Сушка, кристаллизация, охлаждения.

СУШКА

- -является сложным диффузионным процессом, скорость которого определяется скоростью диффузии влаги из глубины высушиваемого материала. Полное обезвоживание вещества достигается путем испарения влаги и отвода образующихся паров, т. е. с помощью тепловой сушки.
- Влажность вещества — важная характеристика, позволяющая судить о степени его чистоты. Определить влажность продукта можно следующим образом:

1. берут навеску вещества на аналитических весах;
2. навеску в бюксе с открытой крышкой помещают в сушильный шкаф при 105—110 °С примерно на 2 ч;
3. закрывают бюкс крышкой и охлаждают его в эксикаторе до температуры окружающей среды;
4. взвешивают бюкс с высушенным веществом на аналитических весах;
5. повторяют операции 2—4 до тех пор, пока масса бюкса с веществом не будет оставаться постоянной;
6. рассчитывают влажность вещества, *%:*

- Высушивать твердые вещества можно как на воздухе при комнатной температуре, так и в специальных приборах. Для высушивания на воздухе вещество рассыпают тонким слоем на листе фильтровальной бумаги, покрывают (для защиты от пыли) другим листом фильтровальной бумаги и оставляют до полного высыхания.
- Иногда высушивание препарата можно ускорить, нагревая его в сушильном шкафу. Но этот способ следует применять с осторожностью и только при высушивании веществ с высокой температурой плавления, так как небольшая примесь еще не удаленного растворителя может существенно снизить температуру плавления, и вещество может при нагревании расплавиться.

- Вещества гигроскопические необходимо сушить в эксикаторе. В лабораторной практике используют обычные эксикаторы, заполняемые водоотнимающими средствами (см. рис. 1.12, *а),* и вакуум-эксикаторы (см. рис. 1.12, *б).* В качестве водоотнимающих средств используют силикагель, оксид алюминия, безводный хлорид кальция, концентрированную серную кислоту, фосфорный ангидрид и др. Наиболее часто применяют оксид алюминия, безводный хлорид кальция и силикагель.
- Оксид алюминия очень энергично поглощает воду и может связать до 15 — 20 % воды от собственной массы. Он легко регенерируется в результате 6-часовой выдержки при 175 °С с последующим охлаждением в эксикаторе. Хлорид кальция несколько уступает оксиду алюминия и серной кислоте по способности связывать воду, *но* легко доступен, дешев, легко регенерируется прокаливанием и свободен от недостатков, присущих серной кислоте.
- Серная кислота, хорошо поглощая воду, одновременно поглощает и пары органических веществ. В результате их постепенного окисления она восстанавливается до сернистого ангидрида, который может реагировать с высушиваемым веществом. Другим недостатком применения серной кислоты является возможность ее расплескивания при переносе эксикатора. Чтобы кислота не расплескивалась, на дно эксикатора насыпают достаточно толстым слоем битое стекло. Для того, чтобы установить момент, когда серная кислота станет непригодной в качестве высушивающего средства, в ней растворяют (перед помещением в эксикатор) сульфат бария (из расчета 18 г $BaS0_4$ на 1 л конц. H_2S0_4). Выпадение осадка сульфата

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

- - процесс образования кристаллов из растворов или расплавов. Кристаллизацию используют для очистки твердых веществ от примесей. При очистке вещества кристаллизацией задача заключается в том, чтобы создать благоприятные условия для выделения данного вещества в кристаллическом состоянии из пересыщенного раствора и в то же время удержать в растворе сопутствующие примеси.
- Из двух методов получения пересыщенных растворов — испарением части растворителя и охлаждением растворов, насыщенных при нагревании, предпочитают пользоваться последним. При кристаллизации охлаждением используют такие растворители, в ко торых растворимость кристаллизуемого вещества резко изменяется с температурой. Существенной является также способность растворителя хорошо растворять примеси; чем больше разница в величинах растворимости основного продукта и примесей, тем легче осуществляется очистка. Загрязнения могут сильно влиять на скорость кристаллизации и на полноту выделения кристаллизуемого вещества из раствора. Иногда в присутствии значительного количества примесей кристаллизация может вообще не наступить, а если и удается добиться выделения кристаллов, то потери веще ства в маточном растворе оказываются слишком большими. Поэтому во многих случаях к очистке вещества кристаллизацией следует прибегать лишь после освобождения его от значительной части примесей другими способами, например перегонкой
- В качестве растворителя при кристаллизации наиболее часто применяют воду, этиловый спирт, метиловый спирт, бензин, бензол, петролейный эфир, этиловый эфир, уксусноэтиловый эфир, ледяную уксусную кислоту, хлороформ. Для труднорастворимых соединений используют также нитробензол, пиридин, фенол, анилин.

