



МЕТОДИ-  
ЧЕСКИЕ  
УКАЗАНИЯ  
к практикуму  
по СИНТЕЗУ  
ОРГАНИЧЕСКИХ  
ПРЕПАРАТОВ

TALLINN 1971



7759  
ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Кафедра органической химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
К ПРАКТИКУМУ  
ПО СИНТЕЗУ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Таллин  
1971

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

258344

Одобрено на заседании  
кафедры 9 октября 1969 г.

Составитель В.Михкельсон

Отв. ред. М.Миккал

---

Сдано в печать 5 марта 1971 г.  
Бумага 80х84/16, Печ.л.8,5, Усл.печ.л.8,05, Уч.-изд.л.8,0  
Тираж 300, МВ-00849, Зак. № 240 Репалпринт ТПИ,  
Таллин, ул. Коскля 2/9  
Цена 18 коп.

## В в е д е н и е

Практикум "Синтез органических препаратов" преследует несколько целей. В процессе выполнения работ студент получает навык к основным приемам лабораторных работ, углубляет теоретические знания по органической химии и приучается к применению этих знаний для решения практических задач и, наконец, обучается применению справочной и оригинальной литературы как важного вспомогательного материала и приобретает привычку вести записи при выполнении научного эксперимента. Кроме того, при выполнении практических работ по синтезу студент знакомится со свойствами множества органических соединений, характером многих реакций и аппаратурой для химического эксперимента.

Настоятельно советуем студентам обращаться к "Указаниям" во всех случаях, когда неясно, как выполняется та или иная операция лабораторной работы. Для облегчения пользования пособие снабжено алфавитным указателем.

Настоящее пособие не предназначено для заучивания. Тем не менее, целесообразно его бегло прочесть перед началом лабораторных работ, чтобы получить общее представление о технических приемах, обычно применяемых при выполнении синтезов в лабораторных условиях.

## С Т Е К Л О

Стекло как материал      Химическая устойчивость, прозрачность, легкая обрабатываемость в размягченном состоянии и доступность обеспечили стеклу важное место в лабораториях. Из стекла изготавливают лабораторную посуду и иные конструкционные детали лабораторной аппаратуры, и это несмотря на некоторые недостатки его (хрупкость, трудность механической обработки и недостаточная термостойкость некоторых сортов стекла).

Известно множество сортов стекла, но для лаборатории органического синтеза имеют значение лишь немногие. Очень желательно, чтобы посуда, подвергаемая нагреванию, была термостойкой, т.е. не трескалась при больших разностях температур на ее стенках, иными словами, не трескалась бы при нагреве даже на пламени обычной горелки. Кроме того, химическая посуда из обычных (нежаростойких) сортов стекла, предназначенная для нагрева, изготавливается весьма тонкостенной. Следовательно, она и механически весьма непрочна.

Особое требование термической и механической устойчивости стеклянной аппаратуры для лаборатории синтеза вытекает из того, что случайная поломка аппаратуры здесь почти всегда сопровождается несчастиями, связанными с возможностью пожаров и отравлений разлившимися реагентами и порезами осколками сломанной аппаратуры.

Посуда из жаростойкого стекла, изготавливаемая заводом "Победа труда", помечается матовым кружком с буквами "Т" наверху и "ПТ" внизу.

Далее заметим, что химическая устойчивость стекла, важная для аналитической посуды, для аппаратуры синтетической лаборатории имеет второстепенное значение. Все сорта стекол здесь достаточно устойчивы, за исключением молибденового, которое под влиянием водных растворов реагентов довольно быстро теряет прозрачность из-за поверхностной коррозии.

Но термостойкое и прекрасно обрабатываемое молибденовое стекло, тем не менее, нередко применяют для изготовления сложной аппаратуры, например, ректификационных установок.

Посуду, не предназначенную для нагрева (чашки, склянки, эксикаторы и т.п.), изготавливают из обычных нетермостойких сортов стекла, такая посуда при нагреве обычными средствами неизбежно трескается (начинающие химики забывают это иногда и все же нагревают такое стекло, конечно, с печальными последствиями).

Если толстостенное стекло все же необходимо нагревать, то это делают с предосторожностями: посуду помещают в холодную водяную баню или в холодный термостат и нагревают все вместе — постепенный нагрев безопасен и для толстостенной лабораторной посуды. Конечно, надо соответственно позаботиться и о постепенном охлаждении. Точно также, при наливке горячих жидкостей в склянки необходима известная предосторожность: сначала наливают немного жидкости, слегка взбалтывают, чтобы стекло прогрелось, и только после этого наливают основную массу горячей жидкости.

Наряду с термической и химической устойчивостью значение имеет и температура размягчения стекла. Она не ограничивает возможностей применения стекла для конструирования рядовой аппаратуры почти любого назначения, так как редко приходится подвергать органические вещества воздействиям температур выше  $300^{\circ}$ .

Но аппаратура для пиролиза и некоторых каталитических процессов работает при температурах  $500^{\circ}$  и выше (чаще это трубчатая аппаратура). При температурах до  $500^{\circ}$  пригодно термостойкое стекло, при более высоких температурах подходят кварц (до  $1200^{\circ}$ ) и фарфор (до  $900^{\circ}\text{C}$ ). Одновременно кварц — наиболее термоустойчив в условиях резких перепадов температур.

Следует помнить, что все сорта стекол более или менее быстро разрушаются при нагреве с концентрированными растворами щелочей. Разрушение проходит тем быстрее, чем больше концентрация раствора едкой щелочи и чем выше температура.

тура. Особенно чувствительно к действию едких щелочей кварцевое стекло. И, конечно, общеизвестно, что стекла чувствительны к действию фтористоводородной кислоты.

Минимальные сведения по обработке стекла

Холодная обработка. Холодным способом можно резать относительно тонкие стеклянные трубки и

палочки, а также сглаживать острые края стекла у срезов и сбоев, последние, например, шлифованием с помощью мелкозернистого наждачного бруска в мокром состоянии. Более сложные случаи шлифовки здесь для краткости не рассматривают. Практические приемы холодных обработок рассмотрены ниже.

Горячую обработку выполняют на стеклодувной горелке. Такие горелки снабжены двумя кранами, одним — для регулировки подаваемого в пламя сжатого воздуха, другим — для регулировки количества газа. Часто применяют горелки с кольцевой подачей добавочного газа для получения более широкого пламени. Наконец, если работают с обогащенным кислородом дутьем, требуется регулировка и кислородного крана. Меняя на горелке положение кранов, можно получать пламя различной структуры: маленькое или большое "мягкое" или даже коптящее пламя; маленькое или большое острое пламя; пламя обогащенного кислородом дутья и т.д.

При обработке обычных "мягких" (легко размягчающихся) сортов стекла работают без кислородного дутья. Гнутье жаростойкого стекла также удается без кислорода. Но пайку жаростойкого и молибденового стекол выполняют при дутье, обогащенном кислородом. Кварцевое стекло обрабатывают на пламени чистого кислородного дутья с высококалорийным газом. Удобно также обрабатывать кварц на ацетиленовой сварочной горелке.

Помимо горелки с компрессором и кислородным баллоном для простейших стеклодувных работ необходимы оправки (конусы из листовой меди на деревянных рукоятках, конусы из графита) и нсж для выполнения надрезов на стекле. Не лишни под рукой ножницы, пинцет, железная проволока с петлевыми изгибами и корковые пробки разных размеров. Неплохо, если у рабочего

места устроены стеллажи из дерева, куда можно складывать горячие предметы для остывания на весу, так, чтобы горячие части изделий не касались холодных предметов.

Успешность горячей обработки стекла зависит от соблюдения определенных требований.

1. Для обеспечения равномерности нагрева, стеклянный предмет в пламени непрерывно вращают. Необходима координация действия рук, иначе неизбежны вредные для дела произвольные деформации размягченного стекла.

2. При любой горячей обработке перед нагревом на сильном бесцветном или остром пламени стекло предварительно прогревают на светящемся или даже коптящем пламени. Прогрев начинают над пламенем, по мере прогрева предмет постепенно вносят в пламя и затем усиливают дутье. Стекло считают достаточно прогретым, когда у поверхности стекла пламя начинает желтеть от ионов натрия. Прогревают тем медленнее, чем более сложна деталь на месте и в окрестностях прогреваемого места, чем более толстостенно стекло и чем больше размеры обрабатываемого изделия. Изделия из "мягких" стекол требуют более тщательного и продолжительного прогрева, чем изделия из термостойкого или молибденового стекла, а изделия из кварцевого стекла можно вносить в пламя сразу, без предварительного обогрева, который обычно продолжается от десятков секунд до двух-трех минут, а в особо ответственных случаях (уникальное изделие со сложными пайками у места прогрева) и значительно дольше.

Если стадию прогрева опустить, стекло может треснуть уже во время обработки, а осколки горячего стекла могут причинить неприятные травмы.

3. После горячей обработки стеклянные изделия подвергают отжигу: прогревают смежные с пайками места изделия на большом мягком пламени, пока оно слегка окрасится у поверхности стекла в желтоватый цвет от ионов натрия; выдерживают непродолжительное время в коптящем и, наконец,

дают охладиться на воздухе, избегая соприкосновения с холодными предметами и сквозняка. Изделия со сложными пайками отжигают в специальных печах при строго определенном для каждого сорта стекла температурном режиме. В неотожженном стекле остаются напряжения, которые могут привести к поломке изделия либо сразу по остывании, либо через час, день, неделю.

4. Надежный спай дают лишь стекла с одинаковыми или почти одинаковыми температурными коэффициентами термического расширения. В условиях лаборатории это значит, что спаянное изделие следует изготавливать из стекла одного сорта, спай стекол разных сортов всегда с напряжениями и нередко самопроизвольно трескаются, т.е. являются причинами неудач.

В стеклодувных мастерских стекла разных сортов спаиваются с применением переходных колец из стекла с промежуточным коэффициентом расширения. Чем больше различаются исходные стекла по температурным коэффициентам расширения, тем больше промежуточных колец требуется.

5. Горячее размягченное стекло следует беречь от непровольных деформаций, это достигается тренировкой рук на координацию действий и опытом. Задача осложнена тем, что стекло для равномерного прогрева необходимо на пламени все время вращать.

6. Стекло нагревают на пламени примерно на высоте двух третей от его основания — здесь пламя наиболее горячее и равномерное. На остром пламени, имеющем явно выраженную структуру, нагрев следует производить несколько выше внутреннего темного конуса.

Некоторые простейшие операции со стеклом

#### 1. Заправка острых краев.

а) Шлифование мелкозернистым наждачным брусом, лучше при смачивании водой.

б) Оплавка на пламени. Операция более хлопотная, но заделка получается аккуратней.

в) "Срезывание" острого края стекольным ножом или напильником наиболее быстрый прием.

## 2. Резка стекла.

а) Тонкие трубки (с диаметром до 10 мм) и палочки можно резать просто так. Специальным ножом или напильников делают надрез, держат стекло в руках так, чтобы большие пальцы упирались против надреза. Нагружают стекло постепенно растягивающим и изгибающим усилием до слома. Еще лучше удается прием, если надрез предварительно смочить, а нагрузку усиливать вибрационно.

б) Делают надрез и касаются его расплавленной каплей стекла. Прием требует известной сноровки: капля не должна остыть, пока ее подносят к надрезу. Прием используют в случаях, когда требуется отрезать маленький кусочек стекла и вариант "а" неприменим. Прием применим для резки трубок с диаметром до 20 мм, а при известном навыке и более толстых. При резке термостойкого стекла каплю следует нагревать на пламени, обогащенном кислородом.

