

Давление пара чистого вещества. Жидкость, помещенная в замкнутое эвакуированное пространство, испаряется до тех пор, пока давление ее пара не достигнет определенной величины, зависящей только от температуры. Пар, образующийся в этих условиях, называется насыщенным паром.

При данной температуре давление пара, находящегося над жидкостью, не зависит от абсолютного количества жидкости и пара в системе. Давление пара выражается обычно в миллиметрах высоты ртутного столба (мм/Hg), оказывающего такое же давление.

Давление пара жидкости возрастает с повышением температуры. На рис. 19 представлено несколько типичных кривых зависимости давления пара от температуры.

Когда давление пара становится равным внешнему давлению, оказываемому на поверхность жидкости, жидкость начинает кипеть, то есть жидкость испаряется в пузырьки пара, образующегося в самой жидкости. Как правило, при этих условиях температура жидкости больше не повышается. При усилении нагревания кипящей жидкости повышается скорость парообразования.

Температурой кипения жидкости называется температура, при которой давление пара жидкости равно внешнему давлению.

Внешнее давление на жидкости может быть оказываемо атмосферным воздухом, другими газами, паром и воздухом и т. д. Температура кипения при давлении в 760 мм ртутного столба (то есть при нормальном атмосферном давлении) называется нормальной температурой кипения.

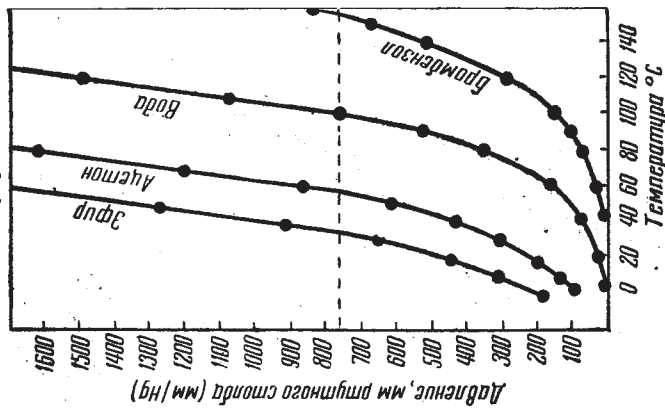


Рис. 19. Кривые зависимости давления пара от температуры

ПЕРЕГОНКА. ПРИНЦИПЫ ПЕРЕГОНКИ

Г Л А В А II

Одной из важнейших задач, которую приходится решать химику как при лабораторном, так и промышленном синтезе органического вещества, является получение конечного продукта реакции в наиболее чистом состоянии. Методы, ведущие к этой цели, зависят от агрегатного состояния получаемого вещества и потому могут быть весьма разнообразными. Наиболее значительное место принадлежит процессам перегонки, которые встречаются в большинстве химических производств и дают возможность получать чистые вещества наиболее легким и часто единственным путем. Знание принципов перегонки (как и принципов осаждения, кристаллизации и других процессов разделения) необходимо каждому химику, а химику-органику в особенности.

Цель перегонки — разделение на компоненты смеси летучих жидкостей, обладающих различной летучестью. Сама перегонка (иначе — дистилляция) представляет собой процесс, при котором вещества, входящие в состав смеси, путем нагревания последовательно переводятся в парообразное состояние и пары отводятся в холодильник, где они конденсируются в жидкость, поступающую затем в приемники. Очевидно, что при нагревании необходимо такое повышение температур смеси, чтобы упругости пара соответственных веществ сделались равными внешнему давлению, то есть наступило бы кипение смеси.

За ходом перегонки наблюдают по показаниям термометра, омываемого парами перегоняемых веществ. Определение температуры кипения каждого из перегоняющихся веществ служит основным способом идентификации вещества при его выделении и очистке перегонкой.

В редких случаях путем перегонки удаляют жидкости и от твердого остатка; в этом случае применяется также выпаривание.

Если давление над поверхностью жидкости понижается, например в результате откачки насосом, присоединенным к перегонной колбе с жидкостью, то понижается и температура ее кипения.

Поэтому при температуре кипения всегда указывается в скобках давление, при котором производилась перегонка; если это не сделано, то подразумевается, что давление равно 760 мм.

Перегонка чистого вещества. Наиболее простым случаем перегонки является перегонка чистого, не содержащего примесей вещества. Как эта перегонка, так и перегонка смесей веществ производится в лабораториях в простейшем случае из колбы Вюрца — круглодонной перегонной колбы, к шейке которой припаяна трубка для отвода паров кипящего вещества в холодильник. Температура кипения контролируется термометром, вставленным в шейку колбы таким образом, чтобы шарик ртути омывался парами перегоняющегося вещества. *Верхний край шкала ртути должен находиться на 0,5 см ниже нижнего края отверстия отводной трубки в шейке колбы* (рис. 20).

Перегонка чистого (индивидуального) вещества характеризуется тем, что во все время перегонки показания термометра остаются постоянными (вода — т. кип. 100°; этиловый спирт — т. кип. 78,3°; бензол — т. кип. 80,2°; анилин — т. кип. 184,4°). Следует подчеркнуть, что малоопытному работнику свойственно стремление к концу перегонки (когда в перегонной колбе остается мало вещества) усилить нагревание, тогда как, наоборот, следует даже несколько ослабить нагревание, чтобы избежать накаливания стенок колбы и перегрева паров. Приме-

нение чрезмерного нагревания при перегонке и усиление нагревания к концу перегонки часто приводят к тому, что даже чистое вещество перегоняется в интервале нескольких градусов. Отсюда следует, что не всякие показания термометра имеют значение для идентификации перегоняемого вещества:

показания термометра, омываемого веществом паром, не имеют значения для идентификации вещества по температуре его кипения.

Чтобы избежать перегрева паров при точных определениях температуры кипения, перегонную колбу нагревают не на сетке, а в зависимости от температуры кипения перегоняемого вещества, на водяной бане, на масляной бане или на бане с металлическим сплавом, погружая в них колбу на $\frac{2}{3}$ ее объема. Поместив в баню термометр, погружая ее до температуры, при которой вещество перегоняется с нормальной скоростью (температура бани не должна превышать температуру кипения перегоняемого вещества более чем на 20°). Нормальной скоростью перегонки из перегонной колбы или из колбы с дефлегматором считается такая, при которой конденсат стекает из холодильника со скоростью 30—40 капель в минуту.

При перегонке необходимо учитывать влияние внешнего давления на температуру кипения вещества: понижение давления вызывает понижение температуры кипения перегоняемого вещества. При обычных перегонках при атмосферном давлении изменения внешнего давления могут достигать 20 мм и барометр редко показывает 760 мм. В грубом приближении можно считать, что понижение атмосферного давления на 10 мм вызывает понижение температуры кипения по сравнению с т. кип. при 760 мм на 0,5°.

Перегонка вещества в присутствии практически нелетучих веществ. Несложными случаями перегонки являются такие, когда в жидкости, подвергаемой перегонке, растворено твердое, нелетучее вещество. Растворенное вещество понижает упругость пара растворителя (при небольших концентрациях растворенного вещества понижение упругости пара пропорционально молекулярной концентрации вещества). Поэтому, чтобы привести в кипение раствор нелетучего твердого вещества в летучей жидкости, необходимо нагревать раствор до более высокой температуры, чем чистую жидкость.

Так, если привести в кипение разбавленный раствор поваренной соли (поместив один термометр в жидкости, а другой в отходящих парах), то по мере отгонки воды и повышения концентрации соли будет повышаться и температура кипящего раствора. Когда концентрация соли достигнет 26%, раствор будет кипеть при постоянной температуре. Такой раствор поваренной соли является насыщенным. Он кипит при 110°

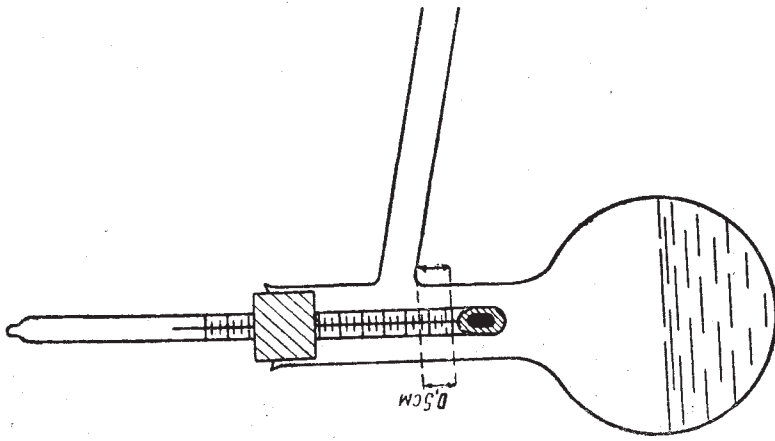


Рис. 20. Правильная установка термометра в перегонной колбе

и при дальнейшей отгонке растворителя выделяет твердую соль.

Необходимо отметить, что в то время как термометр, опущенный в кипящий насыщенный раствор поваренной соли, будет показывать 110°, другой термометр, омываемый отходящим водяным паром, укажет только 100° — точку кипения химически чистой воды. Если же этот термометр поместить в непосредственной близости к поверхности кипящего раствора, то он будет показывать 107—108° вследствие перегрева водяного пара. Перегрев этот, однако, теряется на некотором расстоянии от кипящей жидкости, и температура водяного пара, отходящего через отводную трубку перегонной колбы, оказывается равной 100°.

Если нелетучее твердое вещество нерастворимо в летучей жидкости, то эта жидкость кипит так, как она кипела бы в отсутствие нелетучего вещества.

Таким образом, как при перегонке чистого вещества, так и при перегонке чистого вещества, в котором растворено нелетучее твердое вещество или находится нелетучее и нерастворимое твердое вещество, температура отходящего пара во все время перегонки остается постоянной.

Перегрев жидкости. Кипение с толчками. Кипятильники. При нагревании жидкости, находящейся в перегонной колбе, на сетке при помощи горелки образуются пузырьки пара на нижней поверхности жидкости — в месте ее соприкосновения с нагретым стеклом — облегчается присутствием воздуха, растворенного в жидкости или удерживаемого в виде пленки на стекле, особенно в местах с грубой поверхностью. Если при этом образуются мельчайшие пузырьки воздуха (при атмосферном давлении), то они служат как бы зародышами для больших пузырьков пара. При температуре кипения жидкости (давление пара жидкости равно атмосферному) пар образуется в отношении большего количества, чем пузырьки воздуха. При нагревании жидкости общее давление пара и воздуха внутри пузырьков быстро перерастает атмосферное, сопротивляющие столбика жидкости преодолевается и пузырьки поднимаются на поверхность.

Если в жидкости находится источник маленьких пузырьков воздуха или каких-нибудь других зародышей парообразования, то кипение происходит спокойно и равномерно.