- Большое значение имеет правильный выбор растворителя. При выборе растворителя необходимо учитывать состав и строение растворяемого вещества. Так, вещества, содержащие гидроксильные группы, в большинстве случаев более или менее хорошо растворяются в воде. Увеличение длины углеводородной цепи, например в высших спиртах, резко уменьшает растворимость в воде, но увеличивает растворимость в спиртах и углеводородах.
- Окончательно выбрать растворитель можно лишь опытным путем. Для этого берут несколько пробирок, помещают в них небольшое количество вещества, прибавляют по 0,5— 1,0 мл разных растворителей и нагревают до полного растворения. Наиболее под ходящим будет тот растворитель, из которого по охлаждении выделяется небольшое количество хорошо образованных кристаллов. Если в одном из растворителей вещество растворяется очень хорошо, а в другом — плохо, то следует испытать их смесь. Часто применяют смесь спирта с водой, ацетона с водой, эфира с бензолом.
- Растворимость вещества в выбранном растворителе на холоде не должна быть слишком большой, так как это приводит к чрезмерно большим потерям вещества в маточном растворе. Кроме того, в этом случае пришлось бы работать с небольшими объемами жид кости, что привело бы к увеличению механических потерь (из-за размазывания по стенкам, неполноты стекания и т.п.). В случае малой растворимости работа осложняется необходимостью оперировать со слишком большими объемами растворов.
- Процесс кристаллизации осуществляют следующим образом. Подлежащее очистке вещество помещают в колбу, добавляют небольшое количество растворителя, нагревают до кипения и затем добавляют понемногу новые порции растворителя (доводя после этого раствор снова до кипения) до полного растворения вещества. Чтобы растворитель не испарялся, колбу соединяют с обратным холодильником и растворитель приливают через трубку холодильника. Нагревание обычно ведут на водяной бане, за исключением тех случаев, когда работают с высококипящими растворителями; при приливании горючих растворителей горелку отставляют

- Полученный концентрированный раствор необходимо профильтровать (для удаления нерастворимых примесей, волокон фильтровальной бумаги и других загрязнений). Фильтрование ведут с отсасыванием через достаточно большую воронку Бюхнера (см. рис. 1.7), вставленную в толстостенную коническую колбу для отсасывания — колбу Бунзена (см. рис. 1.5, *б).* Если вещество при охлаждении кристаллизуется очень легко, то в случае концентрированных растворов кристаллизация начинается в самой воронке, ее отверстия забиваются и фильтрование прекращается. Во избежание этого растворитель берут в избытке (небольшом), а воронку перед фильтрованием осторожно подогревают пламенем горелки.
- Чтобы кристаллизация не шла во время фильтрования, можно также пользоваться воронкой для горячего фильтрования с двойными стенками, между которыми — вода, подогреваемая горелкой. Внутрь этой воронки вставляется обычная стеклянная воронка с фильтром.
- При работе с легколетучими растворителями фильтрование с отсасыванием приводит к слишком большим потерям растворителя за счет испарения. Поэтому следует вести его через обычную коническую воронку со вставленным в нее складчатым фильтром из неплотной фильтровальной бумаги; для уменьшения испарения растворителя воронку накрывают часовым стеклом (выпуклой стороной вниз).

