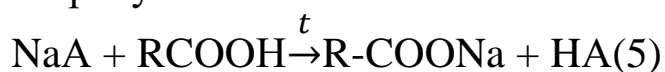
Затем второй раствор непрерывно, но с небольшой массовой скоростью, либо дробно малыми порциями вводят в первый, причем при стабильном и интенсивном перемешивании, способствующем протеканию обозначенной реакции как можно в большей зоне объема реакционной смеси, образованию центров кристаллизации и

переходу образовавшегося продукта в суспендированное состояние. При этом процесс накопления суспензии продукта должен проходить относительно медленно, что будет в некоторой степени препятствовать захвату твердой фазой компонентов реакционной смеси и благоприятствовать более высокой чистоте получаемого продукта. Нельзя допускать образования локальных зон повышенной вязкости, где захват компонентов реакционной смеси всегда велик, что может привести к искусственному недостатку одного из реагентов и неколичественному протеканию процесса в целом.

После завершения дозировки раствора MeA_n , перемешивание продолжают в течение некоторого времени, давая возможность какой-то части захваченного твердой фазой реагента прореагировать. Затем перемешивание прекращают. Полученную суспензию фильтруют, осадок один или несколько раз промывают водой, сушат и направляют на очистку путем перекристаллизации (чаще всего). После очистки определяют идентификационные характеристики продукта и оценивают степень достигнутой чистоты.

Данный метод имеет ряд модификаций, причем основные различия сводятся к тому, как получают раствор карбоксилата натрия или другого щелочного металла. Вариантов проведения процесса по методу обменного разложения несколько. Причем в отношении операций после окончания процесса они будут мало отличаться от представленной последовательности на рис. 2. Наблюдаемые на практике различия, относящиеся к этой части схемы, сводятся к разным способам выделения твердого осадка из реакционной смеси. Так, например, иногда вместо простого фильтрования соль получают выпариванием растворителя или азеотропной перегонкой. В стадиях приготовления исходных, наоборот, растворов могут наблюдаться весьма существенные различия. Остановимся на которых более подробно.

Карбоксилат щелочного металла как самостоятельный продукт, а также как реагент для процесса по схеме рис.1 можно получать по уравнению (5), когда в приготовленный раствор соли щелочного металла добавляют раствор карбоновой кислоты, содержащей требуемый анион



Реакцию проводят при перемешивании и обычно (при необходимости) при нагревании (рис.4).

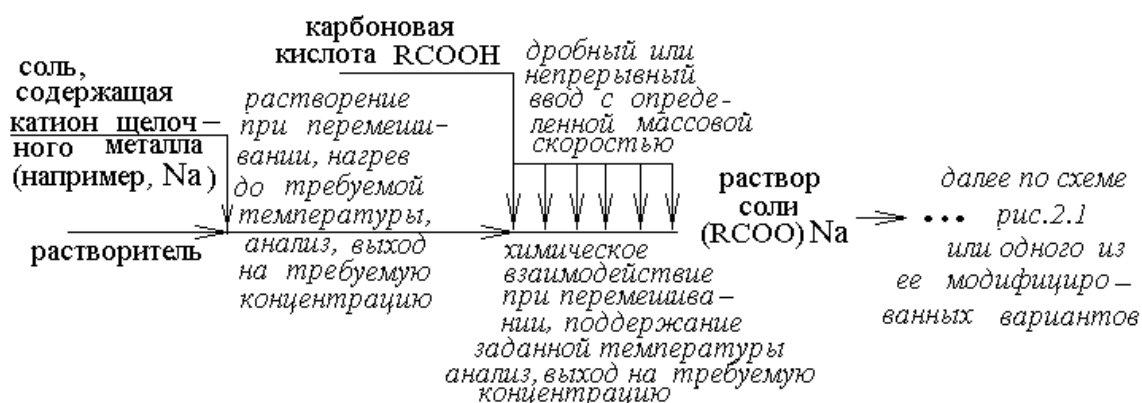


Рис. 4. Схема получения водорастворимой соли щелочного металла взаимодействием водорастворимой соли щелочного металла с карбоновой кислотой, содержащей требуемый анион

В полученный раствор без какой либо дополнительной обработки, выделения и концентрирования добавляют соль того элемента, карбоксилат которого требуется получить.