Наоборот, если воздух из жидкости удален, а стенки колбы очень гладки и чисты, то образование пузырьков пара происходит с большим трудом и жидкость может нагреваться значительно выше температуры ее кипения, а явление кипения не наступит. В таком случае говорят о перегреве жидкости. Когда же в такой перегретой жидкости пузырек все же образуется, то давление пара в нем, соответствующее температуре жидкости, namного

превышает сумму атмосферного давления и давления столба жидкости; пузырек быстро увеличивается в размерах из-за интенсивного испарения в него жидкости, и жидкость бурно вскипает, а температура жидкости несколько снижается. Это приводит к неравномерному кипению, к подбрасыванию и даже перебрасыванию жидкости из колбы в холодильник. В таком случае говорят, что жидкость «кипит с толчками». Внешними признаками, указывающими на перегрев жидкости, может служить шарик жидкости,двигающийся по спокойной поверхности от стенки к стенке колбы, и медленная перегонка жидкости без признаков явления кипения.

Существуют различные способы предотвращения или хотя бы ослабления толчков при кипении. Так, можно нагревать колбу в бане, заполненной подходящей жидкостью, температура которой не должна превышать температуру кипения перегоняемой жидкости более чем на 20°. Опасность перегрева в этом случае значительно уменьшается, пузырьки пара могут подниматься не только со дна колбы, но и образовываться во всех точках соприкосновения поверхности жидкости со стеклом.

Наиболее часто применяется следующий способ, предотвращающий бурное вскипание жидкости во время перегонки при атмосферном давлении: в жидкость вносят несколько кусочков пористой глиняной тарелки или пористого фарфора — «кипяильники». Они равномерно выделяют небольшое количество воздуха и обеспечивают равномерное кипение.

Следует помнить, что кипятыльники следует вносить только в холодную жидкость. Ни в коем случае нельзя бросать кипятыльники в жидкость, уже нагретую до температуры кипения: внезапное и обильное парообразование может вызвать разбрызгивание жидкости из колбы.

Если перегонка прерывалась, то прежде чем возобновить нагревание следует добавить в колбу 1—2 свежих кипятыльника, так как из старых кипятыльников воздух почти весь был удален нагреванием, и вследствие адсорбции жидкости при охлаждении они стали мало эффективными.

Существуют другие способы, обеспечивающие равномерное кипение. Например, вносят в жидкость кусочки пемзы, небольшой кусочек платиновой проволоки (используется хорошо известное свойство платины адсорбировать большое количество газов) или наполняют колбу стеклянной вагой на 4—5 мм выше уровня жидкости. Используются также длинными стеклянными капиллярами, запаянными на расстоянии 0,5 см от конца: этими концами капилляры погружают в жидкость; длинные концы должны выступать над жидкостью и входить в горло колбы. Воздух, заполняющий маленькую полость капилляра, дает при нагревании струю маленьких пузырьков.

Действие таких и всяких других кипятивильников основано на том, что прерращение нагретой жидкости в пар происходит тотчас же после введения в жидкость паровой фазы (любого инертного газа). Это явление можно сравнить с кристаллизацией, наступающей при внесении твердой фазы в переохлажденную жидкость, например в переохлажденную воду.

ПЕРЕГОНКА СМЕСИ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ. ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Ниже рассматривается перегонка смеси двух жидкостей, нерастворимых друг в друге и вследствие этого не смешивающихся между собой. В действительности не существует жидкостей, абсолютно нерастворимых одна в другой, и очень часто несмешивающимися называют жидкости, взаимная растворимость которых незначительна. Такие две практически не смешивающиеся жидкости при сливании их вместе образуют два слоя, которые располагаются один над другим в обратном соответствии с величиной удельного веса каждой из жидкостей. Предполагается также, что две нерастворимые одна в другой не смешивающиеся жидкости не влияют друг на друга и в химическом отношении.

Насыщенный пар таких несмешивающихся жидкостей следует закону Дальтона о парциальных давлениях; если при постоянной температуре смешать два или большее число газов или паров, не реагирующих друг с другом, то каждый из них в этой смеси будет обладать тем же давлением, какое он имел бы в чистом состоянии—«Общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений ее ингредиентов»:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n,$$

где P —общее давление, а p_1, p_2, \dots, p_n —парциальные давления компонентов смеси.

Таким образом, поскольку рассматриваемые жидкости являются несмешивающимися и не влияющими химически друг на друга, то общее давление пара над смесью будет равно сумме упругостей паров каждого из компонентов смеси при данной температуре.

Смесь двух несмешивающихся (нерастворимых друг в друге) жидкостей закипает при такой температуре, при которой сумма упругостей паров компонентов смеси становится равной атмосферному давлению.

Следовательно, температура кипения смеси двух несмешивающихся жидкостей лежит ниже точек кипения каждого из компонентов смеси.

Так как смесь двух несмешивающихся жидкостей образует два слоя, то процесс перегонки такой смеси может казаться излишним: достаточно было бы разделить эти два слоя в делительной воронке. Однако если одной из жидкостей является вода, а другой—летучая жидкость, смешанная с нелетучей примесью, от которой она должна быть освобождена, то перегонка такой смеси становится весьма важным процессом, широко используемым как в лаборатории, так и в промышленности. Перегонка смеси воды и несмешивающейся с нею жидкости—«перегонка с паром»—позволяет при атмосферном давлении отделить высококипящий компонент смеси при температуре, лежащей ниже 100° . При выделении веществ, разлагающихся при температуре кипения или вблизи нее, такая перегонка представляет большое удобство; она может также применяться для отделения от нелетучих или от нежелательных веществ (например, смол).

При перегонке смеси двух несмешивающихся жидкостей температура кипения смеси во время перегонки остается постоянной до тех пор, пока не перегонится одна из жидкостей; только тогда температура кипения повышается до уровня, отвечающего температуре кипения остающейся в колбе жидкости. Это объясняется тем, что *общее давление пара смеси двух несмешивающихся жидкостей не зависит от относительных количеств жидкостей, составляющих смесь*. Пар, образующийся при перегонке смеси, содержит все ее компоненты в соотношении по объему, пропорциональном относительному давлению каждой из жидкостей. Состав пара остается постоянным, пока имеются обе несмешивающиеся жидкости.

Состав пара можно легко вычислить. Допустим, что к смеси приложимы газовые законы, тогда число молекул каждого компонента в отходящем паре должно быть пропорционально его парциальному давлению, то есть давлению пара чистой жидкости при данной температуре (температура кипения смеси).

Если p_A и p_B —давления паров жидкостей А и В при температуре кипения смеси, то общее давление P равно:

$$P = p_A + p_B, \quad (1)$$

а состав пара выражается отношением:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B}, \quad (2)$$

где n_A и n_B —количества веществ в молях, содержащиеся в данном объеме пара. Но $n_A = \frac{w_A}{M_A}$ и $n_B = \frac{w_B}{M_B}$, где w вес вещества в данном объеме пара, а M —молекулярный вес вещества.

Тогда:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{M_A \cdot n_A}{M_B \cdot n_B} = \frac{M_A \cdot p_A}{M_B \cdot p_B} \quad (3)$$

Относительные веса двух компонентов в паровой фазе равны относительным весам их в дистиллате, то есть весовые количества каждой из жидкостей, собираемых в приемник, прямо пропорциональны парциальным давлениям паров этих веществ и их молекулярным весам.

Уравнение 3 наглядно показывает большое значение перегонки с паром, так как чем меньше произведение $M_A \cdot p_A$, тем больше значение p_B . Вода имеет малый молекулярный вес и сравнительно невысокое давление пара, вследствие чего значение $M_A p_A$ низко.

В промышленном производстве это обуславливает возможность экономически выгодного выделения веществ, обладающих высоким молекулярным весом и малой упругостью пара. При обычных способах перегонки, даже при пониженном давлении, такие вещества часто невозможно выделить из-за наступающего при этом разложения.

В табл. 5 приведены молекулярные веса и температуры кипения подобных веществ—гераниола, анетола и эвгенола, упругости их паров при 100° и процентное содержание их в дистиллате при перегонке с водяным паром.

Таблица 5

Примеры веществ, перегоняемых с паром

Название вещества	Молекулярный вес M_B	Т. кип. (°C)	p_B при 100° (мм/мм рт.ст.)	Процентное содержание в дистиллате
Гераниол	154	230	5	5,6
Анетол	148	235	8	7,1
Эвгенол	164	250	2	1,7

В качестве примера рассмотрим перегонку с паром бромбензола, кипящего при нормальных условиях при 156,2°. Давления паров воды и бромбензола при различных температурах приводятся в табл. 6.

Нанеся эти значения на соответственные кривые (рис. 21), найдем, что общее давление пара смеси бромбензол + вода делается равным 760 мм, то есть атмосферному давлению ~ при 95,5°; это и есть температура кипения смеси.

При 95,5° $p_A = 646$ мм и $p_B = 120$ мм; молекулярный вес воды $M_A = 18$, молекулярный вес бромбензола $M_B = 157$. Подставляя

Таблица 6

Давление паров смеси воды и бромбензола

Температура, °C	Давление пара (мм/мм рт.ст.)		
	воды (p_A)	бромбензола (p_B)	смеси $P = p_A + p_B$
30	32	6	38
40	55	10	65
50	92	17	109
60	149	28	177
70	233	44	277
80	355	66	421
90	526	98	624
95	634	118	752
100	760	141	901

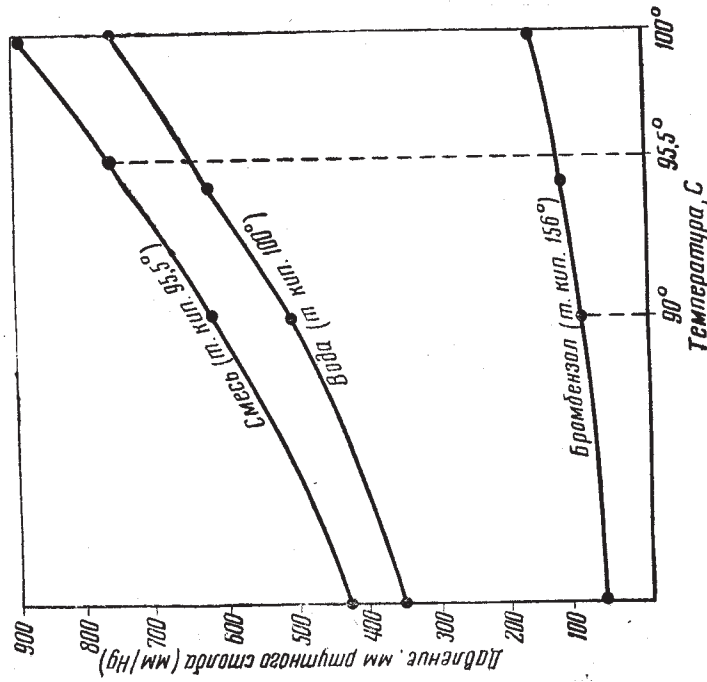


Рис. 21. Давление пара смеси бромбензола и воды

эти значения в уравнение (3) находим:

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{646 \times 18}{120 \times 157} = \frac{6,2}{10},$$

то есть на каждые 6,2 г воды в приемник поступает 10 г бромбензола, и таким образом дистиллат содержит 61% бромбензола по весу, хотя давление пара бромбензола при температуре кипения смеси равно лишь $\frac{646}{120}$ давления пара воды.