ОХЛАЖДЕНИЕ

- Для получения хорошо образованных кристаллов необходимо охлаждать раствор медленно, при полном покое. Часто при попадании горячего фильтруемого раствора в холодный приемник наблюдается быстрое выделение обычно плохо образованных кристаллов. В этом случае профильтрованный раствор необходимо снова нагреть до растворения кристаллов и оставить медленно охлаждаться. Во многих случаях кристаллизация наступает очень медленно. Для ускорения ее прибегают к трению стеклянной палочкой о стенки сосуда или к внесению «затравки» — кристаллика ранее полученного препарата того же вещества. Как только кристаллизация начнется, раствор оставляют стоять в покое.
- Для более полного выделения кристаллов из маточного раствора часто прибегают к его охлаждению при помощи охлаждающих смесей или же ставят сосуд с раствором в холодильный шкаф. Растворимость большинства веществ при низких температурах уменьшается, и поэтому охлаждением достигается большая полнота выделения кристаллизуемого вещества из раствора. Однако необходимо учитывать, что понижение температуры может уменьшить скорость роста кристаллов, что особенно заметно в случае вязких жидкостей.
- Для удобства извлечения образовавшихся кристаллов рекомендуется проводить кристаллизацию в конических колбах или в стаканах, но не в обычных плоскодонных колбах. При работе с летучими растворителями пользуются только коническими колбами, которые во избежание испарения растворителя накрывают часовым стеклом (выпуклой стороной вверх). Ни в коем случае нельзя колбу с горячим раствором плотно закрывать пробкой: при охлаждении в колбе создается разрежение (вследствие конденсации паров) и она может быть раздавлена атмосферным давлением

- Для удаления из раствора окрашенных и смолообразных примесей, затрудняющих кристаллизацию и загрязняющих получаемые кристаллы, применяют активированный уголь (крупнопористые сорта). Уголь, во избежание внезапного вскипания жидкости, следует вносить в несколько охлажденный раствор, когда все подлежащее кристаллизации вещество растворилось. После прибавления активированного угля раствор нагревают до кипения, кипятят несколько минут и затем фильтруют.
- Уголь прибавляют в количестве, необходимом для полного обесцвечивания раствора, избегая в то же время большого избытка. Для этого уголь вносят небольшими порциями, после внесения каждой из них раствор кипятят и затем дают ему отстояться, чтобы можно было установить, в достаточной ли мере удалены смолистые и окрашенные примеси. Так поступают до тех пор, пока не будет достигнут нужный эффект очистки.

- Полученные кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием с отсасыванием на воронке Бюхнера или в случае жидкостей, действующих на бумагу, на воронках с фильтровальными пластинками из пористого стекла. Размеры воронки должны соответствовать количеству отсасываемого вещества; применение воронок слишком больших размеров приводит к ненужным потерям вещества. Для отфильтровывания очень малых количеств кристаллов (порядка 0,1 г и менее) пользуются обычной маленькой стеклянной воронкой, в которую вставляют стеклянную палочку с расплюснутым концом.
- Стеклянная палочка должна быть тонкой и длинной, чтобы она свободно входила в трубку воронки и конец ее выдавался немного снизу . Воронку вставляют или в маленькую колбу для отсасывания, или в укрепленную в штативе пробирку для отсасывания.

