

Неупокоева Е.В., Андреева А.В. Кристаллизация как один из методов очистки химических веществ // Академия педагогических идей «Новация». Серия: Студенческий научный вестник. – 2017. – № 05 (май). – АРТ 81-эл. – 0,3 п.л. - URL: <http://akademnova.ru/page/875550>

РУБРИКА: ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 54.061

Андреева Анастасия Викторовна

студентка 3 курса, Институт химических технологий
ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет
им. М.Ф.Решетнева»

г. Красноярск, Российская Федерация

e-mail: Anastasiya-an-96@mail.ru

Неупокоева Екатерина Владиславовна

студентка 3 курса, Институт химических технологий
ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет
им. М.Ф.Решетнева»

г. Красноярск, Российская Федерация

e-mail: katya-neupokoeva@mail.ru

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАК ОДИН ИЗ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ
ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Аннотация: В статье рассмотрен метод перекристаллизации из раствора в лабораторных условиях.

Ключевые слова: Кристаллизация, фильтрование, растворение,
насыщенный раствор.

Andreeva Anastasia Viktorovna

3rd year student, Faculty of Chemical Technology
VPO "Siberian State Aerospace University M. F. Reshetnev "
Krasnoyarsk, Russian Federation
e-mail: Anastasiya-an-96@mail.ru

Neupokoyeva Ekaterina Vladislavovna

3rd year student, Faculty of Chemical Technology
VPO "Siberian State Aerospace University M. F. Reshetnev "
Krasnoyarsk, Russian Federation
e-mail: katya-neupokoeva@mail.ru

CRYSTALLIZATION AS ONE OF THE METHODS OF CLEANING ORGANIC SUBSTANCES

Abstract: The method of recrystallization from a solution in laboratory conditions is considered in the article.

Keywords: Crystallization, filtration, dissolution, saturated solution

Кристаллизация – это процесс образования и роста кристаллов из раствора, расплава или газовой фазы. Кристаллизация и перекристаллизация вещества из раствора или расплава, а также кристаллизация из газовой фазы (сублимация, возгонка) широко

применяются в лабораторной практике и в промышленности как эффективные методы очистки твердых соединений от примесей. В процессе органического синтеза образующиеся неочищенные продукты могут выделяться в более или менее чистом виде при охлаждении реакционной смеси или после упаривания раствора, но требуют дальнейшей очистки, поэтому подвергаются перекристаллизации. Часто «сырой» продукт удаётся очистить только многократной перекристаллизацией, что приводит к большим потерям вещества. Поэтому желательна предварительная очистка вещества или использование другого метода очистки.

Перекристаллизации из раствора

Метод перекристаллизации из раствора основан на том, что растворимость твердых соединений в горячих растворителях намного выше, чем в холодных, а так же на различии в растворимости веществ в одном и том же растворителе. Перекристаллизация из раствора применяется в двух случаях:

- когда неочищенное вещество содержит хорошо растворимые примеси
- когда неочищенное вещество содержит нерастворимые примеси

Если растворимость примеси больше растворимости основного вещества, то после проведения перекристаллизации, основное вещество будет находиться в твердой фазе, а примесь – в маточном растворе. Когда растворимость примеси меньше растворимости основного вещества, то при нагревании из неочищенного продукта готовят насыщенный раствор в подходящем растворителе, отфильтровывают горячий раствор от нерастворимых примесей, а затем охлаждают фильтрат. В итоге выпадают кристаллы, содержание примесей в которых меньше, чем в исходном

веществе. Иногда неочищенное вещество содержит примеси, которые растворимы в данном растворителе в очень небольшой степени и поэтому частично выпадают в осадок вместе с основным веществом. Тогда достаточно чистое вещество удастся получить только путем многократной перекристаллизации (дробная кристаллизация).

Растворение – это физико-химический процесс взаимодействия газа, жидкости или твёрдого вещества с жидкостью (растворителем), в результате которого образуется раствор в виде прозрачной гомогенной жидкости. При этом под влиянием молекул жидкости происходит распределение растворяемого вещества по всему объёму растворителя. Этот процесс протекает до известного предела насыщения. Раствор, который находится в равновесии с растворяемым веществом и содержит максимально возможное количество этого вещества при данной температуре, называется насыщенным раствором. В насыщенном растворе при данной температуре содержится максимально возможное количество вещества. Концентрация насыщенного раствора служит мерой растворимости вещества при данных условиях. В ненасыщенном растворе содержится меньше вещества, а в пересыщенном – больше, чем в насыщенном. Пересыщенные растворы - это растворы, имеющие большую концентрацию растворенного вещества, чем насыщенный раствор при тех же условиях. Они могут быть получены медленным охлаждением насыщенных растворов. Пересыщенные растворы термодинамически неустойчивы. Введение в них кристалла растворенного вещества или перемешивание способствуют выпадению избытка вещества из раствора.