Для смеси анилина (т. кип. 184,4°) и воды из табл. 7 находим, что смесь их кипит при 98,5° ($p_A = 720$ мм)

Таблица 7

Давление паров смеси анилин—вода

Температура, °С	Давление паров (мм/Hg)		с смеси $P = p_A + p_B$
	воды p_A	анилина p_B	
98	707	42	749
98,5	720	43	763
99	733	44	777

($p_B = 43$ мм; $M_B = 93$) и дистиллат должен содержать 23 весовых % анилина и 77 воды, то есть для перегонки 1 кг анилина с паром необходимы 3,35 кг водяного пара.

Экспериментальные данные показывают, что при перегонке с паром переходит несколько меньше количество анилина, так как анилин заметно растворим в воде, и вследствие этого давление его пара несколько понижено.

Наконец, для смеси бензола (т. кип. 80,2°) и воды находим из таблиц, что температура кипения смеси 69,25° ($p_A = 225$ мм; $p_B = 535$ мм; $M_B = 78$), и в дистиллате, получаемом при перегонке бензола с паром, содержится 10,3 весовых части бензола на одну часть воды, то есть дистиллат содержит 91% бензола по весу.

Все приведенные данные показывают, что перегонка в целях идентификации вещества по его температуре кипения может изменяться лишь к веществам, не содержащим воды, то есть веществам теми или иными осушителями. В обычных условиях органического синтеза получают вещества в результате реакций в водных растворах или в результате реакций с выделением воды или, наконец, полученные вещества подвергаются промыванию водными растворами или водой. В таких случаях имеется насыщенный раствор воды в полученном веществе даже в том случае, когда вода и вещество являются практически не

смешивающимися жидкостями и при сливании образуют два слоя (например, 100 г воды растворяют 3,6 г анилина; 100 г анилина растворяют 5 г воды).

Если подвергнуть перегонке вещество, не удалив из него воду, то вначале оно будет перегоняться с водяным паром при температуре кипения, лежащей ниже истинной, вследствие чего часть вещества будет отброшена и чистого вещества будет выделено меньше, чем было получено в действительности.

Поэтому прежде чем перегонять полученное вещество, необходимо тщательно высушить его. О высушивании жидких органических соединений см. стр. 34.

Перегонка смесей жидкостей, смешивающихся во всех отношениях

Более сложным случаем перегонки является перегонка смесей жидкостей, смешивающихся друг с другом во всех отношениях.

Полная растворимость компонентов жидкой смеси друг в друге вызывает понижение упругости паров каждой из жидкостей. Общее давление пара такой смеси, точка ее кипения не постоянны и находятся в зависимости от состава жидкой смеси.

Теория перегонки основывается на законах, установленных Д. П. Коноваловым* в 1884 г. в результате детального изучения изменения упругости пара растворов жидкостей в зависимости от их состава:

Растворы, кривая упругости пара которых не имеет ни максимума, ни минимума, не образуют нераздельно кипящих смесей.

Растворы, кривая упругости пара которых имеет максимум, образуют нераздельно кипящую смесь.

Растворы, кривая упругости пара которых имеет минимум, образуют также нераздельно кипящую смесь.

На основании этих законов, вполне определяющих направление, по которому изменится состав дистиллата при перегонке, различают следующие три класса смесей:

1. *Смеси, выделяющие пары, в которых содержание легкого летучего компонента (то есть кипящего при более низкой температуре) всегда больше, чем в исходной смеси.*

Конечным результатом повторной перегонки является полное разделение жидкостей. Состав жидкости в колбе при перегонке будет все больше и больше приближаться к составу вышекипящей жидкости.

* Д. П. Коновалов. Об упругости пара растворов, изд. 3-е АН СССР, Л., 1928; ЖРФХО, 16, 11 (1884).

2. Смеси, которые при одном определенном составе обладают наименьшей точкой кипения. При этом составе смеси содержание легколетучего компонента в паровой и жидкой фазах одинаково.

При перегонке растворов произвольного состава температура кипения повышается и остается жидкостью, все более и более удаленная по своему составу от раствора, соответствующего максимуму упругости пара (то есть обладающего наименьшей температурой кипения). Следовательно, дистиллят по своему составу приближается к этому нераздельно кипящему раствору.

Подвергая повторной перегонке остаток, получают, наконец, одну из жидкостей в чистом виде. Какая из двух жидкостей будет получена в чистом виде—зависит от состава первоначально взятого раствора.

3. Смеси, которые при одном определенном составе обладают наивысшей точкой кипения. При этом составе смеси содержание легколетучего компонента в паровой и жидкой фазах одинаково.

При перегонке эта смесь будет оставаться в остатке, дистиллят же будет приближаться к составу одной из жидкостей. При повторной перегонке дистиллата один из компонентов будет выделен в чистом виде, а в кубе останется нераздельно кипящий раствор.

Закономерности испарения смеси жидких веществ, смешивающихся друг с другом во всех отношениях, имеют важное значение как для лабораторной, так и заводской практики. На таком испарении основываются «дробная» или «фракционированная» перегонка, целью которой является выделение в чистом виде компонентов гомогенной смеси двух или большего числа жидких веществ, обладающих различными температурами кипения. Это достигается путем систематического последовательного испарения и систематического конденсирования получающегося пара. Такая перегонка применяется к первому классу указанных выше смесей.

1. Дробная перегонка смеси двух жидкостей, смешивающихся во всех отношениях и не образующих нераздельно кипящих смесей.

Для простоты изложения будет рассматриваться перегонка смесей, состоящих лишь из двух жидкостей (бинарные смеси).

Для теоретических расчетов дробной перегонки смеси двух жидкостей необходимо знать отношения между температурами кипения или давлениями паров смеси жидкостей и их составом. Если кривые, выражающие эти отношения, известны, то можно уже заранее сказать легко или трудно будет произвести разделение и возможно ли вообще осуществить его.

В дальнейшем изложении будут рассматривать сначала идеальные растворы двух жидкостей, которые обладают следующими свойствами:

1) при смешении компонентов не происходит поглощения или выделения тепла, 2) не изменяется объем, 3) давление пара каждого компонента над смесью равно давлению пара чистого вещества при данной температуре, умноженному на его молярную долю в растворе*.

Последнее из указанных свойств является выражением закона Рауля, найденного эмпирически и устанавливающего, что давление пара любого вещества при постоянной температуре понижается, если в нем растворить другое вещество: «Относительное** понижение давления паров данного вещества численно равно молярной доле второго вещества в смеси». Таким образом, *давление пара вещества пропорционально количеству вещества в молях, находящемуся в единице объема раствора* (формулировка для смеси жидкость—жидкость):

$$p_A = Kx_A, \quad (4)$$

где p_A —давление пара вещества A и x_A его молярная доля в растворе.

Если $x_A = 1$, то есть речь идет о чистом веществе A , то $p_A = K = p_A^0$, то есть давлению пара чистого вещества при данной температуре. Подставив это значение K в уравнение (4), получаем:

$$p_A = p_A^0 x_A \quad (5)$$

аналогично, при $x_B = 1$ получаем $p_B = K = p_B^0$ и далее $p_B = p_B^0 x_B$ (5), то есть давление пара каждого из компонентов раствора при данной температуре равно давлению пара чистого вещества, умноженному на его молярную долю в растворе.

Уравнение (5) также будем называть законом Рауля и растворы, точно следующие этому закону, будем называть «идеальными растворами», «идеальными смесями». К идеальным смесям очень близки, например, смеси н.-гексан + н.-октан, бензол + толуол, бензол + хлорбензол, бензол + этиленхлорид.

Рассмотрим смесь двух летучих жидкостей, образующих идеальный раствор, в котором молярные доли компонентов A и B составляют x_A и, соответственно, x_B при $x_A + x_B = 1$. Пользуясь законом Рауля, мы получим для парциальных упругостей паров двух летучих компонентов A и B идеальной смеси следующие

* Молярной долей или молекулярной концентрацией называется отношение числа молекул или грамммолекул вещества к общему числу молекул или грамммолекул веществ, находящихся в смеси.

** Отношение понижения давления пара каждой из жидкостей к давлению паров чистых жидкостей называются «относительными» понижениями давлений (см. А. В. Раковский. Курс физической химии. ГОНТИ М., 1939, стр. 239).

выражения:

$$p_A = p_A^0 x_A \quad \text{и} \quad p_B = p_B^0 x_B \quad (6)$$

Тогда общее давление пара над смесью равно

$$P = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B \quad (7)$$

Давления паров каждого из компонентов смеси пропорциональны молярным долям их в паровой фазе и потому состав этой фазы может быть выражен следующим уравнением:

$$x_A^a = \frac{p_A}{p_A + p_B} \quad \text{и} \quad x_B^a = \frac{p_B}{p_A + p_B} \quad (8)$$

Относительная концентрация каждого из компонентов, например компонента Б, в паровой и жидкой фазах будет:

$$\frac{x_B^a}{x_B} = \frac{p_B}{p_A + p_B} \cdot \frac{p_B^0}{p_B} = \frac{p_B^0}{p_A^0 x_A + p_B^0 x_B} = \frac{1}{\frac{p_A^0}{p_B^0} x_A + x_B} \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует:

- если $p_A^0 = p_B^0$, то $x_B^a = 1$, так как в жидкой фазе $x_A + x_B = 1$;
- если $p_B^0 > p_A^0$, то концентрация Б в паровой фазе будет больше; если же $p_B^0 < p_A^0$, то концентрация Б в паровой фазе будет меньше.