в) Делают на стекле круговой надрез. Греют на широком мощном пламени, изогнутую из железной проволоки ( $\phi$  около 2 мм) по диаметру трубки петлю до красного каления. Вносят стекло в изгиб и касаются трубки по месту надреза. Медленно вращают - образуется трещина, которая распространяется по надрезу. Прием годен для резки толстых трубок.

Здесь можно с успехом применять петлю из нагревательной проволоки, подключенную к трансформатору и обогреваемую электричеством. Подходящей является нихромовая проволока  $\phi$  около 0,5 мм. Вариант с электрообогревом наиболее надежный прием резки.

г) Делают на стекле круговой надрез и окаймляют его с обеих сторон полоской из смоченного асбестового шнура (можно также применять полоску фильтровальной бумаги). Место надреза нагревают над резким острым малым пламенем, медленно вращая трубку. Образуется трещина, которая распространяется точно по надрезу. Промежуток между полосками должен

быть 3-5 мм. Способ весьма надежен и пригоден для резки трубок любых диаметров.

Заметим здесь, что приемы горячих резок хорошо удаются при резке обычных сортов стекла, труднее резать термостойкое стекло, а к кварцевому стеклу они не применимы.

д) Для стеклодувных работ стекло отбирают на пламени, это поэтапно показано на рис. 13-4. Исходную трубку (а) нагревают в нужном месте до размягчения и вне пламени не спеша вытягивают (в) и сужение проплавливают (с). Полученные концы удобны для держания стекла при нагревании, стеклодувы-профессионалы их так и называют - державы. "Державы" удаляют обычными способами резки, когда изделие готово.

### 3. Гнутье трубок.

Берут отрезок стекла несколько большей длины, чем требуется для гнутой детали. Один из концов затыкают. Нагревают, но не очень сильно, место будущего изгиба на возможно длинном участке. Изгибают, одновременно поддерживают дутьем в трубке слегка избыточное давление, для предотвращения завалов. Если легкий завал все же образуется, это место прогревают и завал выдувают.

При неимении опыта, для гнутья лучше брать трубку с не очень тонкой стенкой - тонкостенную трубку гнуть труднее.

На маломощных горелках трубки с большим диаметром удастся гнуть в несколько нагревов.

### 4. Пайка.

Спаивать можно лишь стекла одинакового сорта (точнее, стекла с одинаковым коэффициентом теплового расширения). Стекла можно распознавать при рассмотрении трубок в торец - разные сорта стекол имеют обычно различные оттенки. Более надежно определение спаиваемости стекол простым опытом. Из испытуемых стекол вытягивают нити ( $\phi$  около 0,5 мм). Складывают нити параллельно, нагревают до сплавления нитей и вытягивают снова в тонкую нить. Если полученная нить останется прямой, то коэффициенты теплового расширения испытуемых стекол одинаковы и стекла спаиваемы. Чем больше изгиб

нити, тем больше вероятность, что спай из испытываемых стекол треснет.

Пайку трубок одинакового диаметра выполняют так. Закрывают все отверстия будущего изделия, за исключением спаиваемых и еще одного, которое оставляют для дутья. На мощном пламени нагревают спаиваемые концы на возможно коротком участке до полного размягчения и сейчас же складывают, вибрируют спаиваемое место растяжением-сжатием и слегка выдувают; наконец, слегка вытягивают, пока диаметр у спая не сравняется с диаметром остальной трубки. Если за один нагрев утолщений полностью устранить не удастся, нагревают спаиваемое место снова, слегка выдувают и т.д., как описано выше. Иногда обработку спая приходится повторять многократно, во всяком случае, все образующиеся в начале пайки утолщения и складки нужно устранить полностью, иначе готовое изделие может треснуть из-за концентрации напряжений и утолщений.

При пайке трубок разного диаметра поступают также, но предварительно выравнивают диаметры спаиваемых отверстий. Увеличить диаметр у отверстия трубки можно путем вращения размягченного стекла на конусной оправке. Уменьшения диаметра можно достигнуть осторожным вытягиванием размягченной трубки, избегая однако утоньшения стенки трубки; при необходимости, уменьшение диаметра трубки выполняют в несколько нагревов; по охлаждении трубку режут в месте с нужным диаметром. Диаметр конца трубки уменьшается также при достаточно продолжительном нагреве размягченного конца трубки.

Отверстие в стенке трубки для изготовления Т-образной детали по одному из возможных способов делают так. После прогрева нагревают место будущего отверстия на малом остром пламени до размягчения и слегка выдувают; нагревают выдутое место снова и опять выдувают; образовавшееся тонкостенное раздутие сбивают; диаметр полученного таким образом отверстия уточняют с помощью оправки или нагревом на пламени; далее выполняют пайку, как выше описано, не давая, по возможности, стеклу полностью остыть.

## 5. Отделка отверстий.

Для увеличения механической прочности, края остающихся в деталях аппаратуры отверстий приходится утолщать, а иногда и слегка расширить для обеспечения присоединения пробок.

Отделка выполняется так. Нагревают стекло у конца отверстия до размягчения на коротком участке, выдерживают на пламени некоторое время, при этом диаметр отверстия несколько уменьшается, а толщина стенки увеличивается. Дают стеклу слегка остыть и вращая конусную оправку внутри отверстия, расширяют ее до нужного диаметра. Если степень утолщения стенки не удовлетворяет, описанную операцию повторяют. Как всегда при горячей обработке стекла, операцию заканчивают отжигом.

## 6. Днище пробирки.

В месте предполагаемого днища нагревают трубку до размягчения и вне пламени вытягивают быстро "иглу". На остром пламени "иглу" отплавляют у основания. Образовавшуюся каплю нагревают до полного размягчения и осторожно выдувают дно пробирки нужного закругления. Если днище получилось тонкостенным или капля не исчезала, то обработку повторяют. Наконец, следует отжиг.

## 7. Капилляры для определения температуры плавления

Тщательно вымытую, как это полагается для аналитических целей, трубку с диаметром около 12–15 мм размягчают на мощном пламени и неспеша вытягивают капилляр, следя, чтобы получить диаметр его в пределах 1,5–2 мм. (диаметр регулируется скоростью вытягивания). За один нагрев получают около одного метра годного капилляра, его отплавляют на пламени. Нагревают соседний участок трубки, вытягивают следующую заготовку капилляра и т.д. На остром маленьком пламени отплавляют от заготовок капилляра отрезки примерно по 150 мм так, чтобы концы оказались заплавленными в виде днищ. При всех операциях газы горения не должны

попадать внутрь исходной трубки и капилляров, т.е. загрязнять их. Такие зашлавленные с обоих концов капилляры не загрязняются при хранении. При определении температур плавления капилляр режут пополам и получают сразу два капилляра для анализов.

#### 8. Капилляр для вакуумной перегонки

На рис. 13-3 приведены отдельные этапы изготовления капилляра. Берут отрезок трубки с диаметром 6-8 мм, длиной 15-20 см /а/, нагревают его на мощном пламени возможно ближе от одного из концов до полного размягчения и еще некоторое время, пока стекло под воздействием поверхностного натяжения не сделается толстостенным /в/. Вне пламени не спеша вытягивают толстостенный капилляр с  $\phi$  1,5-2 мм /с/. Полученный капилляр нагревают на небольшом остром пламени до размягчения и сейчас же вне пламени быстро вытягивают тонкий волосной капилляр, который ломают ногтем /о/.

Правильно изготовленный капилляр совершенно эластичен, и, если погрузить его в эфир или иную малополярную подвижную жидкость, то при продувании воздуха через него видны лишь отдельные пузырьки. Сплошной ряд пузырьков или отсутствие их являются признаками брака, в этом случае из соседнего участка толстостенного капилляра вытягивают волосной капилляр заново, и т.д., до получения волосного капилляра необходимого качества.

При работе со стеклом необходимо быть очень внимательным, во избежание порезов и ожогов, а главное, беречь глаза /очки!/.

### С Т Е К Л Я Н Н А Я   П О С У Д А .   Д Е Т А Л И   Д Л Я С Б О Р К И   А П П А Р А Т У Р Ы

Здесь упомянута лишь наиболее часто встречающаяся посуда и детали, необходимые при сборке аппаратуры для синтеза. Часть посуды и деталей описаны в последующих разделах. Приводится основное назначение посуды, так как неквалифицированное ее применение было причиной неудач и несчастных случаев.

Еще раз обращаем внимание на то, что в лаборатории синтеза нагреваемая посуда должна быть из термостойкого стекла. Обычное стекло можно нагревать лишь в жидкостных банях.

Стаканы. Стаканы /рис.1-1/ разного объема бывают высокие и низкие. Химические стаканы предназначены для работы преимущественно с водными растворами и нелетучими органическими веществами. В частности, стаканы весьма удобны в качестве жидкостных бань в составе аппаратуры для работы с малыми количествами веществ.

Недопустимой ошибкой является применение стаканов для хранения /даже временного! / легколетучих органических жидкостей. Поэтому, например, недопустимо применение стаканов в качестве приемников в дистилляционной или ректификационной аппаратуре.

Колбы. Конические /колбы Эрленмейера/ и плоскодонные колбы /рис.1-2 и 3/ применяют преимущественно для временного хранения реактивов и промежуточных продуктов при синтезах. Они, в частности, очень удобны в качестве приемников фракций при дистилляции /но не вакуумной/, в качестве сосудов для кристаллизации из органических растворителей, для нагрева водных растворов и воды. В конических и плоскодонных колбах удобно проводить и простейшие реакции, где можно обойтись простым взбалтыванием. Общеизвестно применение конических колб при титрованиях.

Круглодонные колбы. Это наиболее удобная посуда для различной реакционной аппаратуры, особенно короткогорлые /рис. 1-5/. Их же применяют в качестве кипятильника в дистилляционных и ректификационных приборах.

Для составления реакционной аппаратуры еще лучше подходят многогорлые, чаще встречающиеся трехгорлые колбы, например, рис.6-1. Но такие колбы никак не подходят для применения в качестве кипятильника в дистилляционной аппаратуре.

Для работы с вязкими, трудно извлекаемыми из колбы веществами, составляют аппаратуру, включающую широкогорлые кол-

бы /рис.1-5а/. Эти же колбы весьма удобны в открытой аппаратуре, когда в реакционную среду необходимо вводить твердые реагенты.

Длинногорлые колбы /рис.4-1/ применяют реже. Но они удобны, когда необходимо избегать соприкосновения реагентов с пробнами и когда желательно полное погружение реакционного сосуда в жидкостную баню.

Перегонные колбы - колбы Вюрца /рис. 1-6, 6а, 7/ применяются в аппаратуре для простой перегонки. Колбы бывают с верхним /рис.1-6/ и нижним /рис.1-6а/ отводом. В последнее время перегонные колбы выпускаются с предварительным изгибом отводной трубки вверх /рис.1-7/. Такая конструкция более целесообразна, так как здесь стекающий от соединительной пробки конденсат не загрязняет дистилята, и залив перегоняемой жидкости в собранную аппаратуру не сопряжен с опасностью попадания ее в приемник.

Колбы с верхним отводом применяют для перегонки более легколетучих, а колбы с нижним - для перегонки высококипящих жидкостей /с  $T_{кип.}$  выше  $120^{\circ}\text{C}$ /.

При работе с малыми количествами веществ колбу с верхним отводом иногда удается применять в качестве реакционного сосуда /рис.5-2/. Это удобно, если реакции последует отгонка - тогда не нужно переливать реакционную смесь в другую посуду /меньше потери, меньше загрязненной посуды/.

Насадки, Отвод или алоиж /рис.1-8/ служит для предотвращения испарения с юнца холодильника во время перегонки /примеры, рис.8-1,2/. Для сборки закрытой аппаратуры применяют отводы с патрубком /рис.13-2/.

Насадки служат для присоединения к реакционной колбе нескольких деталей. В качестве примера, на рис.1-9 и 10 показаны двух- и трехрогие насадки /форштосы/, а на рис.9-1 и 2 показаны приборы, собранные с помощью перегонных насадок.