На скорость растворения влияет степень измельчения растворяемого вещества. С увеличением степени измельчения увеличивается поверхность контакта между жидкой и твёрдой фазами, что ускоряет процесс.

Выбор растворителя.

Успех кристаллизации во многом зависит от правильного выбора растворителя. Растворитель, используемый для кристаллизации, должен обладать следующими свойствами:

а) быть химически инертным по отношению к очищаемому веществу как при комнатной температуре, так и при температуре кипения раствора;

б) растворимость вещества в выбранном растворителе должна значительно увеличиваться при нагревании, а при охлаждении - уменьшаться;

в) хорошо растворять примеси даже при пониженной температуре, либо практически не растворять их при кипении;

г) растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов при промывании, либо при высушивании.

Для выбора растворителя пользуются справочными данными о растворимости очищаемого вещества или проводят подбор опытным путем. В пробирку помещают несколько крупинок вещества и добавляют 2-3 капли растворителя. Если вещество хорошо растворяется при комнатной температуре, то данный растворитель не подходит для очистки от растворимых примесей, но может быть использован для очистки от нерастворимых примесей. В случае, когда растворение при комнатной температуре идет плохо, пробирку осторожно нагревают до полного растворения пробы. Если после охлаждения выпадают кристаллы, то растворитель пригоден для перекристаллизации. Желательно, чтобы температура кипения растворителя была на 10–15 °С ниже температуры плавления вещества. В противном случае вещество может выделиться в виде масла (расплава). Вещество в итоге получается более грязным, чем до перекристаллизации. Это можно объяснить образованием двухфазной

системы с большой поверхностью соприкосновения, в результате вещество будет извлекать из раствора примесь, так как коэффициент распределения примеси между растворителем и расплавленным веществом обычно оказывается в пользу расплавленного вещества. Если перекристаллизованное вещество очень низкоплавкое и не удаётся подобрать соответствующий растворитель, то растворение нужно вести при более низкой температуре и выделять вещество сильным охлаждением раствора. Когда не удастся подобрать индивидуальный растворитель, кристаллизацию проводят из смеси растворителей. Для составления смеси, как правило, выбирают два растворителя: «хороший» (хорошо растворяющий вещество) и «плохой» (не растворяющий). Очищаемое вещество растворяют при нагревании в «хорошем» растворителе, а затем уменьшают его растворимость, добавляя к горячему раствору по каплям «плохой» растворитель до появления исчезающей мути. Растворители, используемые в смеси, должны хорошо смешиваться друг с другом. Обычно применяются следующие смеси растворителей: спирт–вода; спирт–бензол; спирт– ледяная уксусная кислота; ацетон–вода; эфир–ацетон–бензол; хлороформ– петролейный эфир и др. При выборе растворителя руководствуются эмпирическим правилом: «подобное растворяется в подобном» (углеводороды – в углеводородах, карбонильные соединения – в ацетоне и т.д.). Иными словами, для растворения веществ используются растворители с близкими или аналогичными химическими свойствами, Полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях (высокое значение ϵ), а неполярные – в неполярных (низкое значение ϵ). При выборе растворителя следует учитывать его температуру замерзания, возможность регенерации после перекристаллизации, токсичность и доступность. Наиболее употребляемые растворители – вода, спирты,

ацетон, диэтиловый эфир, диоксан, этилацетат, хлорсодержащие (хлороформ, четырёххлористый углерод, дихлорэтан, хлорбензол), сероуглерод. Часто в качестве растворителей применяют алифатические и ароматические углеводороды: петролейный эфир, бензин, циклогексан, бензол, толуол, ксилолы. Из других часто используемых растворителей необходимо отметить нитробензол, ацетонитрил, формамид и растворители, обладающие основными свойствами – пиридин и хинолин. Близкими по свойствам к диэтиловому эфиру являются тетрагидрофуран (ТГФ) и диоксан.

Все растворители характеризуются определёнными физическими константами (температурой кипения, интервалом перегонки, плотностью, показателем преломления). Очищенные растворители, не содержащие воду, называются абсолютными.