Поясним это примером. Допустим, что при данной температуре два компонента жидкой смеси — А и Б — имеют в чистом состоянии давление пара 60 и соответственно 100 мм ртутного столба; молярная доля вещества А = 0,25, а вещества Б = 0,75. Тогда парциальное давление пара каждого из компонентов смеси будет:

$$p_A = 0,25 \times 60 = 15 \text{ мм/гг} \quad \text{и} \quad p_B = 0,75 \times 100 = 75 \text{ мм/гг}$$

Общее давление пара над смесью будет равно:

$$P = p_A + p_B = 90 \text{ мм/гг}$$

Известно, что при одной и той же температуре равные количества молекул разных веществ в газообразном состоянии занимают одинаковые объемы и оказывают одинаковое давление. Известно также, что при постоянной температуре давление газа прямо пропорционально его концентрации. Поэтому, если из общего давления пара в 90 мм/гг при данной температуре на долю вещества А приходится давление в 15 мм/гг, а на долю вещества Б приходится давление в 75 мм/гг, то это означает, что в паровой фазе молярная доля вещества А составляет:

$$x_A^a = \frac{15}{90} = 0,167,$$

а молярная доля вещества Б составляет:

$$x_B^a = \frac{75}{90} = 0,833.$$

Следовательно, раствор, содержащий 0,25 и 0,75 молярных долей летучих жидкостей А и Б находится в равновесии с паром, содержащим 0,167 молярных долей (16,7 молекулярных процентов) вещества А и 0,833 молярных долей (83,3 молекулярных процента) вещества Б. Компонент Б, обладающий более высоким давлением пара, содержится в паровой фазе в более высокой концентрации, чем в жидкой фазе.

Отсюда следует, что мы можем найти молярную долю в парах каждого из компонентов нашей жидкой смеси, если вычислим отношение парциального давления пара компонента к общему давлению паров компонентов над смесью при данной температуре.

Относительные концентрации компонентов А и Б в паровой фазе, находящейся в равновесии с жидкой фазой при данной температуре, можно найти сразу из отношения уравнений (8):

$$\frac{x_A^a}{x_B^a} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \cdot \frac{x_A}{x_B} \quad (10)$$

Таким образом, пользуясь уравнением (10), можно найти отношение молярной доли вещества А к молярной доле вещества Б в парах, то есть какое число молекул вещества А приходится на одну молекулу вещества Б в паровой фазе (и получаем из нее конденсат). Для этого надо умножить число, выражающее отношение упругости пара чистого вещества А к упругости пара чистого вещества Б при данной температуре $\left(\frac{p_A^0}{p_B^0}\right)$, на число, выражающее отношение молярных долей веществ А и Б в исходной смеси $\left(\frac{x_A}{x_B}\right)$.

Если вычислить состав пара различных смесей двух компонентов и вычертить график «состав — давление пара», то он будет иметь общий вид, показанный на рис. 22. Ось абсцисс, на которой откладываются молярные доли компонентов смеси, ограничена отрезком O, O' , равным 1, и дает состав и жидкой и паровой фазы. Точка O отвечает первому чистому компоненту, то есть $x_B = 0$, $x_A = 1$; точка O' отвечает второму чистому компоненту $x_B = 1$, $x_A = 0$. Каждая точка на OO' абсциссы отвечает определенному составу смеси, и, наоборот, каждому бинарному раствору отвечает только одна точка на OO' .

Значения какого-либо другого свойства смеси (давление паров компонентов смесей или температуры кипения смесей) откладываются на оси ординат. В рассматриваемом случае ордината дает общее давление пара каждой из смесей.

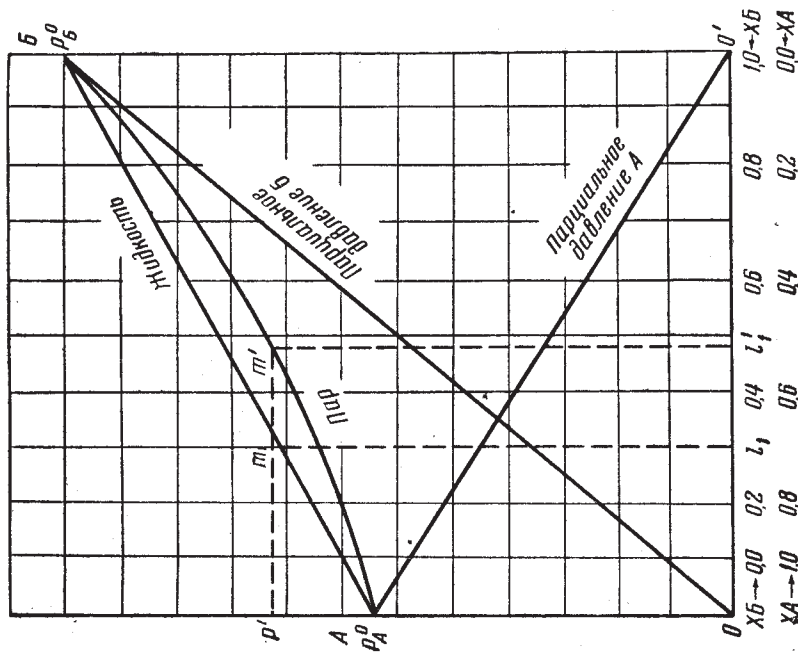


Рис. 22. Кривая «состав—давление пара» для смеси веществ А и Б

На рис. 22 точка А отвечает давлению пара чистого компонента А; точка В отвечает давлению пара чистого компонента Б. По уравнениям (6) кривые парциальных давлений паров компонентов в смеси являются прямыми линиями: линия АО' показывает изменение парциального давления паров первой жидкости в смесях в зависимости от их состава; линия БО показывает аналогичные изменения для второй из жидкостей.

Кривая, обозначенная «пар», дает состав пара, находящегося в равновесии с раствором, давление пара которого отвечает соответствующей точке ординаты.

Тогда жидкость состава l_1 , давление пара которой p_1 , обозначенное точкой m , находится в равновесии с паром состава l' . Так как рассматриваемая смесь представляет собой идеальный раствор двух жидкостей, то давления паров аддитивны и кривая «давление пара жидкости—состав» А m Б в этом случае представляется прямой линией. Состав пара, находящегося в равновесии с различными смесями, дается кривой А m' Б, лежащей ниже линии «давление пара жидкости—состав». Рис. 22 ясно показывает, что пара, находящийся в равновесии с идеальным раствором, богаче более легучим (то есть более низкокипящим) компонентом, чем сам раствор; отсюда следует, что компоненты такой смеси можно разделить дробной перегонкой.

Рассмотрим сначала разделение смеси бензола и толуола путем испарения ее при постоянной температуре.

Состав исходной смеси: $\left\{ \begin{array}{l} \text{молярная доля бензола в смеси } x_6 = 0,512, \text{ то} \\ \text{есть } 51,2 \text{ молекулярных \% (47,1\% весовых);} \\ \text{молярная доля толуола в смеси } x_7 = 0,488, \\ \text{то есть } 48,8 \text{ молекулярных \% (52,9\% ве-} \\ \text{совых).} \end{array} \right.$

Смесь нагревается при 70° . При этой температуре давление пара чистого бензола $p_6^0 = 554,2$ мм/Гг; давление пара чистого толуола $p_7^0 = 204,2$ мм/Гг.

Парциальные давления паров бензола и толуола вычисляются по уравнению 6:

$$p_6 = p_6^0 \cdot x_6 = 554,2 \times 0,512 = 283,75 \text{ мм/Гг}$$

$$p_7 = p_7^0 \cdot x_7 = 204,2 \times 0,488 = 99,65 \text{ мм/Гг}$$

Общее давление паров бензола и толуола над смесью при 70° вычисляемое по уравнению 7, будет:

$$P = p_6^0 \cdot x_6 + p_7^0 \cdot x_7 = 0,512 \cdot 554,2 + 0,488 \cdot 204,2 = 383,4 \text{ мм/Гг}$$

(P , наблюдаемое в опыте, = $374,6$ мм/Гг).

Отберем этот пар*, находящийся в равновесии с жидкой смесью, охладим его и получим таким путем первый конденсат (погон, дистиллат). Пользуясь уравнением 8, вычислим состав пара и полученного из него первого конденсата:

$$x_6^z = \frac{283,75}{383,4} = 0,74; \quad x_7^z = \frac{99,65}{383,4} = 0,26$$

Таким образом, в первом конденсате молярная доля бензола составляет $0,74$ (то есть 74 молекулярных %), а молярная доля толуола $0,26$ (то есть 26 молекулярных %).

* Чтобы состав смеси не изменялся при испытании, количество пара должно быть мало по сравнению с массой жидкой смеси.

По уравнению 10 находим:

$$\frac{x_1^0}{x_2^0} = \frac{0,512 \cdot 554,2}{0,488 \cdot 204,2} = 2,85,$$

то есть в первом конденсате содержится 2,85 молекул бензола на одну молекулу толуола.

Таким образом, чтобы найти сколько молекул бензола приходится на одну молекулу толуола в полученном конденсате, надо перемножить два числа: число, выражающее отношение молярной доли бензола к молекулярной доле толуола в исходной смеси, и число, выражающее отношение упругости пара чистого бензола к упругости пара чистого толуола при температуре перегонки.

Для рассматриваемой системы бензол-толуол указанное отношение упругостей паров чистых бензола и толуола при 70° равно 2,7 ($\frac{554,2}{204,2} = 2,7$).

Если полученный нами первый конденсат подвергнуть испарению при той же температуре (70°), то получится второй конденсат, в состав которого будет входить:

$$\frac{0,74}{0,26} \cdot 2,7 = 7,68$$

молекул бензола на одну молекулу толуола и, следовательно, молярная доля бензола в нем составит 0,884 (то есть 88,4 молекулярных %), а молярная доля толуола 0,116 (то есть 11,6 молекулярных %).

Если затем произвести испарение полученного второго отгона при той же температуре (70°), то получится третий конденсат, в состав которого будет входить:

$$\frac{0,884}{0,116} \cdot 2,7 = 20,57$$

молекул бензола на одну молекулу толуола и, следовательно, молярная доля в нем бензола составит 0,953 (то есть 95,3 молекулярных %), а молярная доля толуола 0,047 (то есть 4,7 молекулярных %).

Все приведенное выше показывает, что при испарении идеальных смесей летучих жидкостей молярная доля (молекулярная концентрация) каждого из компонентов в получаемом конденсате прямо пропорциональна молярной доле этого компонента в исходной смеси и упругости пара этого компонента в чистом состоянии.

Приведенные выше расчеты показывают важность повторной перегонки для разделения смеси веществ.

Следует отметить, что мы не обсуждали вопрос о составе жидкой фазы, остающейся после отделения незначительной части пара, и для упрощения вычислений считали его в каждом случае неизменяющимся.