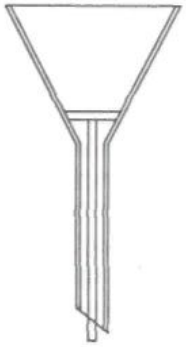

Рис. 5.17. Воронка для отфильтровывания небольшого количества вещества

- Фильтр, вкладываемый в воронку Бюхнера , должен быть несколько меньшего диаметра, чем воронка, но, полностью закрывая все отверстия дна воронки, не должен прилегать к ее стенкам. Перед фильтрованием фильтр необходимо смочить растворителем и затем включить насос. Кристаллы из сосуда, в котором проводилась кристаллизация, переносят на фильтр с помощью стеклянной палочки. Кристаллы, приставшие к стенкам сосуда, смывают небольшими порциями отфильтрованного маточного раствора. Для более полного удаления маточного раствора часто бывает полезным отжать кристаллы на фильтре (не прекращая отсасывания) при помощи шпателя, пестика или стеклянной пробки.
- После того, как маточный раствор отфильтрован, не следует просасывать воздух через кристаллы, так как растворитель при этом испаряется и содержащиеся в нем примеси остаются на кристаллах. Для удаления, маточного раствора, захваченного кристаллами, их необходимо промыть возможно малым количеством холодного растворителя. Для этого перекрывают отсасывание, смачивают осадок растворителем, дают немного постоять, чтобы осадок равномерно пропитался жидкостью, и отсасывают. Эту операцию повторяют еще один-два раза. Большинство органических веществ довольно хорошо растворяется даже в холодных растворителях; поэтому хорошее промывание осадка при минимальных потерях вещества требует от работающего известного навыка.

Таблица 5.1

Параметры охлаждающих смесей

Соль, масс. части на 100 частей снега или толченого льда	Температура смеси, °С
Хлорид натрия, 33	–21
Хлорид аммония, 13 и нитрат натрия, 37	–30
Хлорид кальция, 143	–55

- В маточных растворах и промывных жидкостях часто остается такое количество вещества, которым не следует пренебрегать, В таких случаях надо отогнать часть растворителя и снова довести раствор до кристаллизации. Полученные при этом кристаллы обычно бывают менее чистыми, чем первая порция, и их следует перекристаллизовать еще раз.
- При проведении экзотермических реакций часто в результате выделения значительных количеств тепла может произойти перегрев реакционной смеси, связанный или с потерей летучих соединений, или с разложением вещества. В таких случаях приходится применять меры для отвода избыточного тепла. Простейшим способом является периодическое погружение сосуда с реагирующей смесью в холодную воду.
- Перегрева можно избежать также, если вести реакцию в присутствии летучего растворителя. Выделяющееся в результате реакции тепло будет тратиться на испарение растворителя, пары которого, попадая в обратный холодильник, конденсируются, и ра створитель возвращается в реакционный сосуд.
- Некоторые реакции необходимо проводить при температуре ниже комнатной — около О "С. В этих случаях прибегают к охлаждению льдом или снегом. Следует заметить, что смесь воды со льдом оказывает более интенсивное охлаждающее действие, чем просто лед или снег, так как в случае смеси воды со льдом достигается лучший контакт со стенками сосуда. В случаях, когда присутствие воды не мешает реакции, целесообразно бросать лед непосредственно в реакционную смесь; таким приемом лучше всего обеспечивается поддержание низкой температуры.
- Если нужно охладить реакционную смесь до температур ниже О °С, то применяют охлаждающие смеси, образуемые некоторыми солями со снегом (льдом) (табл. 5.1).
- Еще более низкие температуры (до -78 °С) дает смесь твердой углекислоты с эфиром или ацетоном. При отсутствии льда низкие температуры в пределах до -15 °С могут быть получены при растворении в воде хлорида или нитрата аммония (25 частей соли на 100 частей воды).

- Для достижения очень низких температур применяют сжиженные газы. В настоящее время применяют жидкий азот. Жидкий воздух и жидкий кислород применять запрещено, так как они взаимодействуют с компонентами, образуя взрывоопасные смеси.
- Жидкий азот хранят и перевозят в сосудах Дьюара — двустенных сосудах, внутренние стенки которых покрыты тонким слоем серебра для защиты от потерь тепла излучением. Изготавливают сосуды Дьюара из стекла или металла.
- К металлическим сосудам Дьюара предъявляют очень высокие требования: они должны иметь хорошую теплоизоляцию, высокую механическую прочность, быть простыми в использовании, удобными для заполнения и опустошения.
- Наполнение стеклянных сосудов Дьюара сжиженными газами связано с опасностью взрыва. Во избежание несчастного случая необходимо пользоваться защитными очками. Недопустимо наливать сжиженный газ до горла сосуда. При заполнении сосуда наливают незначительное количество сжиженного газа, ждут, когда кипение жидкости на дне сосуда прекратится, и только после этого заполняют сосуд (примерно до половины).