Стимулирование кристаллизации

Часто кристаллическое вещество не выделяется из раствора, даже при длительном охлаждении. Для ускорения процесса кристаллизации создают искусственные центры кристаллизации. При этом часто используют два приема:

1. Введение «затравки». Этот приём заключается в том, что в раствор вносят кристаллы того же вещества (затравку), т.е. искусственно создают центры кристаллизации. Если чистого вещества нет, можно смочить раствором стеклянную палочку и резко охладить её, поместив в пустую охлаждаемую снаружи пробирку. В тонкой плёнке жидкости на поверхности стеклянной палочки образуются кристаллы. Можно также оставить раствор на несколько дней при низкой температуре.

2. Трение стеклянной палочкой о стенки сосуда. Этот приём заключается в том, что берут неоплавленную стеклянную палочку, вносят

её в раствор и осторожно потирают о стенки сосуда. При этом образуется мелкая стеклянная пыль, отдельные пылинки могут оказаться подходящими центрами кристаллизации. Такими же центрами кристаллизации могут оказаться и пылинки, содержащиеся в воздухе. Кристаллизация всегда начинается от стенок и от поверхности к центру, на твёрдых поверхностях или на границе раздела фаз.

Техника эксперимента

Перекристаллизация из раствора включает следующие основные стадии:

- а) растворение вещества при нагревании;
- б) горячее фильтрование для отделения нерастворимых примесей; в) кристаллизация при охлаждении маточного раствора;
- г) фильтрование под вакуумом. Экспериментально перекристаллизацию осуществляют следующим образом: вещество помещают в колбу с обратным холодильником и добавляют к нему растворитель в заведомо недостаточном количестве для полного растворения вещества и нагревают до кипения. Если растворителем является вода, обратный холодильник не нужен.

Через обратный холодильник порциями осторожно добавляют такое количество растворителя, чтобы при кипячении все вещество полностью растворилось (т.е. готовится горячий насыщенный раствор). Нагревание ведут на водяной бане (в случае низкокипящего растворителя) или на других источниках нагрева (кроме открытого пламени). Очистку от окрашенных примесей осуществляют в присутствии адсорбентов. Раствор кипятят в течение нескольких минут с активированным углем в количестве 1-2% от количества перекристаллизуемого вещества до обесцвечивания. Перед внесением активированного угля раствор немного охлаждают, так как из

пор угля выделяется воздух, который может привести к сильному вспениванию раствора и выбросу жидкости. После добавления активированного угля смесь кипятят 5-10 мин с обратным холодильником, и горячий раствор быстро отфильтровывают на конической воронке или воронке для горячего фильтрования через складчатый фильтр в приёмник - это может быть колба или стакан. Горячий фильтрат охлаждают. При медленном охлаждении получают крупные кристаллы, при быстром – мелкие. И то и другое плохо, так как крупные кристаллы содержат в себе маточный раствор, а мелкие кристаллы адсорбируют на своей поверхности примеси из раствора. Лучше всего кристаллы среднего размера. Если кристаллы в данных условиях больше не выпадают, кристаллизация считается законченной. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают. В тех случаях, когда фильтрование нужно провести быстро и если в обычных условиях оно вызывает затруднения, пользуются фильтрованием под вакуумом. Сущность его заключается в том, что в приемнике создают уменьшенное давление, вследствие чего жидкость фильтруется под давлением атмосферного воздуха. Чем больше разность между атмосферным давлением и давлением в приемнике, тем быстрее идет фильтрование.

Список использованной литературы:

1. Лабораторная техника органической химии./Под ред. Кейла Б. – М.: Мир, 1966. – 752 с.
2. Практикум по органической химии./Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г.М.: Издательский центр «Академия»,2000 – 288 с.

3. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1980
Берлин А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии.
М.: Химия, 1968 – 372 с.
4. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. – М.: Дрофа, 2001. – 352 с.

Дата поступления в редакцию: 01.05.2017 г.

Опубликовано: 03.05.2017 г.

© Академия педагогических идей «Новация». Серия «Студенческий научный вестник», электронный журнал, 2017

© Неупокоева Е.В., Андреева А.В., 2017

Всероссийское СМИ

«Академия педагогических идей «НОВАЦИЯ»

Свидетельство о регистрации Эл №ФС 77-62011 от 05.06.2015 г.

(выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций)

Сайт: akademnova.ru

e-mail: akademnova@mail.ru