Разделение смеси двух летучих жидкостей путем фракционированной перегонки. Разделение смеси веществ перегонкой

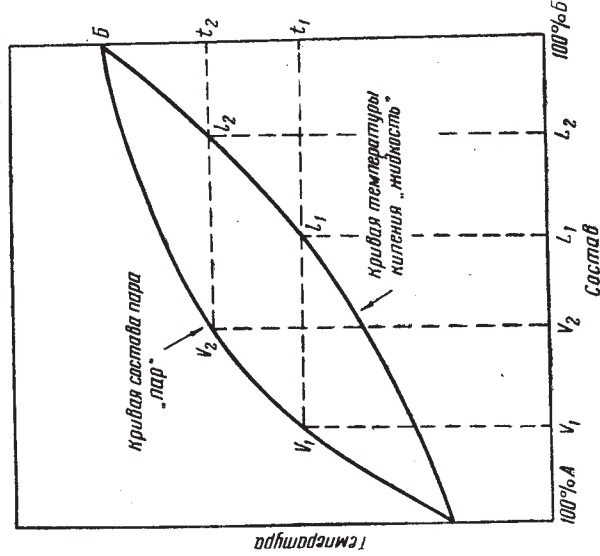


Рис. 23. Кривая «Температура кипения—состав»

производят обычно не при постоянной температуре, а при постоянном давлении—атмосферном, искусственно пониженном или искусственно повышенном*.

Поэтому для изучения фракционированной перегонки строят кривую «температура кипения—состав» (рис. 23), откладывая по оси ординат температуры кипения, а по оси абсцисс—состав смеси при постоянном давлении (например, атмосферном). Этой кривой выражается изменение температуры кипения в зависимости от состава смеси. На рис. 24, приводимом для сравнения, кривой «давление пара в зависимости от состава» выражается изменение давления пара в зависимости от состава смеси при постоянной температуре.

* При очистке керосина под давлением испаряют жидкость, держат пар в соприкосновении с жидкостью, а затем отводят накопившийся пар и конденсируют его—это так называемая перегонка в равновесии.

Обе кривые (рис. 23 и 24) подобны по виду, но являются обратными одна по отношению к другой.

На диаграмме «температура кипения—состав» приведены две кривые: одна представляет состав жидкости, а другая состав пара, с которым жидкость находится в равновесии в точке кипения.

Паровая фаза относительно богаче компонентом, прибавление которого к смеси понижает точку кипения, то есть более низко-

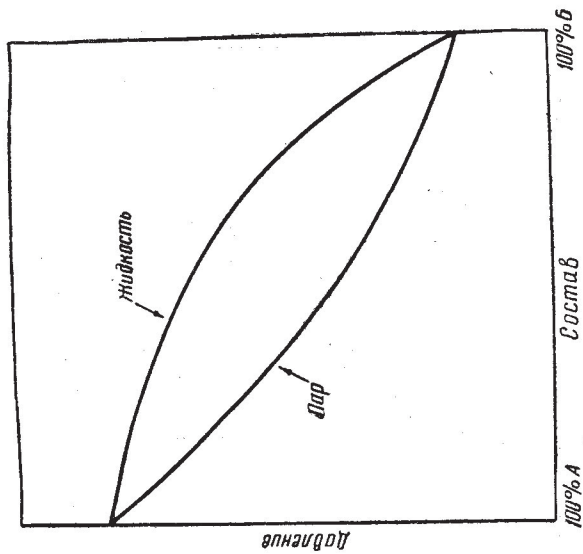


Рис. 24. Кривая «давление пара—состав»

кипящим компонентом, и, наоборот, жидкая фаза богаче компонентом, который повышает температуру кипения смеси.

При перегонке идеальных смесей и близких к ним температура кипения смеси по мере перегонки равномерно повышается. Кривая «температура кипения—состав» для такой системы приведена на рис. 23 (соответствующая кривая «давление пара—состав» на рис. 24 приведена только для сравнения).

Рассмотрим поведение идеальной смеси двух жидкостей при перегонке при постоянном давлении. При нагревании смеси (раствора) состава L_1 давление пара возрастает, пока не достигнет точки t_1 , где оно равно атмосферному, и при температуре t_1 смесь закипает и начинается перегонка.

Состав пара, перегоняющегося вначале, будет v_1 ; он богаче низкокипящим компонентом А, чем сам исходный раствор состава L_1 . По мере перегонки остаток обогащается компонентом Б с более высокой температурой кипения, точка кипения повышается, например, до t_2 и состав остатка жидкой фазы изменится постепенно до L_2 , а пара от v_1 до v_2 .

Следовательно, из раствора с начальной концентрацией L_1 получают дистиллят, состав которого выражается примерно $\frac{v_1+v_2}{2}$, и остаток состава L_2 .

Разумеется, что чем круче наклон кривой температуры кипения, тем больше разница в составе жидкости и пара, то есть чем больше вещества, находящиеся в смеси, различаются по температуре кипения, тем легче их разделить перегонкой.

Таким образом, перегонка дает возможность частичного разделения А и Б и, очевидно, что при повторной перегонке можно достичь практически полного их разделения.

С этой целью каждую фракцию, собранную в подходящем температурном интервале, перегоняют снова в той же последовательности, в какой они отбирались при предыдущей перегонке; с каждой перегонкой достигается все более полное разделение компонентов.

Разделение смесей при помощи повторной перегонки обозначают термином ректификация.

Фракционированная перегонка с дефлегматорами. Опыт показывает, что при перегонке смеси бензола и толуола в момент закипания смеси получается погон более богатый бензолом, чем вычисляемый теоретически. Это обусловлено тем, что не все количество образующегося пара достигает отводной трубки перегонной колбы. Пар теряет теплогу от лучеиспускания и охлаждается от соприкосновения со стенками колбы. Вследствие этого часть пара конденсируется уже в самой перегонной колбе и не достигает отверстия отводной трубки. В непосредственной близости от кипящей жидкости пар обладает почти такой же температурой, как и кипящая смесь; на некоторой высоте над кипящей смесью термометр будет показывать более низкую температуру. Частичную конденсацию пара легко наблюдать на поверхности термометра, с которого время от времени стекают капли, падающие в кипящую жидкость.

Эти капли конденсата обладают более низкой температурой кипения, чем кипящая смесь, но равной температуры пара, омывающего термометр; состав этого конденсата аналогичен составу пара, омывающего термометр, он более богат летучим компонентом смеси, а пар, конденсирующийся в нижних частях колбы, более богат высекивающим компонентом, чем пар, направляющийся вверх от самой кипящей смеси.

Такая частичная конденсация (дефлегмация)* используется для лучшего и быстрого разделения смесей перегонкой. Дефлегмация дает тем лучшие результаты, чем медленнее перегонка и чем выше шейка перегонной колбы, то есть чем больше частичный возврат в колбу образующегося в ней пара в виде конденсата. Наилучшие результаты получаются, когда при перегонке

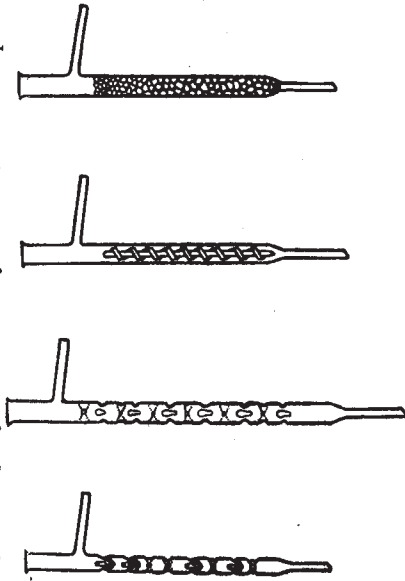


Рис. 25. Дефлегматоры

комбинируются вместе ректификация и дефлегмация, что достигается применением дефлегматоров различных систем, изображенных на рис. 25.

Дефлегматор или колонку при помощи просверленной пробки укрепляют в круглодонной колбе, не имеющей отводной трубки, и с отводной трубкой дефлегматора соединяют холодильник.

Применение дефлегматоров или фракционировочных колонок позволяет уменьшить число перегонок, необходимых для достижения полного разделения двух жидкостей. Дефлегматоры и фракционировочные колонки сконструированы так, чтобы обеспечить непрерывный ряд частичных конденсаций пара и частичного испарения конденсата. Одна перегонка с дефлегматором действительно заменяет серию последовательных перегонок из обычной перегонной колбы. Эффект, который дает частичная конденсация, виден из рисунка. Если температура пара понижается, то часть его конденсируется, превращаясь в жидкость, обогащенную веществом Б, а остающийся пар обогащается, следовательно, веществом А.

Пары, проходящие через дефлегматор или колонку, содержат значительно больше вещества А, чем пар, находящийся непосредственно

* Флегмой называлась жидкость, стекающая обратно в куб и остающаяся в кубе при отгонке спирта.

ственно над жидкостью. Аналогично, жидкость, возвращающаяся в колбу из дефлегматора, богаче вышедшим, тяжелым компонентом Б.

Главной частью колонок для фракционирования является длинная вертикальная трубка, через которую проходят пары, где они частично конденсируются; конденсат стекает вниз и возвращается в колбу. Внутри колонки или дефлегматора эта стекающая вниз жидкость входит в тесное соприкосновение с поднимающимся вверх паром и благодаря теплообмену пары обогащаются более летучим компонентом А за счет жидкости, которая как бы стремится прийти в равновесие с паром. Таким образом, уже в самом дефлегматоре или колонке комбинуются повторная ректификация и дефлегмация в течение одной перегонки.

Для хорошего разделения смеси при такой перегонке необходимо выполнение следующих условий: 1) из дефлегматора или колонки все время должно возвращаться в колбу относительно большое количество жидкости, 2) жидкость и пар должны хорошо перемешиваться, 3) необходима большая активная поверхность соприкосновения жидкости и пара.

Следует избегать большого внешнего охлаждения, причем эта опасность особенно существенна при перегонке жидкостей с высокой температурой кипения; ее предотвращают хорошей изоляцией наружной поверхности колонки или, если это возможно, помещают колонку в вакуумную рубашку или снабжают двойной рубашкой с электрообогревом внутренней рубашки (рис. 26).

Таким образом, если привести в состояние кипения смесь из двух компонентов, из которых А является более, а Б менее летучим, то температура кипения смеси и ее насыщенных паров лежит между точками кипения чистых компонентов: эквимоле-

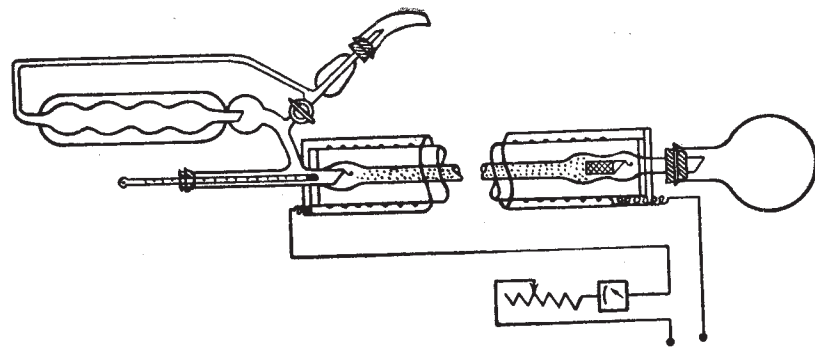


Рис. 26. Ректификационная колонка

кулярная смесь бензола и толуола закипает при 93° (термометр в жидкости).