Капельные и дели- Капельные воронки /рис.3-2/ применяют в тельные воронки. составе аппаратуры, когда в ходе работы

необходимо к реакционной смеси по заданной программе прибавлять жидкие реагенты, как, например, показано на рис.6 и 7.

Делительные воронки служат для разделения несмешивающихся жидкостей. Однако они с успехом могут выполнять и роль капельных воронок /рис.6/.

Термометры. В обычных лабораторных установках для измерения температуры чаще применяют ртутные термометры, в специальных установках для этой же цели иногда используют термопары или термометры сопротивления.

Среди термометров общего назначения в обиходе преимущественно два типа: лабораторные /рис.2-4А/ и технические /рис.2-4В/, и те и другие с разными пределами шкалы. Для каждой конкретной работы следует выбирать термометр с наиболее подходящими пределами шкалы и такой, чтобы интересующая часть шкалы не оказалась закрытой /например, пробной/.

Лабораторный термометр /рис.2-4А/ калибруют в условиях полного погружения термометра в среду с измеряемой температурой. При измерениях часть ртутного столба часто выступает из среды с измеряемой температурой. При точных измерениях температуры поэтому в показание термометра приходится вносить поправку к паспортной поправке вводить и поправку на выступающий столбик. Поправки вводятся, например, при ректификации, при регистрации же условий синтеза обычно довольствуются показаниями термометра без поправок.

Технические термометры /рис.2-4В/ калиброваны при погружении лишь хвостовой их части, поэтому в правильных условиях эксплуатации /вся хвостовая часть погружена в среду с измеряемой температурой/ поправка на выступающий столбик не нужна. Технические термометры менее точны, чем лабораторные. Они удобны для измерения температуры в реакционной среде, так как шкала их находится вне аппаратуры и удобно наблюдаема. Конечно, следует применять термометры с нужной длиной хвостовой части.

Крепёжные детали . Обычную лабораторную аппаратуру крепят к штативам с помощью зажимов /лапок/ и муфт.

Зажимы бывают в основном с прокладками двух типов: с кожаными /иногда пробковыми/ для крепления юбок и иных греющихся деталей аппаратуры и с резиновыми для крепления холодных деталей /холодильники, капельные воронки и пр./.

Для крепления стеклянных деталей можно применять лишь зажимы с исправными прокладками, исключаящими соприкосновение стекла с металлом.

Обращаем внимание на непригодность зажимов с резиновыми прокладками для крепления греющихся деталей - по нагреванию резина размягчается и качество крепления ухудшается.

В качестве упоров в лабораторной аппаратуре служат кольца разных размеров.

## ОСНОВНЫЕ ОПЕРАЦИИ ПРИ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

При выполнении синтеза исходные вещества подвергают различным воздействиям: нагреву, охлаждению, перемешиванию и пр. Рассмотрим основные приемы осуществления этих операций.

### НАГРЕВ

Источником энергии лабораторных нагревателей чаще всего являются газ и электричество. Каждый вид обогрева имеет свои преимущества и недостатки.

Газовый обогрев безинерционен, газовые горелки по зажиганию сразу готовы к действию. Газовые горелки весьма просты по конструкции и поэтому надежны в эксплуатации.

На рис.13-5 показана газовая горелка /горелка Бунзена/ наиболее часто встречающаяся в лабораториях. Она состоит из основания /а/, патрубка /в/ для подключения к газовой магистрали регулятора добавочного воздуха /с/ и трубки /д/.

Горелки других конструкций имеют аналогичные детали и зачастую еще кран для регулировки количества газа, т.е. мощности пламени. В случае горелок без крана такую регулировку можно делать с помощью либо крана на газовой магистрали, либо винтового зажима.

В зависимости от количества добавочного воздуха пламя горелки может быть светящимся, бесцветным мягким и шипящим. Для обогрева подходит спокойное бесцветное пламя. Ошибкой является применение шипящего пламени для обогрева — это приводит к быстрому прогоранию и, следовательно, к выходу из строя обогревного оборудования. Шипящее пламя пригодно исключительно для прокаливаний, а также для простейших приемов обработки стекла /оплавление концов, изгиб тонких трубок/.

При обогреве газом во избежание поломки стекла и прогораний следует избегать непосредственного контакта пламени со стеклом. Для этого применяют различные воздушные бани или обогрев на асбестовой сетке. Воронка Бабо является часто применяемой воздушной баней /рис.4-4/, где: /а/-горелка; /в/-воронка, 1-асбестовая прокладка, 2-отражатель пламени; /с/-нагреваемая колба. Для правильной работы этой бани в ней необходима беспрепятственная циркуляция газов горения. На асбестовой сетке нагревают стаканы, конические и плоскодонные колбы. На сетке нагревают также небольшие /до 250-500 мл/ круглодонные колбы. Еще лучше, если колбу обложить и накрыть асбестовым кольцом /рис.4-5а/, а если при этом колбу крепить над сеткой несколько выше, то образуется своеобразная воздушная баня.

Жидкостные бани обеспечивают наиболее равномерный обогрев. Их применяют, когда местные перегревы недопустимы, либо из-за ухудшения результатов, либо из соображений техники безопасности. Бани устраивают из подходящего сосуда, в который наливают жидкость-теплоноситель. На рис.4-7 изображена обычная водяная баня с набором юлец /с/, а на рис. 4-8 баня, устроенная из химического стакана.

Для нагрева до 100° самой подходящей жидкостью для бань является вода; глицерин можно применять до температур при-

мерно до  $130^{\circ}$ , и во избежание испарения он должен быть возможно безводным, а при хранении защищен от проникновения влаги из атмосферы; некоторые марки машинных масел применимы для нагрева до  $200^{\circ}$ , но масляные бани следует тщательно беречь от попадания в них воды, иначе работа с ними не безопасна; силиконовые масла применимы до  $250^{\circ}$ ; легкоплавкие сплавы /типа сплава Вуда/ годны до  $400^{\circ}$ , не следует забывать, что при работе со сплавными банями обогреваемую колбу и термометр нужно извлекать из бани до ее затвердения. С жидкостными банями, за исключением водяной, следует работать под тягой, защищая глаза стеклом вытяжного шкафа, так как бани всегда слегка парят, а металлическая баня, если в ней был случайно разбит термометр, может обусловить ртутное отравление.

Во избежание несчастных случаев, нельзя нагревать органические вещества в банях с окислительными свойствами /нитраты, нитриты калия и натрия, серная кислота/ — возможны взрывы! К сожалению, в руководствах по лабораторным работам такие бани иногда рекомендуются.

Песочные бани обеспечивают менее равномерный нагрев, чем жидкостные, но они не парят; температура нагрева практически не ограничена, и в этом их преимущество. Основным недостатком песочных бань является обстоятельство, что песок царапает стекло и этим может обусловить поломку аппаратуры /прочность поцарапанного стекла уменьшается существенно/. Поэтому мы не советуем применять песочные бани для нагрева стеклянной посуды. Если по каким-либо причинам все же решено в пользу песочной бани, то следует поступать так: песок из бани высыплют, собирают прибор и засыпают осторожно песком. При вдавливании предметов в песок образуются особенно глубокие и опасные царапины.

Песочные бани удобны для нагрева металлических и фарфоровых тиглей, как показано на рис.4-6. Под тиглем следует оставлять достаточный слой песка, а термометр помещать в непосредственной близости от дна обогреваемого предмета.

Обогрев непосредственно пламенем горелки обычной конструкции применяют только в случае металлической или квар-

цевой посуды, если условия процесса это позволяют, стекло и фарфор в этих условиях могут треснуть. Применение на горелке сеточной короткопламенной насадки позволяет обогревать колбы и чашки без асбестовой прокладки или воздушной бани, но обогреваемый предмет в этом случае следует ставить над горелкой так, чтобы пламя не касалось её. Для нагрева малых колб такие насадки не пригодны - у них слишком широкое пламя. В нашей лаборатории недавно сконструирована специальная короткопламенная насадка, в которой газы горения смешиваются с избытком холодного воздуха, в результате температура их понижается настолько, что обогрев на таких горелках без применения воздушной бани становится вполне возможным, конечно, если обогреваемый предмет устанавливать на такой высоте, чтобы пламя не касалось стекла.

Соседство открытого пламени с горючими органическими веществами - основной недостаток газового обогрева. Но при синтезах в малых масштабах и соблюдении условия, чтобы у рабочего места не хранить значительных количеств горючих веществ, этот недостаток несущественен. Автоматизация газового обогрева также довольно кропотлива, поскольку соответствующего оборудования для лабораторий промышленности не выпускает.

Электрообогрев. Электроплитки, погружные нагреватели, обогревные чехлы и инфракрасные излучатели разных размеров и мощностей делают этот вид обогрева удобным. Тем не менее, в условиях учебной лаборатории органического синтеза, где разнообразные работы выполняются во временно создаваемых аппаратах, нагрев газом предпочтителен, как более простой и безинерционный. Пожароопасность из-за наличия открытого пламени при работе с малыми количествами веществ имеет второстепенное значение.

Для нагрева термостатов, трубчатых нагревателей и стационарной, особенно автоматизированной аппаратуры, следует предпочесть электрообогрев.

При необходимости применяют в сочетании с банями.

## ОХЛАЖДЕНИЕ

### Охлаждение реакционной смеси

Реакционные смеси охлаждают преимущественно в жидкостных банях, подобных нагревательным, но заполненным соответствующим охлаждающим агентом. Охлаждение до комнатной температуры проще всего вести с помощью водопроводной воды. В случае продолжительных экзотермических реакций следует применять проточную баню, в которой вода непрерывно меняется. При синтезах в малых количествах можно ограничиться периодической сменой воды в бане или применением бани большего объема. Более глубокого охлаждения можно достичь водо-ледяной баней. Заметим, что вследствие лучшей теплопередачи водо-ледяная баня значительно эффективнее, чем чисто ледяная баня. Улучшению теплопередачи способствует также измельчение льда. Несколько десятков градусов ниже нуля в охлаждающей бане можно достичь путем примешивания в водо-ледяную баню различных солей. Охлаждающие бани, предназначенные для длительной работы, желательно теплоизолировать, например, замотав в полотенце или старый халат. При систематической работе с охлаждающими банями их следует теплоизолировать стационарно, например, зашив в чехол из войлока. Глубокого охлаждения можно достичь твердой углекислотой /применяют совместно со спиртом или ацетоном, или жидким азотом, но не воздухом!/. Охлаждающие бани с углекислотой и жидким азотом устраивают обычно в сосудах Двара.

Реакционные среды, при которых допустимо разбавление водой, очень удобно охлаждать непосредственным добавлением льда.

Конденсация паров осуществляется с помощью холодильников разных типов. Наибольшее распространение имеют прямые холодильники /холодильник Либиха/ и шариковые. Для работ с малыми количествами веществ подходят пальчиковые холодильники.

Прямой холодильник /рис. 2-1/ предназначен прежде всего

для охлаждения паров в приборах для простой перегонки. При работе с не очень летучими жидкостями прямые холодильники применимы и как обратные.

Шариковый холодильник /рис.2-2/ применяется главным образом как обратный. Его основное преимущество перед прямым — большая поверхность охлаждения при одинаковой длине. Шариковый холодильник в дистилляционной аппаратуре нужно монтировать настолько вертикально, чтобы конденсат не задерживался в шариках.

Пальчиковый холодильник /рис.2-3/ в настоящее время относительно мало распространен, но очень удобен при работах с малыми количествами веществ /а именно это современная тенденция научных лабораторий/. На рис.5-1 изображен простой прибор с пальчиковым обратным холодильником, а на рис.8-3 показан дистилляционный прибор. Как и другие холодильники, пальчиковый может быть самых разных размеров.