Лабораторная работа № 5.

«Созревание» твердой фазы получаемого карбоксилата тяжелого металла, фильтрование осадка и промывка его на фильтре, определение массы свежееотфильтрованного осадка и захвата им жидкой фазы и промывного растворителя

Записи при выполнении переработки полученной реакционной смеси выполняются в следующей последовательности

1 Удаление разрушаемого изделия и перечень операций с ним (с указанием режимов): промывка (чем, где, в каком количестве, сколько раз и т.д.); сушка (в течение какого времени, в каких условиях), взвешивание, удаление поверхностных отложений (каким образом), взвешивание и т.д.), дальнейшее использование, фотографирование, микрофотографирование и т.д.

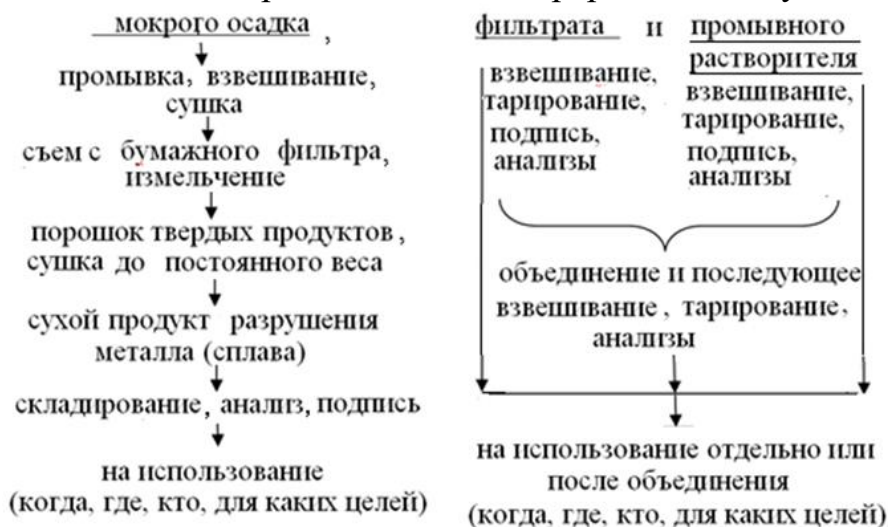
2. Удаление стеклянного бисера (промывка, взвешивание, сушка и т.д.)

3. Удаление стеклянного бисера и раздробленного разрушаемого металла (сплава) с последующими операциями по схеме 3.1 и разделением на металл (сплав) и стеклянный бисер вручную или иным способом.

Примечание: выполняется либо 3.1, либо 3.3 +3.1, либо 3.2 самостоятельно.

4. Отделение фильтрованием (или иным способом) твердой фазы РС от жидкой с получением мокрого осадка, фильтрата и промывного растворителя по схеме.

Схема записей при выполнении переработки полученной (РС)



Если какие-то операции по какой-то причине не выполнялись и выяснено, что это имело принципиальное значение, указывается специально!

Результаты работы по подпунктам «3i» есть смысл сводить в таблицу результатов, форма которой представлена в виде таблицы. Таблица – Таблица результатов переработки РС опыта №

Δm _{ме} (сплава), Г	масса твердых продук- тов, Г	Состав твер- дых продук- тов	Характеристика фильтрата и его состав, моль/кг	Характеристики про- мывного растворителя (указывается какого, т.е. дистиллированной во- ды, раствора соли в во- де, уайт-спирита и т.д.) и состав продуктов						Характеристика смеси фильтрата и промывного растворителя	
				м, Г	X _{cu¹⁺}	X _{cu²⁺}	pH		
с ПО											
без ПО											
	До высухания (свежеот- фильтрованного и промыто- го)										
	После высухания										
	m _{осадка} , Г										
	X _{cu¹⁺}										
	X _{cu²⁺}										
	X _{Ni²⁺}										
	m _ф , Г										
	X _{cu²⁺}										
	X _{cu¹⁺}										
	...										
	pH										
	масса, Г										
	X _{cu¹⁺}										
	X _{cu²⁺}										
	pH										
	...										
	...										
	m, Г										
	X _{cu¹⁺}										
	X _{cu²⁺}										
	pH										

Состав компонентов фильтрата и промывного растворителя до и после объединения может отличаться от приведенного в таблице и зависит

от природы разрушаемого сплава, что ведет к изменениям в количестве столбцов и их обозначениям.