Температура кипения смеси лежит тем ближе к точке кипения одного из компонентов, чем больше концентрация этого компонента в смеси.

Перегонка смесей двух жидкостей с максимумом или минимумом температуры кипения

Известно лишь ограниченное число смесей, которые подчинялись бы закону идеальных смесей в широком интервале концентраций и давали бы действительно прямую на графике «давление пара (ордината) — состав жидкости в молярных долях (абсцисса)». К ним

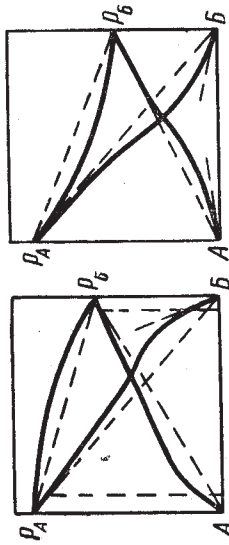


Рис. 27. Положительные отклонения от закона Рауля

относятся смеси: н-гексан + н-гептан при 30°; бромистый этил + иодистый этил при 30°; хлористый н-бутил + бромистый н-бутил при 50°; дибромэтан + дибромпропан при 85°; бензол + толуол при 70° и бензол + дихлорэтан при 50°.

В подавляющем большинстве случаев реальные смеси дают отклонения от закона идеальных смесей. Отклонения могут быть как положительными, так и отрицательными, то есть давление пара может оказаться больше или меньше вычисленного по формуле 7. Если смесь дает положительное отклонение (например, сероуглерод + ацетон при 35°), то кривая общего давления пара располагается выше вычисленной и проходит через максимум. Если смесь дает отрицательное отклонение (например, хлороформ + ацетон при 35°), то кривая общего давления пара располагается ниже вычисленной и имеет минимум. Можно показать, что в точках максимума или минимума состав пара и жидкости, с которой он находится в равновесии, одинаков.

На рис. 27 приведен пример смесей с положительными отклонениями от закона Рауля, а на рис. 28 с отрицательными отклонениями.

Сплошные кривые P_B и P_A представляют реальные кривые парциальных давлений пара отдельных компонентов в бинарных смесях; сплошные кривые P_{AB} представляют кривые общего давления паров смесей. Пунктирные же прямые отвечают соотношениям в идеальных смесях.

Одной из причин, приводящих растворы к отклонениям от идеальных, являются силы взаимодействия между молекулами. Обозначим молекулы первого компонента через x_A , второго — через x_B . Обозначим взаимное притяжение однородных молекул x_A через a_A , и притяжение однородных молекул x_B — через a_B , а притяжение разнородных молекул x_A и x_B — через a_{AB} .

Если притяжения или силы взаимодействия между молекулами x_A и x_A того же порядка, что и между молекулами x_B и x_B , то такими же будут и силы взаимодействия между разнородными молекулами x_A и x_B и вследствие этого $a_{AB} = \sqrt{a_A \cdot a_B}$.

В таких случаях смеси компонентов ведут себя как идеальные и при смещении компонентов не наблюдается ни сжатия, ни расширения объема, ни выделения, ни поглощения тепла.

Если силы взаимодействия между молекулами x_A и x_A заметно больше сил взаимодействия между молекулами x_B и x_B , и, следовательно, притяжения между однородными молекулами x_A и x_A , а также x_B и x_B больше, чем притяжения между разнородными молекулами x_A и x_B , то молекулы x_A стремятся к ассоциации и как бы вытесняют молекулы x_B . В результате этого возникают положительные отклонения свойств смесей от свойств идеальных.

В таких случаях $a_{AB} < \sqrt{a_A \cdot a_B}$, вследствие чего общее давление пара над смесью больше вычисляемого по формуле 7, кривая давления пара проходит через максимум, отвечающий определенному составу смеси, при котором смесь обладает минимумом температуры кипения.

Главной причиной отрицательных отклонений реальных смесей от идеальных является наличие больших притяжений между разнородными молекулами x_A и x_B , чем между однородными молекулами x_A и x_A , а также x_B и x_B , то есть наличие тенденции к химическому соединению двух веществ.

В таких случаях $a_{AB} > \sqrt{a_A \cdot a_B}$, вследствие чего общее давление пара над смесью меньше вычисляемого по формуле 7, кривая давления пара проходит через минимум, отвечающий определенному составу смеси, при котором смесь обладает максимумом температуры кипения.

При смещении веществ, образующих смеси, обладающие теми или иными из указанных отклонений, во многих случаях происходит расширение смеси и поглощение тепла, или сжатие смеси и выделение тепла.

Смеси с минимумом температуры кипения. Типичная кривая «температура кипения — состав» для такого рода смесей дана на рис. 29.

Если нагревать раствор состава L_1 , то давление пара возрастает до тех пор, пока в точке t_1 оно не станет равным атмосферному, и раствор закипит при температуре t_1 . Состав пара, перегоняющегося вначале, v_1 . По мере перегонки температура повышается от t_1 до t_2 и в это время собирается погон, состав

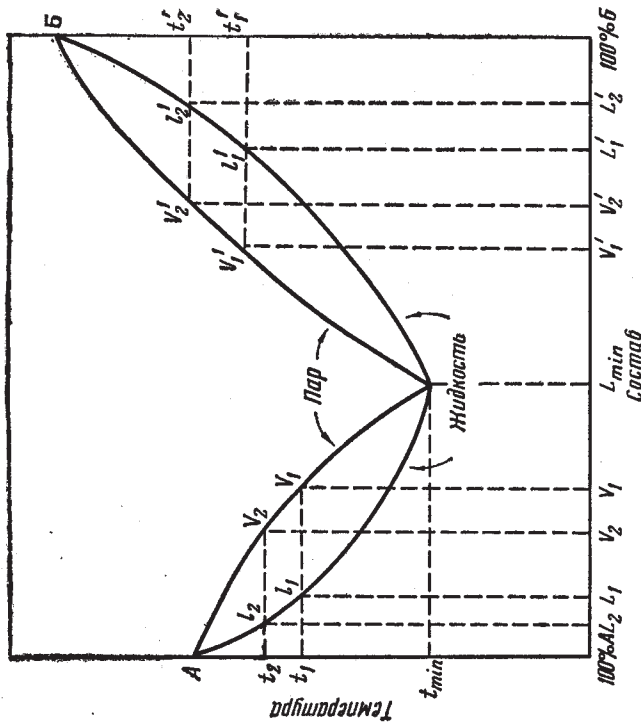


Рис. 29. Кривая «температура кипения — состав» для смесей с минимумом температуры кипения

которого находится в пределах от v_1 до v_2 . Если полученный дистиллат подвергнуть новой перегонке, то из рисунка видно, что состав пара приближается к составу системы, обладающей минимумом температуры кипения. Следовательно, при фракционированной перегонке получается дистиллат, представляющий собой смесь состава L_{min} , хотя конечный остаток по составу приближается к А.

Аналогично, если подвергнуть перегонке раствор состава L'_1 , то он закипит при температуре t'_1 и при этой температуре пара (а потому и дистиллат) имеет состав v'_1 . При продолжении перегонки состав пара изменяется до v'_2 , а жидкости до L'_2 .

И в этом случае дробная перегонка приводит к получению раствора состава L_{min} , остаток же по своему составу близок к Б.

Таким образом из смеси двух жидкостей произвольного состава можно выделить в чистом виде лишь компонент, находящийся в избытке (А или Б), и смесь с минимальной температурой кипения. Жидкость, по составу отвечающая L_{min} , перегоняется нацело без какого-либо изменения состава, так как при температуре кипения пар имеет тот же состав, что и жидкость.

Смеси, перегоняющиеся без изменения состава называются «азеотропными смесями» (по-гречески — кипеть вместе).

Состав и температуры кипения некоторых постоянно кипящих (азеотропных) смесей с минимумом температуры кипения приводятся в табл. 8.

Таблица 8
Азеотропные смеси с минимумом температуры кипения *

I компонент и его т. кип. (°C)	II компонент и его т. кип. (°C)	Т. кип. смеси (°C)	Содержание I компонента в смеси (весовые %)
Вода	Этиловый спирт	78,3°	4,4
»	н-пропиловый спирт	97,2	28,3
»	Изопропиловый спирт	82,4	12,1
»	Пиридин	115,5	43,0
Метиловый спирт	Иодистый метил	44,5	7,2
Этиловый	Иодистый этил	72,3	13,0
»	Этилацетат	77,15	31,0
»	Пропионовая кислота	140,7	17,7
Вода	н-Масляная кислота	163,5	18,4
»	Циклогексан	80,8	55,0
Бензол	Бензол	80,2	32,4
Этиловый спирт	Толуол	110,6	68,0
»	Хлороформ	61,2	12,5
Метиловый спирт	Хлороформ	61,2	7,0
Этиловый	Метилэтилкетон	79,6	40,0
»	Толуол	110,6	34,0
Уксусная кислота			

В табл. 9 приводится состав тройной смеси этилового эфира уксусной кислоты, этилового спирта и воды, а также двойных смесей из этих веществ, обладающих минимумом температуры кипения.

* Л. Хорсли. Таблицы азеотропных смесей. ИЛ, М., 1951.

Таблица 9

Температуры кипения и состав азеотропных смесей этилацетата с водой и этиловым спиртом

Компоненты смеси	Т. кип. (°C)	Процентный состав смесей, кипящих при			
		70,3°	70,45°	71,8°	78,15°
Этилацетат	77,15°	83,2	91,5	69,4	—
Этиловый спирт	78,3	9,0	—	30,6	95,56
Вода	100,0	7,8	8,5	—	4,43

Состав и температуры кипения постоянно кипящих смесей изменяются с давлением, и, следовательно, эти смеси не являются химическими соединениями.