Ледяной холодильник /Штедлера/, изображенный на рис.13-1, полезен, когда требуется более глубокое охлаждение. Рубашку такого холодильника легко устроить из сынянки с нижним тубусом, отрезав дно и обшив его с целью теплоизоляции войлоком. Расширенным концом холодильник подключается к дистилляционной аппаратуре, а узким сообщается с атмосферой или подключается к вакуумной аппаратуре. Холодильник заполняют водо-ледяной смесью или, если нужно, солевой охлаждающей смесью для получения еще более низкой температуры. При пополнении холодильника льдом вода самотеком вытекает из боковой трубки, к которой присоединяют резиновый шланг, направленный в канализацию.

Иногда ледяной холодильник делают в виде змеевика, но тогда он более хрупок.

## ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

Перемешивание необходимо для лучшего смешения компонентов гетерогенной системы, для улучшения теплообмена при сильно экзотермических реакциях и для быстрого распределе-

ния прибавляемых реагентов по всему объему, когда местное повышение концентрации их нежелательно.

Перемешивание можно осуществлять взбалтыванием, с помощью стеклянной палочки и механически, с помощью мотора. Кипение реакционной смеси и пропускание пузырьков инертного газа через реакционную смесь также способствуют перемешиванию.

При скоротечных реакциях в несложной аппаратуре оправдано ручное перемешивание, в остальных случаях это делают механически.

Взбалтывание является простейшим приемом ручного перемешивания. Этот эффективный вид перемешивания применим лишь в достаточно простой аппаратуре, например, в юнической колбе, иногда снабженной обратным воздушным холодильником. Для проведения продолжительных реакций /обычно на холоде/ существуют специальные машины для взбалтывания. Некоторые реакции между жидкой и газовой фазами проводятся также в установках, в которых перемешивание осуществляют взбалтыванием /например, гидрирование/.

Палочкой перемешивают также лишь в простейших случаях и когда реакционная смесь слишком вязка для взбалтывания. При перемешивании значительных объемов вместо палочки лучше применять лопаточку. Чтобы не разбить колбу, применяют, по возможности, палочку из нежесткого материала - пластмассовую, деревянную. Стеклянную палочку применяют лишь при крайней необходимости, и, если свойства реакционной среды позволяют, на конец палочки одевают отрезок резиновой, полиэтиленовой или поливинилхлоридной трубки. При перемешивании непокрытой стеклянной палочкой следует предпочесть более толстостенную стеклянную посуду, и само перемешивание нужно вести с особой осторожностью.

Механическое перемешивание применяют при более продолжительных реакциях. В настоящее время оно вполне доступно в любой лаборатории благодаря наличию малогабаритных электромоторов. Для привода мешалок легко приспособить моторы настольных вентиляторов, как это сделано в лабораториях нашего института, а также моторы для швейных машин. Последние менее желательны, так как содержат источник искр - коллек-

тор, т.е. они взрывоопасны. При применении асинхронных моторов /от вентилятора/ регулировку скорости легко осуществить с помощью ступенчатого шкива. Следует учесть также, что моторы от вентиляторов не приспособлены для работы в вертикальном положении. На рис.4-2 изображен привод мешалки со ступенчатым шкивом, показано также, как взаимно расположить мотор и приводной шкив, чтобы обеспечить неспадание ремня. Если регулировки скорости мешалки не требуется, вал мотора можно соединить с валом привода мешалки с помощью тонкой вакуумной резины, как показано на рис.4-3. Привод мешалки осуществляет передачу движения от мотора к мешалке и одновременно является ее опорным подшипником. Мешалку к оси привода проще всего крепить посредством отрезка резиновой трубки.

В последнее время промышленностью выпускаются специальные приводы для лабораторных мешалок регулируемой скорости с гибким валом и патроном для крепления мешалки. Это весьма удобные устройства, но пока еще достаточно дороги и малодоступны для массового применения в учебных лабораториях.

В литературе описано много разновидностей мешалок для лабораторной аппаратуры. В нашей лаборатории для перемешивания жидкостей с успехом применяется турбинная мешалка /рис. 2-5А/. При быстром вращении такая мешалка захватывает в нижнее отверстие жидкость и разбрасывает ее, обеспечивая таким образом интенсивное перемешивание. В большинстве случаев, особенно, если реакционная среда содержит твердые осадки, мешалку целесообразно устанавливать возможно ближе ко дну реакционного сосуда. Но при перемешивании несмешивающихся жидкостей наибольший эффект дает мешалка, расположенная несколько ниже раздела фаз. Мешалка, изображенная на рис.2-5В, применяется при реакциях газов с жидкостью. Для эффективности работы такая мешалка устанавливается так, чтобы в жидкость погружался лишь нижний заостренный ее юнец. При быстром вращении она захватывает жидкость, приподнимает центробежной силой и разбрасывает в газовой фазе в виде мельчайшего тумана. При газовых реакциях газ вводится возможно поближе ко дну реакционного сосуда с помощью стеклянной трубки, чтобы поднимающиеся пузырьки газа перемешивали реакцион-

ную среду. Во избежание возможной иногда закупорки газоподводящей трубки твердыми продуктами реакции, ее делают возможно широкой. Целесообразно и дополнительное механическое перемешивание, например, турбинной мешалкой, которую помещают над газовой струей.

Подшипник мешалки зачастую необходимо уплотнить. Подшипником мешалки может служить отрезок стеклянной, резе металлической трубки, смазанный ничтожной кашей касторового масла. Классическим уплотнением считается жидкостной затвор /рис.3-7/, который часто заполняют ртутью и поэтому обычно называют ртутным. Другие жидкости из-за недостаточной плотности мало пригодны для уплотнения аппаратуры. Вследствие ядовитости массовое применение ртутных затворов в учебной лаборатории не желательно, и, кроме того, они не применимы в вакуумной аппаратуре. Достаточно надежны, но малодоступны уплотнения, в которых ось мешалки пришлифована к подшипнику.

Простейшим затвором является уплотнение из отрезка резиновой трубки /рис.3-8/. Затвор следует делать из отрезка эластичной вакуумной резины или из небольшой соответственно просверленной пробки. При устройстве резинового затвора следует добиваться, чтобы он равномерно окаймлял отверстие подшипника и чтобы резина касалась оси мешалки лишь узким краем /рис.3-8А/. На уплотнение наносится капля касторового масла, край уплотнения слегка оттягивается пальцем и смазка попадет в промежуток между стеклом и резиной. Уплотнение, изображенное на рис. 3-8В, неудачно, хотя и рекомендуется большинством руководств по лабораторной технике: в нем смазка не проникает к трущей поверхности, уплотнение излишне нагружает мотор, нагревается и в результате теряет плотность.

Резиновый затвор устраивается так: острым ножом, смазанным слегка глицерином, отрезают кусочек /около 15 мм/ вакуумного шланга, внутренний диаметр которого несколько меньше диаметра оси мешалки. Смазав резину внутри слегка глицерином, натягивают ее на ось подшипника до тех пор, пока диаметр центрального отверстия останется лишь немного меньше диаметра оси мешалки. Во время работы подшипник смазывает-

ся касторовым маслом и, если уплотнение нагрелось, его на мгновение оттягивают от оси, смазка проникает в щель, и нагрев прекращается. Обычно уплотнение изготавливают непосредственно перед применением. Тщательно устроенный резиновый затвор вполне надежен даже в вакуумной аппаратуре, но не выдерживает сколько-нибудь значительного избыточного давления и быстро выходит из строя при соприкосновении с органическими растворителями. Надежность резинового затвора становится практически абсолютной, если его вывести из зоны действия паров, как это имеет место в холодильнике с мешалкой /рис. 3-9/. Для подобного устройства необходим холодильник с внутренним диаметром 10-12 мм, а стержень мешалки должен быть снабжен фторопластовой муфтой /а/ так, чтобы оставался достаточный просвет для прохода паров и стекающего вниз конденсата.

## О С Н О В Н Ы Е   С Т А Д И И О Р Г А Н И Ч Е С К О Г О   С И Н Т Е З А

При выполнении учебного задания по синтезу какого-нибудь органического препарата или при синтезе какого-нибудь недобывшегося нам малодоступного органического вещества работу следует проводить в определенной последовательности. Прежде всего синтез необходимо подготовить теоретически /выбрать методику и пр./, наметить и собрать аппаратуру, произвести сам синтез и, наконец, очистить полученное вещество до нужной степени. Рассмотрим эти стадии.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА СИНТЕЗА

Прежде всего знакомятся с физико-химическими свойствами получаемого соединения. Это делают с помощью справочников. Вначале можно обратиться к наиболее доступным из них /1, 2,3/, а при необходимости - к наиболее полным /4/. В последнем имеются рефераты статей, содержащих описание способов получения, а также ссылки на оригинальную литературу.

Выбирают способ синтеза. Предписания по синтезу многих органических препаратов содержатся в руководствах по органическому синтезу /5,6,7,8,9,10 и др./, в специальных сборниках /12,13,14 и др./ и в оригинальной литературе, отыскиваемых с помощью справочника Бейльштейна /4/ или реферативных журналов /16,17,18/. Руководства по пользованию справочником Бейльштейна и реферативными журналами даются, в частности, в справочнике химика /1а, т.1, стр.109/.

Если имеется несколько способов синтеза, останавливаются на самом приемлемом, исходя из сложности аппаратуры, доступности и цены исходных реагентов, условий безопасности, продолжительности синтеза и очистки, степени трудности выделения и очистки получаемого вещества. Окончательное решение обычно является компромиссным.

При выборе способа синтеза, нередко удается найти готовое предписание, но и в этом случае его следует критически рассмотреть и наметить оптимальный ход синтеза, с учетом теоретических предпосылок и имеющегося в наличии лабораторного оборудования. Ошибкой является слепое следование букве предписания.

В других случаях удается найти предписание по синтезу близкого по структуре вещества с требуемым. Тогда неизбежно более или менее существенное изменение описанных условий синтеза, а также способов выделения и очистки.

При теоретической подготовке к синтезу совершенно необходимо по общим курсам органической химии освежить в памяти разделы курса, связанные с группами веществ, к которым относятся встречающиеся в работе соединения в виде исходных, основных и образующихся по побочным реакциям.

Наконец, перед началом синтеза выписывают из справочников основные физико-химические свойства всех /основных и побочных/ соединений, встречающихся в работе.

## АППАРАТУРА ДЛЯ СИНТЕЗА

При синтезе воздействие реагентами на исходные соединения осуществляют в определенной аппаратуре, позволяющей лучшим образом осуществить все намеченные операции. В зависимо-

сти от конкретных условий, аппаратурой иногда может служить пробирка, стакан или колба, в которых смешивают реагенты, в других же случаях требуются весьма сложные устройства. На рисунках 5, 6 и 7 приведены примеры аппаратур для синтеза.

Хотя бы ради экономии времени, для каждого синтеза выбирают возможно простую аппаратуру, но такую, которая позволила бы наилучшим образом и безопасно выполнить все намеченные операции. Например, если по ходу синтеза целесообразно перемешивание, а аппаратура собрана без мешалки, то экономия за счет упрощения весьма сомнительна: либо результат синтеза окажется неудовлетворительным, либо затрата времени на ручное перемешивание окажется значительно больше, чем на сборку аппаратуры с мешалкой.

#### Коммуникации и соединения

Все части аппаратуры для синтеза должны между собой сообщаться по соответствующим коммуникациям.