Лабораторная работа № 6.

Анализ фильтрата на остаточные количества реагентов и растворенный продукт; сушка осадка до постоянного веса; придание твердому продукту порошкообразного вида

Диоксид свинца PbO_2 - известный сильный окислитель. Можно ожидать, что с его участием взаимодействие



должно протекать быстро и количественно даже вне бисерной мельницы, если диоксид представлен мелкодисперсным порошком. Не исключено, что это удастся сделать при комнатной температуре или при небольшом подогреве.

В колбу для титрования вносят 2-3 мл уксусной кислоты, щепотку (на конце шпателя) соды и щепотку йодида. Все перемешивают и дают возможность выделяющемуся при взаимодействии Na_2CO_3 с уксусной кислотой диоксиду углерода вытеснить из пробы воздух. После этого аккуратно вводят пробу реакционной смеси массой 0,5-1г. Колбу закрывают герметично пробкой, ставят на механический встряхиватель и через 30 мин выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. Расчет ведут по формуле:

Расчет ведут по формуле:

$$X_{PbO_2} = \frac{V_T \cdot N_T}{2m_{pc}} - X_{J_2}$$

где X_{PbO_2} - содержание оксида свинца, моль/кг; V_T - объем N_T - нормального тиосульфата натрия (мл), пошедший на титрование йода, выделившегося из пробы реакционной смеси массой m_{pc} , г; X_{J_2} - количество йода стимулирующей добавки, присутствующее в пробе реакционной смеси (моль/кг), определяется автономно путем титрования йода в пробе 0,01 н. раствором тиосульфата натрия при подкислении уксусной кислотой.

Подлежит проверить:

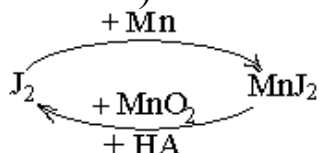
1 - можно ли механический встряхиватель заменить на эпизодическое ручное встряхивание - перемешивание во время стояния

пробы; если да, то в каком режиме;

2 – нужен ли подогрев реакционной смеси при анализе с подключением обратного холодильника-конденсатора; если да, до какой- температуры и в течение какого времени.

Определения йодида марганца в пробах реакционной смеси процесса получения соли марганца и карбоновой кислоты в присутствии йодсодержащей стимулирующей добавки

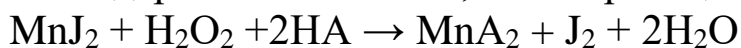
В обозначенном процессе реализуется циклическая стадия (НА-кислота)



при этом J_2 преимущественно будет находиться в объеме жидкой фазы и определяется в нем путем непосредственного титрования тиосульфата натрия, в то время как MnJ_2 может частично оставаться на поверхности металла, может переходить на поверхность MnO_2 и может быть в растворе. В отбираемые пробы будет попадать прежде всего растворенный MnJ_2 , а также частично адсорбированный на суспендированном продукте (легкая твердая фаза) и MnO_2 (промежуточная по плотности твердая фаза). Важно знать, как меняется содержание последнего MnJ_2 по ходу окислительно-восстановительного процесса.

Методика проведения анализа

Отобранную пробу реакционной смеси в количестве до 0,5 г вносят в колбу для титрования, после чего добавляют 1 мл уксусной кислоты и 1 мл 3-10%-го пероксида водорода. Содержимое колбы тщательно перемешивают и ее оставляют стоять в темноте на 30 мин. Периодически каждые ~ 5 мин производят интенсивное встряхивание содержимого в колбе, чтобы реакция



прошла количественно.