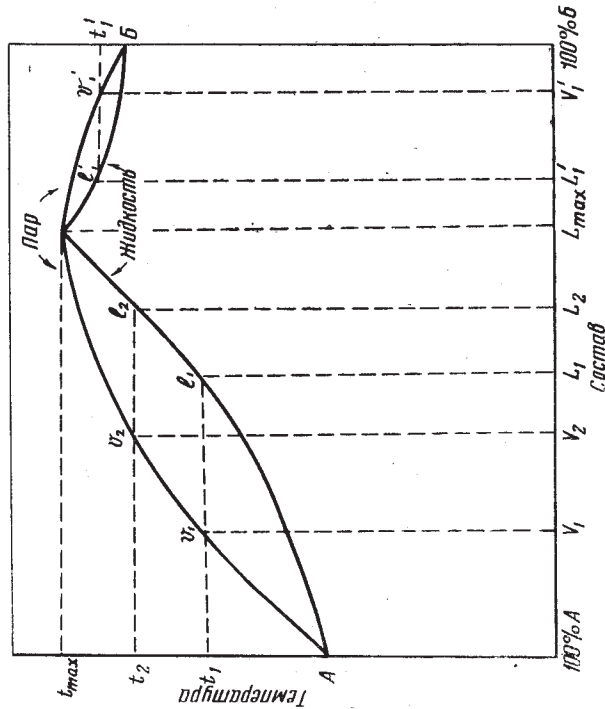


Рис. 30. Кривая «температура кипения—состав» для смесей с максимумом температуры кипения

Смеси с максимумом температуры кипения. Типичная кривая «температура кипения—состав» для таких смесей изображена на рис. 30. Если нагревать раствор состава L_1 , то

давление пара возрастает до тех пор, пока в точке l' оно не станет равным атмосферному и раствор закипит при температуре t_1 . Состав пара, перегоняющегося вначале, v_1 . По мере перегонки температура повышается от t_1 до t_2 и отбираемый в это время погон имеет состав в пределах от v_1 до v_2 . Если полученный дистиллат подвергнуть новой перегонке, то будет получен погон, представляющий собой почти чистое вещество А и остаток состава L_{max} , который будет перегоняться без изменения состава при наивысшей температуре. Точно также смесь состава L_1 при перегонке даст почти чистое вещество и остаток L_{max} , перегоняющийся нацело при той же наивысшей температуре.

Таким образом, и в этом случае при перегонке смеси достигается лишь отделение присутствующего в избытке компонента от смеси с постоянной температурой кипения, перегоняющейся затем при постоянной более высокой температуре, чем температуры кипения каждого из компонентов смеси.

В табл. 10 приводятся состав и температуры кипения некоторых постояннокипящих (азеотропных) смесей с максимумом температуры кипения.

Таблица 10

Азеотропные смеси с максимумом температуры кипения *

I компонент и его т. кип. (°C)	II компонент и его т. кип. (°C)	Т. кип. смеси, (°C)	Содержание II компонента в смеси (весовые %)	
Вода	Муравьиная кислота	100,8°	107,1°	77,5
»	Фтористоводородная к-та	19,4	120,0	37,0
»	Хлористоводородная к-та—85	110,0	110,0	20,3
»	Бромистоводородная к-та—67	126,0	126,0	47,5
»	Иодистоводородная к-та—35,5	127	127	57,0
Ацетон	Хлороформ	61,2	64,5	79,5
Уксусная кислота	Пиридин	118,5	139,7	65,0
Хлороформ	Метилацетат	61,2	57,0	23,0
Фенол	Анилин	182,2	184,4	58,0

Разложение азеотропных смесей. Смеси с постоянной температурой кипения в некоторых отношениях подобны чистым веществам, что обусловлено одинаковым составом жидкой и паровой фаз у таких смесей. Состав азеотропных смесей зависит,

* Л. Хорсли. Таблицы азеотропных смесей ИЛ., М., 1951 г.

однако, от давления, при котором производится перегонка, и редко стечает стехиометрическим соотношениям. Методы, применяемые для разложения азеотропных смесей, зависят от природы компонентов, образующих двойную смесь.

а) *Изменение давления, при котором производится перегонка.* Из табл. 8 видно, что безводный (абсолютный) этиловый спирт кипит при 78,3°, тогда как постояннокипящая смесь этилового спирта и воды (95,6 и соответственно 4,4 весовых %) перегоняется при 78,15° при нормальном давлении (760 мм/Hg). При перегонке этой смеси при 70 мм/Hg, то есть под уменьшенным давлением, можно достигнуть ее разделения; при этом давлении чистый этиловый спирт переходит при 27,96°.

б) *Перегонка с третьим компонентом*, что изменяет отношение давления паров в азеотропной смеси. Этот метод применяется в частности для промышленного получения абсолютного этилового спирта из указанной выше азеотропной смеси. Для разделения этой смеси к ней прибавляют бензол и производят перегонку из соответствующего прибора для фракционированной перегонки. Сначала переходит тройная смесь воды, спирта и бензола с т. кип. 64,85°, содержащая 7,4% воды, 18,5% спирта и 74,1% бензола (по объему); затем перегоняется двойная азеотропная смесь бензола и спирта с т. кип. 68,24°, содержащая 32,4% спирта и 67,6% бензола и, наконец, при 78,3° перегоняется абсолютный этиловый спирт. Если проводить перегонку под давлением, то содержание воды в тройной смеси увеличивается.

в) *Химическая реакция* с веществом, реагирующим с одним из компонентов азеотропной смеси. Так, при кипячении (или при длительном настаивании при комнатной температуре) азеотропной смеси спирта и воды с окисью кальция вода полностью связывается в гидрат окиси кальция и получается абсолютный этиловый спирт.

Из азеотропной смеси бензола с циклогексаном (55 и соответственно 45 весовых %) с минимумом температуры кипения 77,5° (табл. 8) бензол может быть полностью удален сульфированием (встраиванием с моногидратом серной кислоты или 8—10%-ным олеумом).

г) *Избирательная адсорбция* одного из компонентов азеотропной смеси. Для этой цели применяются животный уголь или силикагель. На последнем, например, легко достигается разделение смеси ароматических, циклопарафиновых и парафиновых углеводородов.

д) *Дробная экстракция.* Этот метод применяют, если компоненты азеотропной смеси смешиваются с растворителем в различной степени.

е) *Дробная кристаллизация.* Азеотропную смесь растворяют в подходящем растворителе, замораживают и, поместив в центри-

фугу, медленно расплавляют, последовательно отделяя центрифугированием фракции образующейся жидкости. Отдельные расплавы подвергают затем фракционированной перегонке. В случае необходимости дробную кристаллизацию повторяют.

ПРИМЕРЫ ФРАКЦИОНИРОВАННОЙ (ДРОБНОЙ) ПЕРЕГОНКИ

Разделение смеси бензола и толуола. Работа слагается из трех частей:

А. Проверка термометра.

Б. Разделение смеси двух жидкостей путем фракционированной перегонки.

В. Определение констант выделенных веществ.

А. Проверка термометра

Показания термометра, с которым работают в практике проверяются в двух точках: при температуре кипения воды и при температуре таяния льда (см. стр. 29—34).

Б. Разделение смеси двух жидкостей путем фракционированной перегонки

Студент получает от преподавателя определенное количество (100—150 г) смеси из двух жидкостей известного качественного, но неизвестного количественного состава. На колбе со смесью должны быть обозначены вес колбы и вес смеси.

Эту смесь требуется разделить на составные части при помощи фракционированной перегонки.

Для этой цели собирают прибор, состоящий из круглодонной колбы емкостью на 250 мл, дефлегматора термометра холодильника алонжа и приемника 6 (см. рис. 31, стр. 101).

Круглодонная колба выбирается такой емкости, чтобы перегоняемая смесь жидкостей занимала не более $\frac{2}{3}$ объема колбы. Для веществ, кипящих ниже 150°, берется больший дефлегматор (длина секций 25 см); для веществ, кипящих выше 150°, — меньший (15 см). В первом случае употребляется холодильник с водяным охлаждением, во втором — воздушный (стеклянная трубка диаметром 10—12 мм).

Подготавливают три приемника (плоскодонные колбы) емкостью по 100 мл, их взвешивают (обязательно с пробками) и нумеруют.

Приемники взвешивание производится на технических весах с точностью до 0,1 г.

Вся посуда должна быть чистой и сухой!

Первая разгонка

В колбу для перегонки помещают сначала несколько кипятильников или запаянных капилляров (см. стр. 70), вливают всю смесь, вставляют дефлегматор, присоединяют к дефлегматору холодильник, вставляют термометр так, чтобы верхний край шарика ртути был не менее чем на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки дефлегматора и шарик ртути не прикасался к стеклу, присоединяют алонж и подставляют приемник I.

Правильность сборки прибора обязательно проверяется преподавателем.

Лишь получив разрешение преподавателя, начинают нагревать смесь и производят первую разгонку.

Температурные интервалы собираемых фракций определяют, разделив на три равные части разность между температурами кипения чистых веществ, составляющих данную смесь (см. Справочник химика, т. II). Фракции перегоняются в соответствующих температурных интервалах, каждую фракцию собирают в отдельный приемник.

Примечание: разделение смеси бензола и толуола. Температура кипения чистого бензола $+80,2^\circ$, температура кипения чистого толуола $+110,6^\circ$. Разность температур кипения разделяемых перегонкой веществ составляет 30° . Разделив это число на три (число намеченных к отбору фракций), получают интервалы по 10° , в которых и отбирают каждую из фракций.

Следовательно, первую фракцию, которая будет поступать в приемник I, надлежит отбирать в интервале $80-90^\circ$, вторую фракцию (приемник II) — в интервале $90-100^\circ$ и третью фракцию (приемник III) — в интервале $100-110,6^\circ$.

Нагревание колбы во время перегонки регулируют таким образом, чтобы дистиллат поступал в приемник со скоростью 40—45 капель в минуту.

Во время первой разгонки приемник по достижении верхней границы температурного интервала фракции сменяют, не прекращая самой перегонки и не отнимая горелки. Перегонку надлежит прекращать, когда в перегонной колбе остается малое количество вещества (3—4 мл).

Нельзя перегонять вещество досуха!

Окончив первую разгонку, тушат горелку, взвешивают полученные фракции, сливают в отдельную колбочку и взвешивают остаток из перегонной колбы, и вычисляют общий вес (в граммах) продуктов перегонки (S_1).

Вычитая эту величину из веса исходной смеси, определяют потери. Затем рассчитывают в процентах вес каждой фракции к сумме S_1 . Полученные таким образом данные заносят в таблицу.

Таблица

Результаты первой разгонки смеси бензол+толуол

№ фракций	Температурный интервал ($^\circ\text{C}$)	Вес поступо приемника	Вес приемника с фракцией	Вес фракции	Процент фракции к сумме S_1	Примечание
1	80—90°	a_1	a_2	a		
2	90—100	b_1	b_2	b		
3	100—110,6	c_1	c_2	c		
	Остаток	d_1	d_2	d		

$$a+b+c+d=S_1$$

Потери при разгонке...

Закончив первую разгонку, моют и сушат только круглодонную колбу. Остальные части прибора можно только просушить.

Примечание 1. В случае перегонки смеси — спирт+вода — высушивают весь прибор.

Примечание 2. При первой и всех последующих разгонках в табл. I, 2 и т. д. в графе «Примечание» записывают барометрическое давление в мм/гг. При заключительном выделении компонентов смеси в чистом состоянии барометрическое давление в мм/гг записывают в скобках при температурах кипения выделенных веществ.