Коммуникации. Транспортировка газа к горелкам, подвод и отвод охлаждающей воды на небольшие расстояния в химической аппаратуре осуществляют с помощью резиновых шлангов. Специальные толстостенные резиновые шланги применяются для вакуумных коммуникаций. Но ошибочно применение резиновых и большинства пластмассовых трубок для проводки органических жидкостей и особенно паров. Подходят стеклянные и коррозионно-стойкие металлические трубки. Иногда приходится коммуникационные трубки соединять отрезками резинового или пластмассового шланга. В этом случае трубки соединяют встык, а пластмассовое или резиновое соединение упрочняют, обмотав его изоляционной лентой.

Во всяком случае, при устройстве коммуникации любого назначения, в первую очередь, следует убедиться, что транспортируемый по ней реагент не разрушает материал трубопровода.

Коммуникации для транспортировки паров должны иметь достаточное сечение /трубки с диаметром 8 мм/, чтобы в отдельных частях аппаратуры не создавалось значительного избыточного давления.

Соединения. Детали аппаратуры для синтеза соединяют ли-

бо с помощью пробок /резиновых и корковых/, либо на шлифах. Шлифовые соединения наиболее совершенны, но в учебной аппаратуре применяются преимущественно пробковые как более дешевые, эластичные и менее хрупкие в руках еще не очень опытного химика.

В обиходе имеются корковые и резиновые пробки.

Корковые пробки бывают трех видов: с поперечными порами, с продольными порами и клеенные из пробковой мелочи. Последние практически не пригодны для соединений, а пробки с продольными порами требуют дополнительного уплотнения, например; обмазкой раствором ацетилцеллюлозы. Соединения на корковых пробках не применимы в вакуумной аппаратуре. Соединения на корковых пробках выполняют так. Подбирают пробку несколько больше закрываемого отверстия, или лучше такую, которая входит в отверстие узким концом. Обминают ее и сверлят /см. ниже/ нужные отверстия; при необходимости обработкой напильником подгоняют размер пробки под отверстие. Отверстия внутри и пробка снаружy смазываются слегка вазелином; вставляют соединяемые трубки и слегка вращая взад-вперед легким усилием вставляют пробку на  $\frac{1}{3}$  —  $\frac{1}{2}$  от ее длины.

Корковые пробки весьма устойчивы к органическим растворителям, легки и удобно обрабатываются. Недостатки же их в слабой устойчивости к кислотам и щелочам и недостаточной герметичности для вакуумной аппаратуры. Химическая устойчивость корковых пробок может быть несколько повышена путем умеренного нагрева в парафине или обжигом поверхности. При кратковременной эксплуатации корковые пробки устойчивы до температуры, порядка  $150^{\circ}$ .

Резиновые пробки в настоящее время самые доступные, ими чаще всего и пользуются для сборки лабораторной аппаратуры. Резиновые пробки нумеруют — номер показывает диаметр пробки в узкой части конуса. Поскольку подгонка размеров резиновых пробок механической обработкой практически неосуществима, в лабораториях приходится иметь достаточный запас пробок разных номеров. Но подгонка размеров достаточно эластичных пробок в некоторых пределах все же возможна при исполь-

зовании следующего приема: если пробка маловата, отверстие сверлят несколько меньшего диаметра, чем диаметр вставляемой трубки; если же пробка немного велика, отверстие, наоборот, сверлят немного большее. После сборки в обоих случаях получают надежное соединение.

На рисунке 4-1 изображены пробковые соединения разного качества: 4-1с - пробка "сидит" глубоко и, набухшую от органических жидкостей, ее не извлечь при разборке аппаратуры; а реакционная среда чрезмерно загрязняется продуктами, извлекаемыми из пробки органическим растворителем; 4-1в - пробка велика, разбухнув от органических жидкостей она может легко выскочить; недостатком соединения является, кроме того, то, что проходящая через пробку трубка недостаточно продета; 4-1а - удачное пробковое соединение, пробка входит в горло на  $\frac{1}{3}$  -  $\frac{1}{2}$ .

Резиновые пробки эластичны, дают вакуумо-плотные соединения, не разъедаются кислотами и щелочами, но набухают в органических растворителях. При кратковременной эксплуатации они выдерживают температуру до 150°. По специальным заказам резиновые пробки могут быть изготовлены из сортов резины, устойчивых в самых разнообразных условиях.

При соединении деталей с помощью резиновых пробок и трубок в качестве смазки применяют глицерин, а еще лучше - касторовое масло /но не вазелин, как это иногда советуют в руководствах/. Несмазанные соединения и особенно смазанные вазелином, после некоторого времени разобрать чрезвычайно трудно.

Сверление пробок /см. также рис. 13-6/. От качества просверленных отверстий зависит плотность всего прибора.

Для работы выбирают сверло нужного диаметра, если его юнец деформирован, например, враструб /С/, то его спиливают напильником. Затачивают сверло, поместив его на оправу, как на рисунке /А/. При точке сверло и нож вращают в разные стороны, чтобы стенка сверла набегала на режущую кромку ножа, прижимая нож /а2/ к сверлу и избегая нажатия сверла на оправу /а1/ вдоль оси /иначе будет раструб!/. Правильно заточенное сверло имеет острую режущую кромку и цилиндрическую форму по всей длине /В/.

Сверлят пробку с узкого конца. Сверло или пробку на месте предполагаемого отверстия смазывают /глицерином, растительным маслом или, на худой конец, водой/ и, примерив, легким прижимом и вращением вперед-назад производят сверление на горизонтальной поверхности. При сверлении следят, чтобы отверстие получилось нужного направления. Если сверление затруднится, приподнимают сверло, чтобы смазка проникла в щель. Под конец операции под пробку кладут резину /другую пробку/, чтобы предохранить сверло от деформации, а мебель от порчи. Заканчивание сверления с упором в руку приводит к порезам. Наконец, специальным толкателем или сверлом меньшего диаметра из сверла выталкивают высверленную часть пробки.

Сверление не составляет труда, если исправное сверло хорошо заточено /рис.13-6В/, если достаточно интенсивно вращать сверло и не сильно нажимать вдоль оси, если время от времени приподнимать сверло, чтобы смазка затекала в щель.

Соединения на шлифах осуществляются с помощью взаимно пришлифованных муфты и керна. Различают шлифовые пары и стандартные шлифы. В шлифовых парах определенный конус пришлифован к своей муфте. В лабораториях применяются шлифовые пары в виде стеклянных кранов и сыянок с притертыми пробками. Другое оборудование со шлифованными парами в настоящее время почти не изготавливается.

Стандартные шлифы выпускают со строго определенной конусностью. Размеры также стандартизированы и обозначаются у шлифа. Например, пометка у шлифа: "НШ 14,5" обозначает внутренний диаметр широкой части шлифа в мм. Все стандартные /нормальные/ шлифы одинакового номера взаимозаменяемы. В настоящее время чаще встречаются детали приборов со шлифами: 14,5; 19 и 29. Из деталей с нормальными шлифами можно быстро собрать любую установку. Благодаря отсутствию пробок в приборах на шлифах можно работать с любыми реагентами, за исключением концентрированных щелочей, при повышенной температуре, плавиковой кислоты и ее солей.

Из-за жесткости соединений приборы на шлифах требуют ос-

торожности и большого опыта работающего при обращении с ними. Это одна из причин, почему на первых стадиях обучения работе с лабораторной аппаратурой предпочитают менее удобные приборы с эластичными пробковыми соединениями.

Шлифы довольно легко заедают и это их недостаток; по этой причине нелегко разобрать аппаратуру на шлифах, если она продолжительное время была в эксплуатации. Это же относится и к кранам.

При работе со шлифами следует учитывать следующее.

1. Шлифы нельзя складывать и проворачивать без смазки.
2. При сборке шлифовых соединений их смазывают, предварительно тщательно вытерев мягкой тканью. На керн шлифа наносят тонкий слой смазки и соединяют шлиф легким проворачиванием взад-вперед. Хороший, правильно смазанный шлиф прозрачен.

В зависимости от условий работы приборов применяют разные смазки для шлифов, чаще это углеводородные смеси типа вазелина. Если прибор должен работать при повышенной температуре, применяют высоковязкие смазки, иногда твердые при обычной температуре. При применении таких смазок перед сборкой и разборкой соединений шлифы следует подогреть. При еще более высоких температурах /250° и выше/ хорошо смазывать шлифы графитом /мягким карандашом/. В приборах для анализа, где обычная смазка иногда недопустима, шлифы смазывают графитом лишь слегка, только в их верхней половине.

3. Шлифовые соединения разбирают по возможности сразу по окончании работ, лучше, когда аппаратура еще не остыла.

4. Следует избегать попадания в шлифовые соединения щелочных растворов, нежелательны также солевые растворы. Если по условиям работы такое соприкосновение неизбежно, то прибор необходимо разобрать сразу же по окончании работ.

5. При разборке шлифовое соединение нагружают умеренно-растягивающим усилием, одновременно покачивая. Это нужно делать терпеливо, избегая усилий, могущих привести к поломке. Если в течение нескольких минут шлиф все же не разъединится, можно его слегка подогреть и повторить попытку разъема /но если в шлифовое соединение проникли щелочные или соле-

вые растворы, лучше не подогревать: это может привести к безнадёжному слипанию шлифов/. Если и прогрев не приводит к цели, можно налить на шлиф немного бутилового или пентилового спирта и после нескольких часов повторить попытку разборки. Если шлиф заело под влиянием солей или щелочей, можно попытаться отмочить его водой, что удается иногда по истечении многих дней.

Краны в аппаратуре синтеза встречаются преимущественно в делительных воронках. Невнимание к ним было часто причиной неприятностей. Перед применением следует убедиться в качестве крана. Хороший кран, будучи слегка смазанным, прозрачен и проворачивается легко.

При малейших сомнениях в качестве крана его следует разобрать и вытерев керн и муфту насухо, нанести на керн узкую полосу смазки тонким слоем. При вставлении керна в муфту, на смазанной стороне крана должна образоваться прозрачная полоса, которая не меняет формы при покачивании керна в муфте. Если равномерной прозрачной полосы не образовалось или если эта полоса прерывиста и меняет форму при покачивании, то кран брак и к применению не пригоден. Качественный кран снова разбирают, керн смазывают по всей длине и ставят на место. Сушат детали с кранами в сушильном шкафу с разобранными кранами, помня, что краны - шлифовые пары и керн каждого крана после сушки должен быть вставлен в свою муфту. По окончании работы краны, особенно бывшие в соприкосновении с водными растворами солей и щелочей, следует сразу промыть и смазать, иначе при хранении их может завестись из-за кристаллизации солей.

### Сборка аппаратуры

Сборка аппаратуры - это лишь подготовительный этап к синтезу. Чтобы сделать это качественно и с минимальной тратой времени, следует придерживаться определенного порядка действий - непоследовательность в этом отношении бывает нередко причиной поломки весьма хрупких стеклянных деталей. Советуем руководствоваться при сборке аппаратуры нижеприведенными общими принципами.

1. Подыскивают необходимые для сборки аппаратуры детали: колбы подходящего размера, холодильники, насадки и прочее. Проверяют, нет ли трещин, небольшие сбои у краев отшлифовывают наждачным бруском. Проверяют качество кранов и смазывают их. Если нужно, делают уплотнение оси мешалки, и сушат все, если требуется.

2. Подыскивают пробки, сверлят необходимые отверстия.

3. Штатив принято ставить так, чтобы передний край его был параллелен краю стола и отстоял от него на 5-10 см. Муфты к штативу крепят винтом с правой стороны с вырезом вверх. Весь прибор монтируют возможно ближе к штативу. Неподвижная упорная лапка зажимов должна быть нежней. Винт зажима ставится по правую руку. Из соображения удобства или целесообразности положение зажимов или винтов может быть, конечно, и иным.

4. Собирают приборы снизу вверх, тогда возможных переделок будет меньше.

5. Сначала устанавливают крепежные детали и только после этого крепимые ими стеклянные. Нельзя даже временно оставлять стеклянные детали на весу, например, удерживаемых лишь силой трения на пробке.