По завершении обозначенного времени в колбу с реакционной смесью добавляют 3-5 мл дистиллированной воды, несколько капель крахмала и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

Расчет ведут по формуле

$$X_{\text{MnJ}_2} = \frac{V_T \cdot N_T}{2m_{pc}} - X_{\text{J}_2}$$

где X_{MnJ_2} - содержание йодида марганца, моль/кг; V_T – пошедшее на титрование количество мл N_T – нормального тиосульфата натрия, (мл), m_{pc} – масса реакционной смеси, г; X_{J_2} - содержание йода в момент отбора пробы, определяется отдельно. Для этого отбирают пробу реакционной смеси и делят ее на две части, каждую из которых взвешивают отдельно. Одна часть обрабатывается как описано выше. Другую часть вносят в колбу для титрования, добавляют 0,5 мл уксусной кислоты, 2-3 мл дистиллированной воды, несколько капель крахмала, после чего все тщательно перемешивают и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски индикатора. Расчет ведут по формуле:

$$X_{J_2} = \frac{V_T \cdot N_T}{2m_{pc}}$$

обозначение вошедших в формулу величин приведено выше.

Лабораторная работа № 7.

Перекристаллизация твердого продукта, оценка конечной чистоты и количества

Для очистки органических веществ с т. пл. $>50^\circ\text{C}$ чаще всего применяют перекристаллизацию их из подходящих растворителей*, т. е. из таких растворителей, в которых очищаемое вещество хорошо растворяется только при нагревании, а примеси или очень хорошо растворимы при любой температуре, или нерастворимы вообще.

Растворитель должен обладать достаточно низкой температурой кипения, что, во-первых, обеспечит легкость его удаления при окончательном высушивании кристаллов и, во-вторых, позволит избежать нежелательного случая, когда температура кипения растворителя будет выше температуры плавления, очищаемого вещества. Растворитель, естественно, не должен вступать в химическое взаимодействие с очищаемым веществом. Если этим требованиям отвечает несколько растворителей, то отдают предпочтение тому из них, который безопаснее в работе и дешевле.

Имеется ряд общих закономерностей, облегчающих выбор подходящего растворителя для очистки органических соединений перекристаллизацией. Так, растворимость соединений, имеющих ионное строение, а также соединений с сильно поляризованными

связями увеличивается с увеличением диэлектрической постоянной используемых растворителей. В табл. 2 наряду с другими константами приводятся диэлектрические постоянные наиболее употребительных растворителей.

Соединения, молекулы которых ассоциированы за счет образования водородных связей (например, спирты и карбоновые кислоты) или содержат атомы кислорода или азота, которые могут служить акцепторами атомов водорода, обладающих протонной подвижностью (например, некоторые простые эфиры и амины), очень легко растворяются в протонных растворителях (например, в этаноле). Если же в соединении нет ионных и полярных связей и оно не способно образовывать водородные связи (например, углеводороды и некоторые их галогенпроизводные), то такое соединение будет лучше растворимо в малополярных растворителях с низкой диэлектрической постоянной.

Растворитель должен умеренно растворять очищаемое вещество при комнатной температуре. Для очистки нафталина, например, следует в первую очередь обратиться к метанолу или этанолу, а не к бензолу или гептану, а для очистки гидрохлорида амина (соль) — к этанолу, а не к воде, в которой гидрохлорид растворим слишком хорошо, и не к пентану, в котором он практически нерастворим.

Поиски подходящего растворителя полезно начинать с этанола. Если очищаемое вещество недостаточно хорошо растворимо в этаноле (< 10 мг/мл), то следует обратиться к более полярному растворителю, а если растворимость его в этаноле слишком велика (> 200 мг/мл), — к менее полярному. Интересно отметить, что для очистки некоторых веществ (например, бензойной кислоты), в молекулах которых содержатся способная к ассоциации полярная группировка и достаточно объемистый углеводородный радикал, могут быть использованы как растворители, обладающие весьма высокой полярностью (вода), так и неполярные (гексан). Перекристаллизацию лучше проводить в вытяжном шкафу. Перед проведением перекристаллизации необходимо проделать следующую предварительную работу. Прежде всего готовят три чистые сухие плоскодонные колбы емкостью 50—100 мл. Две из них (1 и 2) снабжают стеклянными трубками. К третьей колбе (3) подбирают небольшую коническую воронку так, чтобы ее конец был не длиннее горла колбы. По размеру воронки складывают складчатый

фильтр. Преимущество данного фильтра по сравнению с обыкновенным складчатым, а тем более с гладким, заключается в его значительно более высокой пропускной способности за счет большей поверхности и, особенно, большого количества фильтрующих центров.