Вторая разгонка

В перегонную колбу (прибор прежний, но колба для перегонки емкостью 100 мл) помещают содержимое приемника I, то есть первую фракцию, и перегоняют ее в прежних температурных пределах (в рассмотренном случае в пределах $80-90^\circ$), собирая дистиллат в приемник I.

Когда температура отходящих паров достигнет 90° , тушат горелку, и по охлаждении колбы приливают вторую фракцию из приемника II к остатку в перегонной колбе и возобновляют перегонку, собирая в приемник I все то, что перегоняется в интервале $80-90^\circ$, а затем в приемник II — то, что перегоняется в интервале от 90 до 100° .

Когда температура отходящих паров достигнет 100° , тушат горелку, и по охлаждении колбы приливают третью фракцию из приемника III к остатку в перегонной колбе и, возобновив перегонку, собирают:

в приемник I — то, что перегоняется в интервале $80-90^\circ$;

в приемник II—то, что перегоняется в интервале 90—100°; в приемник III—то, что перегоняется в интервале 100—110,6°.

Закончив вторую разгонку, взвешивают полученные фракции и остаток от перегонки (присоединив его к остатку от первой перегонки), а затем вычисляют общий вес продуктов второй разгонки S_2 , процентное содержание полученных фракций от S_2 и потери аналогично тому, как это делалось после первой разгонки. Эти данные заносят во вторую таблицу, аналогичную первой.

П р и м е ч а н и е 1. Приливание фракций к остатку в перегонной колбе можно производить через дефлегматор, то есть не разбирая прибора. Для этого вынимают из дефлегматора пробку с термометром, вставляют воронку с длинной трубкой (конец ее должен быть опущен ниже отводной трубки дефлегматора) и осторожно приливают следующую фракцию. Воронку с отводной трубкой нужной длины легко сделать самому из пробирки.

П р и м е ч а н и е 2. От перегонки к перегонке весовое количество средней фракции уменьшается, а крайних фракций—первой и третьей—увеличивается.

Третья и последующие разгонки

Подобно тому, как описано, для второй разгонки проводят третью, а если надо, то четвертую и последующие разгонки до тех пор, пока количество второй фракции не уменьшится до 2—3 г.

Остатки, собранные от всех перегонки, перегоняют отдельно из маленькой колбы Вюрца и присоединяют к последней фракции. После каждой разгонки составляются соответствующие таблицы.

В последней таблице указывается выход первой (бензольной) фракции в % к количеству бензола, находившемуся в смеси, и выход третьей (толуольной) фракции в % к количеству толуола, находившемуся в исследованной смеси. Эти последние данные сообщаются студенту преподавателем после разделения им смеси на компоненты.

П р и м е ч а н и е. Более целесообразно отбирать первые и последние фракции в более узких температурных интервалах, чем средние фракции. Тогда при фракционированной перегонке смеси бензола и толуола отбирают следующие фракции: I фракция в интервале 80—82°, II—82—87°, III—87—95°, IV—95—103°, V—103—108° и VI—108—110,6°.

Выделение компонентов смеси в чистом состоянии

Бензольная (первая) и толуольная (третья) фракции, выделенные в результате фракционированной перегонки, еще раз перегоняют с предварительно проверенным термометром в интервале 2—3° (для бензола 80—82°, для толуола 108,5—110,6° при 760 мм).

Выделенные индивидуальные вещества взвешивают и опре-

деляют их константы (удельный вес, показатель лучепреломления). По найденным константам вычисляют молекулярные рефракции и сравнивают полученные величины с теоретически вычисленными.

П р и м е ч а н и е: При перегонке смеси толуол + кислота фракция кислоты, представляющая собой смесь изомеров, перегоняется в интервале 136—140°. Константы такого кислоты не определяют.

Определение констант. Удельный вес и показатель лучепреломления определяются для обоих веществ, выделенных фракционированной перегонкой. Из полученных данных вычисляется молекулярная рефракция и сравнивается с теоретически вычисленной величиной ее (сумма атомных рефракций).
а. Определение показателя лучепреломления производится на рефрактометре Аббе.

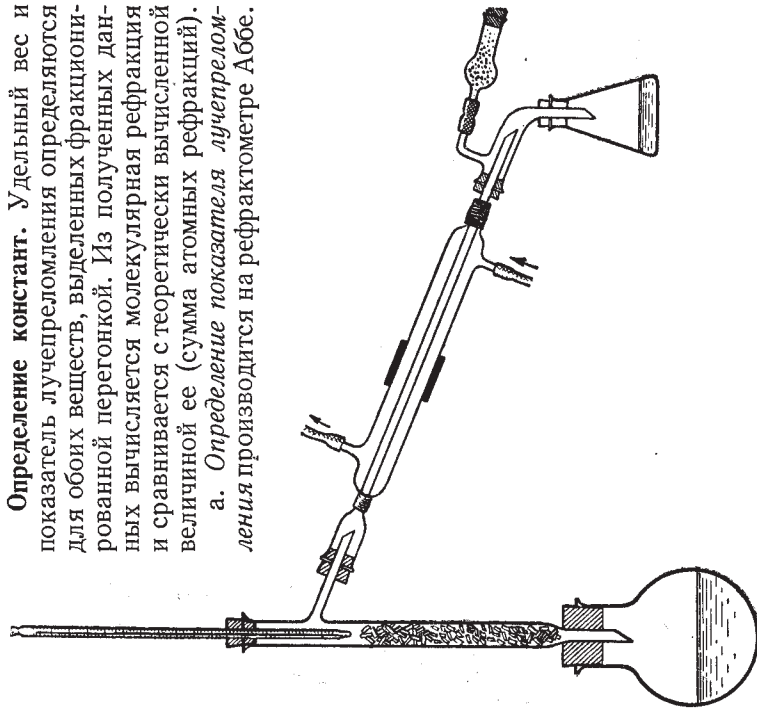


Рис. 31. Прибор для фракционированной перегонки

В рабочий журнал записывается величина показателя лучепреломления и температура, при которой производилось определение. Если, например, была определена величина в 1,5003 при 20°, то эта величина записывается следующим образом: $n_D^{20} 1,5003$.

б. Определение удельного веса производится при помощи пикнометра. Чистый и сухой пикнометр сначала взвешивают вместе со стойкой на аналитических весах. Затем определяют

лучепреломления определяется при 20° , тогда и удельный вес вещества должен быть определен при 20° .

Если, например, удельный вес определялся при 20° и оказался равным 0,8874, то записывают это следующим образом: d_{20}^{20} 0,8874.

в. Молекулярную рефракцию рассчитывают из полученных данных по формуле Лоренц-Лоренца:

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

где n — показатель лучепреломления, d — удельный вес, M — молекулярный вес данного вещества. Найденная молекулярная рефракция должна совпадать с теоретически вычисленной для данного вещества (из атомных рефракций) с точностью до $\pm 0,5$.

Примечание 1. В настоящее время не принято без достаточных к тому оснований приводить определение констант при произвольно выбранных температурах, а только при 20° .

Примечание 2. В научной работе расхождение между MR_D найденной и MR_D вычисленной не должно превышать $\pm 0,2$.

Совершенно так же, как для случая разгонки смеси бензол + толуол, производятся разгонки и определение констант для смесей толуол + ксилол, хлороформ + дихлорэтан.

Абсолютирование спирта. Если разгонке подвергается смесь этилового спирта + вода, то одной фракционировкой нельзя получить безводный спирт, так как этиловый спирт дает с водой постоянно кипящую смесь (т. кип. $78,15^\circ$), содержащую 4,4% воды.

Для удаления этой воды и получения безводного (абсолютного) спирта спиртовую фракцию, полученную в результате разгонки, кипятят с окисью кальция в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, в течение 5—8 часов на водяной бане (см. рис. 16, стр. 48).

Окись кальция в кусках величиной с орех берется в таком количестве, чтобы куски ее не вполне были покрыты спиртом. Затем спирт отгоняют от извести из той же колбы (но с нисходящим холодильником) в склянку, в которой он будет сохраняться, причем отвод алонжа снабжается хлоркальциевой трубкой.

Перегонку производят на водяной бане, к которой прибивают поваренную соль. Крепость полученного спирта определяется с помощью спиртометра.

«водное число» или «водную константу» пикнометра, то есть вес воды в объеме пикнометра при 4° (температура максимальной плотности воды).

Для этого кипятят небольшое количество дистиллированной воды в стаканчике (для удаления воздуха) и, охладив воду, наполняют ею пикнометр (с помощью капиллярной пипетки), несколько выше метки. Затем наполненный пикнометр погружают в стакан с водой либо на плавание из корковой пробки, либо на крючке из проволоки так, чтобы метка пикнометра находилась под поверхностью воды (рис. 32). В стакан с водой опускают термометр и поддерживают температуру воды на определенном уровне (20°) в продолжение не менее 20-ти минут (приливая теплой воды или прибавляя кусочки льда). Тогда доведут уровень жидкости в пикнометре до метки (по нижнему мениску), отбирая лишнее с помощью капилляров или тонко нарезанных полосок фильтровальной бумаги. После этого пикнометр закрывают пробочкой, вынимают из воды, тщательно вытирают чистой тряпочкой, относят к весам и через 25—30 минут взвешивают. От полученного веса воды в объеме пикнометра при данной температуре (при 20°) необходимо перейти к весу воды в объеме пикнометра при 4° . Для этого находят в таблицах вес 1 мл воды при 20° , а из пропорции:

$$\frac{\text{вес воды в объеме пикнометра при } 20^\circ}{(\text{вес воды в объеме пикнометра при } 4^\circ)} = \frac{\text{вес 1 мл воды при } 20^\circ}{\text{вес 1 мл воды при } 4^\circ}$$

находят «водную константу» пикнометра— x .

Для пикнометра это есть постоянная величина. Отношение веса вещества в объеме пикнометра к величине «водной константы» пикнометра есть удельный вес вещества. Для определения его пикнометр наполняют веществом, как описано выше. Температура воды в стакане, в который помещают наполненный пикнометр, должна быть обязательно такой же, при какой определялся показатель лучепреломления вещества. Это условие является необходимым, если хотят вычислить молекулярную рефракцию вещества. Как правильно, показатель

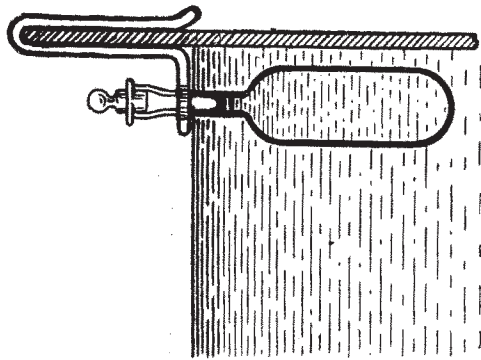


Рис. 32. Пикнометр в стакане с водой