6. При сборке аппаратуры внимательно следят, чтобы нигде стеклу не касалось стекла или металла.

7. Стеклянные детали крепятся зажимами так: зажимают деталь в зажим пальцами с нужным усилием и это положение фиксируют винтом зажима. Крепление прямым завинчиванием нередко приводит к раздавливанию стекла.

8. Установку соединяемых деталей выполняют в такой последовательности: совмещают оси соединяемых деталей, подогнав соответственно крепежные зажимы; соединяют детали и окончательно укрепляют зажимом.

9. Если аппаратура должна располагаться на нескольких штативах, то крепят на каждом штативе соответствующие детали. Наметив общую высоту прибора, уточняют положение штативов друг относительно друга и положение деталей на штативах так, чтобы оси соединяемых деталей совпадали. Соединяют части прибора и окончательно укрепляют зажимами.

10. Как правило, аппаратуру собирают без веществ и реактивов. Последние вносятся в прибор лишь после осмотра и проверки работоспособности.

11. Разборку прибора начинают с разъема соединений, ослабив предварительно соответствующие зажимы. Дальнейший порядок разборки обратен сборке.

В заключение в качестве примера опишем сборку двух приборов, реакционного /рис.7-3/ и дистилляционного /рис.8-1/.

Сборка реакционного прибора. Как описано выше, подбирают необходимые детали прибора и осматривают их: все ли цело, надежен ли кран, все ли сухо /прибор предназначен для работы в условиях отсутствия влаги/.

Подбирают пробки и сверлят в них отверстия. Заполняют осушительные трубки гранулированным свежeproкаленным хлористым кальцием, положив на дно неплотную пробочку из ваты и неплотно прикрыв сверху ватой. Делают уплотнение оси мешалки.

Берут штатив, на платформу его помещают горелку, крепят опорное кольцо и ставят на него водяную баню. Крепят к штативу зажим для реакционной колбы и саму колбу, уточняют положение колбы и окончательно закрепляют. Крепят к штативу зажим для холодильника с мешалкой и сам холодильник, совмещают ось холодильника с осью горла колбы; ослабив зажим, присоединяют холодильник к колбе, и снова укрепляют его зажимом. Соединяют с колбой термометр и осушительную трубку для вводимых реактивов. Крепят к штативу зажим и к нему капельную воронку, совмещают ось воронки с осью осушительной трубки, ослабив зажим, присоединяют воронку к осушительной трубке и снова укрепляют зажимом. Устанавливают привод мешалки так, чтобы он обеспечивал необходимую высоту мешалки от дна реакционной колбы и чтобы оси привода и мешалки совместились; укрепляют привод; соединяют мешалку с приводом; от руки проворачивают мешалку, смазывают касторовым маслом уплотнение и, если мешалка свободно не проворачивается, уточняют положение привода. Устанавливают на место мотор и приводной ремень, делают пробный пуск мешалки. Делают подвод и отвод охлаждающей воды и газа к горелке. Еще раз осматри-

вают прибор. Опускают водяную баню, отсоединяют реакционную колбу, вводят нужные реактивы и снова собирают прибор. Впрочем, твердые неедкие реактивы можно было бы ввести и до сборки, а жидкости залить через делительную воронку, не разбирая прибора. Заливают в баню жидкость, пускают через холодильник охлаждающую воду и приступают к синтезу в согласии с намеченной программой.

Разбирают прибор в обратном порядке: выпускают из холодильника охлаждающую воду, снимают ремень привода, отсоединяют мешалку, разбирают все соединения и т.д.

Дистилляционный прибор /рис.8-1/ можно собрать примерно в такой последовательности. Подобрал необходимые детали и убедившись в их целостности, крепят на каждом штативе соответствующие детали: к одному из штативов укрепляют зажим и к нему перегонную колбу с термометром, а к другому - холодильник с отводом. К холодильнику крепят шланги для воды. Наклон холодильника приводят в соответствие с наклоном отводной трубки перегонной колбы. В зависимости от высоты горелки или приемника фракций намечают общую высоту прибора и устанавливают перегонную колбу на соответствующей высоте. Уточняют положение штатива с холодильником и на штативе положение холодильника так, чтобы оси отводной трубки перегонной колбы и холодильника оказались на одной линии. Ослабив зажим присоединяют холодильник к отводной трубке и снова укрепляют его зажимом. Еще раз бегло осматривают, все ли в порядке, заливают в прибор перегоняемое вещество /например, через отверстие для термометра/, бросают в колбу кипелку, ставят термометр на место, включают в холодильник слабый ток охлаждающей воды и приступают к перегонке.

Если в собранном приборе необходимо что-либо поправить или желают прибор переместить, то, во избежание поломки отводной трубки перегонной колбы, необходимо временно отсоединить холодильник, расслабив удерживающий его зажим. Демонтаж прибора начинают также с отсоединения холодильника.

## ВЫПОЛНЕНИЕ СИНТЕЗА

Синтез выполняют согласно подготовленному к работе предписанию, регулируя режим и регистрируя показатели работы на разных этапах в журнале.

По окончании работы прибор разбирают, дав ему несколько остыть.

## ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ

Выделение и очистка получаемых при синтезе веществ основывается на различии физико-химических свойств различных химических соединений.

Зачастую получаемое вещество в более или менее чистом виде выделяется как осадок или дистиллят уже при синтезе, но еще чаще выделение и очистка получаемого вещества является наиболее трудоемкой операцией синтеза. Особенно трудно получить вещества с большой степенью чистоты. Для обычных целей степень чистоты препаратов 99% считается достаточной, но для аналитических образцов и некоторых полупродуктов /например, предназначенных к полимеризации/ этот показатель должен быть 99,9% и выше.

Ниже кратко рассмотрены часто встречающиеся в лабораторной практике методы очистки и выделения веществ. Нередко применяют и комбинации из нескольких методов.

## ПЕРЕГОНКА И РЕКТИФИКАЦИЯ

Процесс, при котором исходную смесь веществ кипятят, образующиеся пары конденсируют и собирают в виде дистиллята, называют перегонкой. Нелетучие при температуре перегонки компоненты смеси окажутся в итоге отделенными в виде дистилляционного остатка.

При перегонке смеси веществ с не сильно отличающимися температурами кипения полного разделения получить не удается, хотя и здесь в начале процесса получают обогащенный

легкокипящим компонентом дистиллят. Такую смесь можно разделить более сложной разновидностью перегонки - ректификацией.

На примере бинарных смесей изложим кратко закономерности, лежащие в основе дистилляционных процессов, справедливые в принципе и в случае более сложных смесей.

Вспомним здесь, что кипение начинается, когда давление пара жидкости /и смеси жидкостей/ сравняется с внешним давлением. Другими словами, при температуре кипения давление пара жидкости равно внешнему давлению. Далее, парциальное давление пара вещества А зависит, помимо температуры, от мольной концентрации этого вещества в смеси /закон Рауля/:

$$P_A = P_{A0} \cdot X \dots\dots\dots 1,$$

где  $P_A$  - парциальное давление пара вещества А в смеси;

$P_{A0}$  - давление пара чистого вещества А при той же температуре;

X - мольная доля вещества А в смеси /меняется от 1 до 0/.

Закон Рауля строго применим к идеальным растворам, т.е. к таким, в которых межмолекулярные взаимодействия между молекулами А-А, А-В и В-В одинаковы /А и В - компоненты смеси/. На практике закон Рауля с достаточным приближением соблюдается нередко, но резкие отклонения свойств смеси веществ от идеальных встречаются часто. В определенных условиях неидеальные смеси образуют азеотропы. Азеотропные /нераздельнокипящие/ смеси имеют при постоянном давлении постоянный состав и постоянную температуру кипения. Когда притяжение молекул А-В меньше, чем А-А или В-В, то давление пара смеси веществ окажется выше, чем по расчету по уравнению /1/ и образуется азеотроп с минимальной температурой кипения. Когда же притяжение молекул А-В значительно сильнее, чем А-А или В-В, то давление пара смеси ниже расчетного и образуется азеотроп с максимальной температурой кипения.

Нераздельнокипящие смеси дистилляцией или ректификацией

принципиально неразделимы /с изменением давления разделение иногда все же удается/. Так, при ректификации смеси этанола с водой получают дистиллят /azeотроп/ с минимальной температурой кипения /78,15°/, содержащий около 5% воды и 95% спирта, тогда как чистый спирт кипит при 78,3°, а вода при 100°. Образование нераздельнокипящих смесей является принципиальным ограничением применения перегонки и ректификации для очистки веществ. Явление это весьма распространено, поэтому, приступая к очистке веществ перегонкой, необходимо убедиться, не образуют ли они азеотропных смесей. Чаще всего приходится иметь дело с нераздельнокипящими смесями, содержащими воду. С большой уверенностью можно утверждать, что все органические вещества, смешивающиеся с водой неполностью, образуют с нею азеотропные смеси. Предельным случаем азеотропии с водой является полная не-смешиваемость компонентов, здесь парциальное давление каждого компонента не зависит от его количества в смеси, но подробнее этот случай разобран в разделе "Перегонка с водяным паром". Образование азеотропов с водой нередко используется для осушки органических веществ /см.сущка/.

### ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА

Как уже отмечалось, простой перегонкой можно отделять нелетучие при температуре перегонки компоненты смеси от летучих. В практике органического синтеза простой перегонкой отгоняют легкокипящие растворители из смесей, если температура кипения их ниже, по крайней мере на 100-120°, чем у основного вещества. Применение простой перегонки для очистки веществ, как часто советуют в предписаниях, редко приводит к получению достаточно чистых препаратов, для этой цели больше подходит ректификация.

Конечно, многократное повторение простой перегонки приводит к разделению компонентов смесей и с относительно близкими температурами кипения, но процесс этот /дробная перегонка/ трудоемок и кропотлив. Поэтому, предлагаемую иногда в предписаниях дробную перегонку во всех случаях следует заменить ректификацией.

Аппаратура для  
простой перегонки

В зависимости от конкретных условий, количества перегоняемой смеси, температуры кипения, наличия деталей и т.д., применяют различные приборы для перегонки, но все они имеют общие части: нагреватель, емкость для исходной смеси, термометр для регистрации температуры паров /иногда отсутствует/, холодильник и приемник фракций дистиллята. Показанные на рисунках 8-1, 2, 3, 4; 9-1, 2 дистилляционные установки не исчерпывают всех практически применяемых.

Наибольшее распространение имеет "классический" прибор простой перегонки /рис.8-1/, состоящий из перегонной колбы /колбы Вурца/, термометра, нисходящего холодильника /холодильник Либиха/, отвода /алонжа/ и приемника дистиллята. Соединения в данном приборе пробковые, но они могут быть и на шлифах. Иногда этот же прибор применяют с воздушным холодильником, т.е. с холодильником без водяной рубашки.

Прибор, изображенный на рис.9-1, отличается от предыдущего лишь тем, что вместо перегонной колбы применена круглодонная с перегонной насадкой. Применяется этот вариант, когда нежелателен перелив реакционной смеси из одной колбы в другую или когда нет перегонной колбы нужного размера.

Прибор, показанный на рис.8-2, применяют для перегонки малых количеств веществ. Роль холодильника здесь выполняет приемник, погруженный в баню с водой /при необходимости ледяной/. Высококипящие вещества охлаждаются уже в отводной трубке колбы, которая выполняет таким образом роль воздушного холодильника.

Прибор с пальчиковым холодильником /рис.8-3/ удобен, когда рабочее место ограничено, когда необходимо работать в закрытой аппаратуре и когда работают с малыми количествами вещества.

Для отгонки большого количества растворителя иногда применяют прибор с упрощенной насадкой без термометра /рис. 9-2/.