Далее, необходимо иметь сухой стакан емкостью 100 мл, оплавленную в виде гвоздика стеклянную палочку с заостренным и слегка оплавленным концом, палочку с резиновым наконечником, а также баню с нагретой до кипения водой (на столе не должно быть зажженных горелок), баню со льдом и чистый сухой фильтр со стеклянным пористым дном (№ 1 или 2), вставленный в каучуковую пробку, подогнанную к колбе Бунзена.

Выполнение перекристаллизации. В колбу 1, снабженную стеклянной трубкой, помещают 25—30 мл растворителя, а в колбу 2 насыпают подлежащее перекристаллизации вещество (обычно в количестве, не превышающем 10 г)*. Колбу 1, взяв ее деревянным держателем или лапкой от штатива, нагревают на водяной бане до кипения растворителя.

* Полезно оставить несколько кристалликов неочищенного вещества, так как они впоследствии могут понадобиться в качестве затравки, способной вызвать кристаллизацию.

Затем горячий растворитель вносят небольшими порциями в обогреваемую на водяной бане и слегка встряхиваемую колбу 2 до полного растворения перекристаллизуемого вещества в кипящем растворителе. Следует иметь в виду, что иногда в веществе присутствуют какие-либо нерастворимые примеси. В этом случае необходимо своевременно прекратить добавление новых порций растворителя (когда перестанет наблюдаться заметное уменьшение нерастворенного осадка). Обычно неудачи при перекристаллизации бывают связаны с тем, что вводят слишком большое количество растворителя.

Далее, временно отставив колбы 1 и 2, закрепляют колбу 3 к лапке штатива так, чтобы ее дно на 1—1,5 см было опущено в горячую воду бани, наливают в нее 2—3 мл растворителя и прикрывают воронкой со складчатым фильтром. Сразу же после этого на фильтр выливают небольшими порциями из колбы 2 бновь доведенный до кипения раствор очищаемого вещества. Поскольку низ и носик воронки омываются парами кипящего растворителя, фильтруемый раствор количественно, без потерь, переносится в колбу 3. Если на

фильтре выпадет некоторое количество перекристаллизуемого вещества, его следует смыть небольшими дополнительными порциями горячего растворителя. Затем отфильтрованный горячий раствор переносят из колбы 3 в стакан, охлаждаемый льдом, и энергично помешивают его стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Некоторые вещества при быстром охлаждении выпадают в виде слишком тонких, трудно фильтрующихся взвесей. В этом случае охлаждение льдом не применяют, а раствору дают постепенно охладиться до комнатной температуры. Вещество выпадает в виде мелкокристаллического порошка, который отделяют на воронке Бюхнера, тщательно отжимают от маточного раствора стеклянным «гвоздиком» и, в случае необходимости, промывают на фильтре перемешиванием с небольшим количеством предварительно охлажденного растворителя, который быстро приливают на всю массу кристаллов (отсасывание при этом временно прекращают). Когда основная часть растворителя пройдет через слой кристаллов, склянку Бунзена снова подсоединяют к водоструйному насосу, и вещество на фильтре окончательно отжимают от остатков растворителя стеклянным «гвоздиком».

Обычно маточный раствор не выбрасывают, а из него после упаривания части растворителя и последующего охлаждения выделяют вторую и даже третью порцию кристаллов. Последние, естественно, будут не столь чисты, как первая*, однако, в случае надобности, после соответствующей очистки могут быть использованы в дальнейшей работе.

Иногда и первая порция кристаллов оказывается недостаточно чистой или окрашенной более интенсивно, чем обычно. В этом случае раствор вещества кипятят некоторое время в колбочке, снабженной обратным холодильником, с небольшой порцией активированного угля, от которого затем раствор освобождают фильтрованием описанным выше методом с применением воронки со складчатым фильтром.

При перекристаллизации вещества из воды применение водяной бани излишне. При приготовлении раствора перекристаллизуемого вещества и фильтровании полученного раствора колбы помещают на асбестовую сетку, обогреваемую газовой горелкой.

* Критерием чистоты является температура плавления и результаты хроматографирования в тонком слое

Если для перекристаллизации применяют смесь двух раство-

рителей, то они, естественно, должны смешиваться; очищаемое же вещество должно быть растворимо в одном из растворителей и нерастворимо или плохо растворимо — в другом. В этом случае кристаллы сначала растворяют в том кипящем растворителе, в котором они растворимы. Полученный раствор полезно отфильтровать в горячем состоянии для удаления механических примесей. Далее в горячий раствор постепенно добавляют второй растворитель до появления мути, а затем, по каплям, первый до просветления раствора, после чего раствор охлаждают.