Обращаем внимание, что приборы для перегонки не должны иметь на пути дистиллята мест, где задерживается конденсат. Из этих соображений в перегонных приборах с шариковым холо-

дильником последний монтируют вертикально /рис.8-4/ и избегают применения в дистилляционных установках с наклонным холодильником холодильников неудачной формы /рис.2-1А/.

Техника про-  
стой перегонки

1. Намечают количество и пределы кипения предполагаемых к отбору фракций. Намечают размер и тип перегонной аппаратуры. Если при перегонке имеется вероятность выделения вредных паров или газов или если обогрев намечается масляной или металлической баней, намечают монтаж установки под тягой и другие меры предосторожности.

2. Подбирают нужные для сборки прибора детали и осматривают их: все ли цело и сухо. Собирают прибор /см. также стр.27 и 29/. Убеждаются в правильности положения термометра: он должен располагаться по оси колбы с шариком несколько ниже отводной трубки.

3. Заливают в прибор перегоняемое вещество, например, временно удалив термометр, и бросают в колбу кипелку. Окончательно собирают прибор, еще раз проверяют, все ли в порядке, включают в холодильник слабый ток охлаждающей воды и приступают к обогреву.

4. Ведут перегонку. Когда жидкость в колбе закипит, пытаются отрегулировать обогрев, чтобы скорость кипения была оптимальной. При падении в приемник дистиллята первой капли записывают показание термометра, которое принимают за начало кипения. Регулируют скорость обогрева так, чтобы дистиллят шел со скоростью около 1-2 капель в секунду /при количестве исходной смеси 200 мл и менее/. В процессе перегонки следят за скоростью выхода дистиллята, за показанием термометра, при необходимости меняют приемник фракции и регулируют интенсивность обогрева, следят за поведением перегоняемой смеси и за общим порядком. При обнаружении неполадок, угрожающих поломкой, сейчас же гасят горелку. Особенно внимательным следует быть в конце перегонки, не допуская испарения жидкости из колбы досуха.

Перегонку прекращают, когда отобраны все нужные фракции или перегоняемое вещество кончилось. Прекращают перегонку

и в случае разложения вещества в перегонной колбе /белые пары/.

5. После достаточного охлаждения разбирают прибор /оставляют приемник дистиллята, выпускают воду из холодильника, отсоединяют холодильник и т.д./ . Продукты перегонки используют по назначению, детали прибора очищают.

Наконец заметим, что, когда все хорошо отрегулировано, процесс перегонки требует относительно мало внимания экспериментатора. Однако на определенных этапах процесса необходимо непрерывное наблюдение. Нельзя ни на минуту оставлять установку без наблюдения в начале процесса, когда кипение еще не началось, в периоды смены приемников фракций и в конечный период, когда в колбе перегоняемой жидкости совсем мало.

## РЕКТИФИКАЦИЯ

Простая перегонка, повторенная многократно, в принципе может привести к разделению компонентов смеси. На практике это, однако, слишком громоздко. Поэтому для разделения смеси веществ с близкими температурами кипения применяют ректификацию. Схема простейшей ректификационной установки приведена на рис.10-1. Основными частями установки являются: нагреватель, кипятыльник, колонна с теплоизоляцией и головка колонны, включающая термометр, холодильник и приспособление для отбора дистиллята /кран, клапан/, а также сменный приемник фракций.

Для пояснения принципа работы ректификационной установки рассмотрим два крайних режима работы ее.

1. Ректификационная установка работает, клапан отбора открыт полностью и весь получаемый конденсат отбирается в виде дистиллята /считаем, что из-за теплообмена с внешней средой в колонне конденсата не образуется/. Понятно, что при таком режиме ректификационная установка не дает никакого дополнительного разделительного эффекта, по сравнению с простой перегонкой, колонна ее выполняет лишь роль паропровода.

2. Ректификационная установка работает, но клапан отбора закрыт. В этом случае образующийся в холодильнике конденсат стекает по колонне вниз навстречу поднимающемуся из кипятильника пару. Но конденсат богаче легкокипящим компонентом, чем кубовая жидкость и соответственно имеет более низкую температуру кипения, поэтому поднимающийся по колонне пар обогащается легкокипящим компонентом испаряющимся из конденсата. Одновременно часть высококипящего компонента в колонне конденсируется, т.е. стекающая по колонне жидкость постепенно обогащается высококипящим компонентом. В идеальном случае процесс может привести к полному разделению, в головке колонны будет лишь низкокипящий компонент смеси.

На практике ни один из описанных предельных режимов не приемлем: в первом случае при полном отборе дистиллята ректификационная установка не обеспечивает разделения, во втором — производительность ее равна нулю. Поэтому при ректификации пользуются компромиссным режимом: часть конденсата отбирают, как дистиллят, часть возвращают на орошение колонны /называют флегмой/.

Но не все колонны обладают одинаковой разделительной способностью. Эта способность зависит от многих обстоятельств: она тем лучше, чем теснее и продолжительнее в ней соприкосновение жидкой и паровой фаз, чем меньше теплообмен между колонной и внешней средой и чем меньше жидкости удерживает колонна. Для увеличения поверхности соприкосновения между жидкой и паровой фазами применяют разные устройства. В тарелчатых колоннах устраивают специальные перегородки, "тарелки", на которых пар заставляют проходить /барботировать/ через алой жидкости маленькими пузырьками. В идеальном случае на каждой тарелке происходит простая перегонка и суммарная эффективность колонны тем больше, чем больше в ней тарелок. фактически на тарелках полное равновесное состояние не достигается — коэффициент полезного действия тарелки оказывается меньше единицы, обычно в пределах 0,6—0,9. Суммарная эффективность колонны в теоретических тарелках равна, таким образом, произведению числа тарелок на их к.п.д. В насадочных колоннах контакт пара и жидкости осу-

ществляется на поверхности насадки и при прочих равных условиях насадка тем эффективнее, чем больше развита ее поверхность. Но эффективность насадок зависит еще от гидродинамических условий в колоннах. Эффективность насадочных колонн оценивают также в теоретических тарелках. Если говорят "насадочная колонна имеет пять теоретических тарелок", это значит, что ее разделительная способность такая же, как у тарелочной колонны с пятью тарелками, к.п.д. каждой из которых равен единице.

В лабораториях применяют исключительно насадочные колонны, как более простые. В качестве насадок используют стеклянные шарики, отрезки стеклянных трубок, спирали из проволоки или стеклянной нити, вмятины в стенке стеклянной колонны и пр.

Наиболее эффективны насадки из металлических спиралей, но из-за простоты ухода и химической устойчивости в повседневных лабораторных работах предпочитают колонки с вмятинами - "елочки", последние обладают к тому же малым аэродинамическим сопротивлением, что также немаловажно, особенно для вакуумных колонн.

Более или менее адиабатичные условия в ректификационных колоннах обеспечивают теплоизоляцией, а нередко еще и компенсационным электрообогревом. Если колонна с обогревом, следует заботиться, чтобы температура обогревающей рубашки не превышала температуры стенки колонны, т.е. температуры паро-жидкостной смеси в ней, так как перегрев стенки колонны вреднее, чем некоторый недогрев ее. Высокоэффективные колонны нередко помещают в вакуумные муфты, обеспечивающие наиболее совершенную теплоизоляцию. При изоляции простых и, следовательно, относительно малоэффективных колонн довольствуются помещением их в стеклянную муфту или обмоткой их асбестовым шнуром, а если предполагается перегонка веществ с высокой температурой кипения, то и несложной обогревающей обмоткой.

Важнейшие понятия и термины,  
связанные с ректификацией.

Дефлегматор - часть ректификационной установки для кон-

денсации части пара. Образующийся в дефлегматоре конденсат возвращается в колонну для смачивания насадки. В современных лабораторных колоннах дефлегматоры не используют, в них весь пар конденсируют и с помощью распределительного устройства /например, крана/ делают на отбор и флегму.

Дефлегматор лабораторный - лабораторная колонка без приспособления для образования флегмы. Названием прибора подчеркивается тот факт, что флегма, необходимая для получения разделительного эффекта образуется в самой колонне вследствие теплоотдачи в окружающую среду. Из-за невозможности регулировки флегмового числа /см.ниже/ разделительная способность лабораторных дефлегматоров ниже, чем колонок с головкой. С уменьшением скорости отбора разделительная способность дефлегматоров возрастает.

В нашей лаборатории вместо дефлегматоров применяются исключительно колонки.

Пропускная способность и производительность колонки понятия не идентичные. Под пропускной способностью подразумевают максимальное количество жидкости и пара, которое способно пропускать данная колонка. Превышение пропускной способности приводит к "захлебыванию" /см.ниже/. Производительность - количество получаемого в единицу времени дистиллята - зависит как от пропускной способности, так и от режима ректификации: от скорости испарения в кипятильнике и от флегмового числа. Для обеспечения максимальной производительности колонки, работать следует при максимальной пропускной способности. С другой стороны, увеличение производительности за счет флегмового числа неизбежно ухудшает разделительную способность колонки.

Некоторые типы насадок обеспечивают максимальное разделение при определенной скорости паров в них, это и есть их оптимальная пропускная способность.

Режим захлебывания колонки наступает, когда скорость паров настолько велика, что препятствует стеканию флегмы. Продолжительное пребывание колонки в режиме захлебывания приводит к выбросу конденсата из холодильника, поэтому при на-

ступлении захлебывания следует сейчас же уменьшить нагрев кипятильника или временно даже совсем прекратить нагрев. Для более равномерного смачивания насадки, лабораторные колонки в период вывода на режим часто заставляют временно захлебнуться, это особенно важно для мелких насадок.

Флегма, флегмовое число, флегмой называют стекающий по колонке конденсат. Флегмовое число — отношение количества флегмы к количеству дистиллята за одинаковый промежуток времени. В малопроизводительных колонках флегмовое число определяют подсчетом капель, стекающих в приемник и в перегонную колбу.

Колонка разделяет тем лучше, чем больше флегмовое число. Практически не выгодна /из-за уменьшения производительности/ работа с флегмовыми числами, вдвое превышающими число теоретических тарелок данной колонки, так как дальнейшее увеличение его несущественно увеличивает эффективность разделения. Например, бесполезно для колонки в 5 ТТ применять флегмовые числа свыше 10.

Чем меньше разность температур кипения компонентов разделяемой смеси, тем большее флегмовое число необходимо для разделения.

Фракции предварительная, основная, промежуточная. Фракция — это часть дистиллята, отбираемая в определенных температурных пределах. Более или менее узкие по температурам кипения фракции, состоящие в основном из чистых компонентов разделяемой смеси, называют основными, фракцию с температурой кипения ниже первой основной называют предварительной, а фракции, отбираемые между основными, называют промежуточными. Промежуточные фракции состоят в основном из компонентов смеси смежных по температуре кипения основных фракций.

На рис. 14 показаны кривые разгонки смеси технического толуола и бензола на различных перегонных установках с разным режимом работы. На кривой С: участок 1 — предварительная фракция; 2 — первая основная /бензол/; 3 — промежуточная /смесь бензола и толуола/; 4 — вторая основная фракция /толуол/.

Эффективность колонны и эффективность разделения. Эффективность или разделительная способность колонки зависит от ее конструктивных особенностей и качества насадки. Эффективность же разделения исходной смеси на компоненты зависит от многих обстоятельств: эффективности колонки, режима ее работы /главным образом от флегмового числа/, свойств разделяемой смеси /преимущественно разности температур кипения компонентов смеси/.

Эффективность выражают в теоретических тарелках /ТТ/.

### Техника ректификации

1. Перед началом разделения смеси веществ ректификацией, по справочникам выясняют, не образуют ли предполагаемые компоненты смеси азеотропных смесей, а если образуют, то какие. Намечают пределы кипения предполагаемых фракций и определяют, с какими флегмовыми числами необходимо работать в разные периоды ректификации, учитывая имеющуюся в наличии ректификационную аппаратуру.