Вещество, полученное в виде мелкокристаллического порошка, просушивается в течение 1—2 дней в бумажной кювете, прикрытой сверху листом фильтровальной бумаги, после чего можно определять его температуру плавления. Высушивание можно ускорить, поместив перекристаллизованное вещество в фарфоровой чашке на кольцо, под которым на расстоянии 10—20 см находится другое кольцо с сеткой, обогреваемой горелкой. Теплый воздух обеспечивает более быстрое испарение растворителя. При таком методе высушивания нельзя допускать перегревов, которые могут привести к плавлению и даже обугливанию вещества.

Наиболее удобными приборами для высушивания твердых веществ являются эксикаторы, представляющие собой толстостенные сосуды с шлифованными крышками. Высушивание может производиться как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Вакуум-эксикаторы отличаются от обычных наличием в корпусе или крышке крана, посредством которого эксикатор присоединяется через предохранительную склянку к водоструйному насосу. В таких эксикаторах обычно сушат вещества, чувствительные к действию воздуха или влаги. Для удаления из твердого вещества паров воды или спирта в нижнюю часть эксикатора помещают концентрированную серную кислоту, прокаленный хлористый кальций, фосфорный ангидрид, силикагель или твердую щелочь. Если же удаляют углеводороды (бензол, петролейный эфир, диэтиловый эфир, сероуглерод, хлороформ), то в качестве «осушителя» используют куски парафина. Высушиваемое вещество помещают обычно в фарфоровую чашку, поставленную на специальный круг с отверстиями.

Перед использованием вакуум-эксикатора необходимо тщательно промыть шлифы его крышки и крана органическим растворителем и снова смазать их вакуумной смазкой. Во время эвакуа-

ции эксикатора и при последующем стоянии его с веществом он должен быть защищен специальным сетчатым колпаком, так как от сильного толчка или вследствие дефекта стекла, из которого изготовлен эксикатор, он может взорваться. Работать следует в очках.

По окончании высушивания перед снятием крышки необходимо очень осторожно открыть кран, соединяющий эксикатор с атмосферой, так как в противном случае воздушная струя может сдуть вещество из чашки и смешать его с осушителем.

Простейший прибор для высушивания вещества в вакууме представляет собой «палец», соединенный вакуумным шлангом с предохранительной склянкой и водоструйным насосом.

Осушаемое вещество помещают в «палец», который закрывают каучуковой или пришлифованной пробкой, после чего включают водоструйный насос. В зависимости от летучести удаляемого растворителя эвакуацию проводят при комнатной температуре или при нагревании на бане (водяной, глицериновой, силиконовой или металлической).

Контрольные вопросы:

1. Что такое волюмометрический контроль за ходом проводимого процесса и как он организационно и аппаратурно оформлен?
2. Что Вы можете рассказать о процессе, макростадию которого в модельном варианте Вам предложено выполнить?
3. Дайте определение кинетической кривой, кинетического уравнения, порядка реакции и эффективной константы скорости, а также определитесь, что Вы изучаете: кинетику реакции или макрокинетику химического процесса? Ответ мотивируйте.
4. К какому типу относится реакция, лежащая в основе предложенного к изучению химического процесса? Что является в ней окислителем, а что восстановителем?
5. Где протекает изучаемый окислительно-восстановительный процесс, как доставляются реагенты к этому месту и как оно освобождается от продуктов реакции?
6. Перечислите основные промежуточные стадии химического процесса и каково соотношение между скоростями этих стадий по ходу протекания?
7. Что такое лимитирующая стадия химического процесса и какая его стадия может быть лимитирующей?
8. Может ли лимитирующая стадия химического процесса

меняться по ходу его протекания? Если да, то когда и почему?

9. Проведите классификацию химических процессов по месту своего протекания и фазовому состоянию компонентов реакционной смеси. Почему катализатор не входит в число таких компонентов?

10. К какому типу процессов по классификации п.9 относится изучаемый? Может ли измениться предложенное Вами отношение и почему? Если да, то в каком случае?