2. Собирают ректификационную аппаратуру, например, такую, как на рис.10-1, выбрав колбу такого размера, чтобы исходная смесь заполнила ее на  $\frac{1}{2}$  -  $\frac{2}{3}$  от своего объема. Осматривают, все ли в порядке, заливают в колбу разделяемую смесь и бросают кипелку, закрывают клапан отбора и включают в холодильник слабый ток охлаждающей воды. Еще раз бегло осматривают аппаратуру и приступают к обогреву.

3. Вывод колонки в режим. Когда начнется кипение и колонка заполнится парами, постепенно усиливают нагрев, добиваясь максимальной пропускной способности колонки. Когда достигнут режима захлебывания или исчерпана мощность холодильника, нагрев кипятильника немного уменьшают. По установлении режима кипения отмечают показание термометра, отбора фракций в этот период не производят. Через некоторое время, например, через 5 минут снова регистрируют отсчет термометра, если показание, по сравнению с предыдущим изменилось, делают через некоторое время снова отсчет. Колонну считают в рабочем режиме, когда два последующих отсчета одинаю-

вы. Если по какой-либо причине колонка остановлена, то перед возобновлением отбора фракций вывод колонки в режим повторяют, как описано выше.

4. Отбор фракций. Открывают осторожно клапан отбора так, чтобы скорость выхода дистиллята соответствовала намеченному флегмовому числу, избегая слишком малых флегмовых чисел, из-за возможных неточностей регулировки.

Ведут ректификацию, время от времени проверяя флегмовое число, при необходимости регулируя его, записывая показания термометра и при необходимости меняя приемники фракций, регулируя скорость испарения изменением интенсивности обогрева испарителя. Следят за нормальным ходом процесса, при обнаружении неисправностей, угрожающих аварией, в первую очередь выключают обогрев /тушат горелку/. К концу перегонки внимательно следят за количеством жидкости в перегонной колбе, не допуская выкипания досуха, это может привести к аварии.

Ректификацию кончают, когда отобраны все намеченные фракции, или когда вещество в перегонной колбе почти кончится.

Данные о ректификации записывают в таблицу /образец ниже/. Там же записывают атмосферное давление в начале и конце работы, а также поправки к показаниям термометра.

5. Уход за аппаратурой. По окончании ректификации, дав аппаратуре несколько остыть, заливают в нее /через отверстие термометра/ немного подходящего легкокипящего растворителя /ацетона, бензола/ и осторожно прогревают, чтобы пары заполнили колонну и холодильник. По остывании прибора ее окончательно останавливают и разбирают: выключают охлаждающую воду, снимают перегонную колбу и моют ее. Конечно, если остаток перегонки представляет интерес, то его перед мытьем извлекают из колбы.

6. Записи при ректификации удобно вести в таблице примерно следующей формы:

Время	Колич.	Темп. °С	Скорость кап/мин.		Флегмовое число	Примечания
			Возврат	Отбор		

В разделе "примечания" записываются дополнительные замечания, особенно, отклонения от намеченного режима.

В заключение отметим, что если работают на колонке с компенсационным электрообогревом, то приходится заботиться еще и о соответствии температуры обогревающей рубашки с температурой стенки колонки и вести об этом записи. В остальном работа на такой колонке не отличается от только что описанной.

## ВАКУУМНАЯ ПЕРЕГОНКА

С понижением давления температура кипения веществ понижается. Это обстоятельство используется практически: вещества или смеси веществ, разлагающиеся при нагреве до температуры кипения при обычном давлении, перегоняют в вакууме. К вакуумной перегонке прибегают иногда и из других соображений.

Из различных вариантов вакуумной перегонки мы рассмотрим лишь наиболее часто применяемую в лабораториях перегонку при умеренно-глубоком вакууме /остаточное давление 60-5 мм рт.ст./.

В принципе вакуумная перегонка не отличается от обычной, но имеются и особенности. Прежде всего для нее требуется дополнительное оборудование для создания, поддержания и измерения разряжения. Из-за большого объема паров кипение в вакууме протекает весьма бурно и во избежание перебросов применяют специальные колбы /рис.11-3 - колба Клайзена, рис. 11-4 - то же, с дефлегматором/.

Обычные кипелки при вакуумной перегонке недостаточны для предотвращения толчков при кипении. Центры кипения в условиях вакуумной перегонки создаются либо пузырьками газа, вводимыми в кипящую жидкость из волосного капилляра /рис. 11-2/, либо перемешиванием /рис.13-2/.

При перегонке веществ с высокой температурой плавления возникает опасность закупорки холодильника кристаллами. Для этого случая в литературе предлагается "саблевидная" колба / /10/, стр.53/. В нашей лаборатории для перегонки высоко-

плавких веществ применяют специальные юлбы с пальчиковым холодильником /рис.11-2/. Предложено множество приспособлений для смены фракций в вакуумной аппаратуре без изменения разряжения. В установке рис.11-2 приемниками фракций служат пробирки, помещенные в более широкую пробирку с патрубком внизу для подключения к вакуумной системе. Смена приемников здесь достигается поворотом большой пробирки.

Вакуумная система содержит вакуумный насос, промежуточную склянку, манометр, маностат и вакуумные коммуникации.

Простой по устройству и неприхотливый в эксплуатации водоструйный насос наиболее удобен в лаборатории органического синтеза для повседневных работ. Он обеспечивает остаточное давление 10-15 мм рт.ст., в зависимости от температуры воды. Однако водоструйный насос работает безупречно при наличии в водопроводе устойчивого давления не менее 2 ати и отсутствия в воде газовых "пробок", а эти условия соблюдаются не всегда.

Ротационные масляные насосы обеспечивают остаточное давление до 0,01 мм рт.ст., но требуют защиты от действия едких веществ и паров легколетучих органических жидкостей. Для этой цели в вакуумную систему выключают склянку, заполненную гранулированным активированным углем и кусочками мрамора. Методика работы в случае применения масляного насоса должна предусматривать возможно тщательное удаление вредных для насоса примесей из исходных смесей, подлежащих вакуумной перегонке.

Для получения глубокого вакуума применяют ртутные или масляные пароструйные диффузионные насосы и еще более сложную методику /защита насосов с помощью ловушек, охлаждаемых до низких температур /жидким азотом//.

Промежуточная склянка может быть устроена из склянки /толстостенной/ с нижним тубусом, снабдив ее насадкой с кранами: верхний кран с капиллярным сужением служит для впуска воздуха; боковые - один для подключения манометра, другой для присоединения к вакуумной аппаратуре, третий для

подключения маностата; насос подключают к крану у нижнего тубуса. Промежуточная склянка служит для выравнивания давления, предохранения насоса от попадания случайно переброшенных из установки веществ и предохранения дистилляционной системы от попадания в нее масла или воды из насоса.

Манометром при обычных вакуумных перегонках чаще всего служит укороченный ртутный. На рис. 11-2 показано, как измерять остаточное давление с помощью такого манометра. Для измерения глубокого вакуума /менее 5 мм рт. ст./ применяют манометры иных типов, например, компрессионные.

Для поддержания постоянного давления в вакуумной системе применяют маностаты разных типов. При работе с водоструйным насосом работают на предельном разрежении, какое этот насос может дать, обычно оно достаточно постоянно для вакуумной перегонки. Если маностата нет, вакуум иногда регулируют ограничивая производительность насоса нижним краном на промежуточной склянке и устраивая небольшую течь верхним, но этот прием годен лишь для кратковременной работы, так как требует постоянного внимания и регулировок.

Коммуникации вакуумной аппаратуры устраивают из специальных толстостенных вакуумных резиновых шлангов и стеклянных /реже металлических/ трубок. Обычные тонкостенные шланги в вакуумной системе сплющиваются. В среднем вакууме применимы трубки с внутренним диаметром в 3-5 мм, но в глубоком вакууме нужны коммуникации с диаметром 10-15 мм, а в условиях молекулярной перегонки коммуникации еще большего сечения, во избежание потерь давления в них. Отводные трубки перегонных колб, применяемых для вакуумной перегонки, должны по той же причине быть большего диаметра /8-12 мм/, чем у обычных.

Дистилляционная аппаратура Вакуумная дистилляционная аппаратура имеет некоторые особенности по сравнению с обычной. Как отмечено выше, здесь применяют перегонные колбы особой формы. В вакуумной аппаратуре нельзя применять тонкостенные стеклянные детали с плоскими профилями /плоскодонные и конические колбы/: они под разре-

жением трескаются, а осколки могут быть причиной несчастий.

В вакууме можно проводить и ректификацию, но колонны для этой цели должны обладать возможно малым перепадом давления /малым аэродинамическим сопротивлением/.

При сборке вакуумной аппаратуры особое внимание обращают на качество применяемых деталей и на плотность соединений.

На рис.11-2 показана общая схема вакуумной перегонной установки, а на рис.13-2 - перегонная установка с мешалкой.

Техника перегонки в вакууме. 1. Намечают аппаратуру. Из справочников выписывают данные о температурах кипения предполагаемых компонентов перегоняемой смеси и по ним намечают пределы кипения отбираемых фракций при выбранном разряжении.

2. Подбирают детали для сборки аппаратуры, осматривают их: все ли исправны и сухи. Объем перегонной колбы должен быть таким, чтобы исходная смесь заполнила ее не более, чем наполовину. Осмотром убеждаются, что детали исправны, чисты и сухи.

3. Собирают аппаратуру /см.также стр.33 и сл./. Испытывают установку под вакуумом /в этот период защищают лицо предохранительным щитком/: откачивают систему, закрывают кран между промежуточной склянкой и насосом и наблюдают за показанием манометра, в исправной без течи аппаратуре показание манометра не меняется. Обнаруженные неполадки здесь и в дальнейшем устраняют, ликвидировав в приборе вакуум. Если все в порядке, отключают перегонный аппарат от вакуумной системы и сообщают его с атмосферой.

Примечание. При сборке аппаратуры все соединения смазываются: резиновые /пробки, юнцы шлангов/ - слегка касторовым маслом, а шлифы, в том числе и краны - специальной вакуумной смазкой.

4. Заливают в прибор /сняв капилляр/ перегоняемое вещество, вязкое или твердое предварительно слегка подогревают. Делают проверку на отсутствие легких растворителей /в присутствии их или воды перебросы почти неизбежны/ либо при атмосферном давлении /а/, либо при слабом разряжении /б/.

а/ Вместо капилляра ставят на перегонную колбу термометр так, чтобы шарик со ртутью погрузился в перегоняемую жидкость, вакуумный приемник заменяют на время обычным. Убедившись, что прибор сообщается с атмосферой, нагревают колбу, пока температура жидкости в ней не будет  $150-180^{\circ}$ . Убирают временный приемник дистиллята, собирают прибор окончательно для вакуумной перегонки. Вакуум включают после некоторого остывания и осторожно; при бурных вскипаниях на время закрывают кран к вакуумной системе. Так поступают до тех пор, пока не будет достигнут принятый для перегонки вакуум, и только тогда приступают к обогреву. Когда начнется кипение, регулируют обогрев так, чтобы кипение было весьма бурное, но без перебросов. Ведут перегонку: отмечают температуру начала выхода дистиллята; следят за интенсивностью кипения, при необходимости регулируют обогрев; следят за температурой и давлением, при необходимости меняют приемники фракций. В конце перегонки особенно внимательно следят, чтобы перегонная колба не выкипела досуха, если нагрев ведется без бани. Перегонку прекращают, когда отобраны все намеченные фракции или когда вещество в колбе почти кончится.

б/ Создают в перегонной установке разряжение около  $150-200$  мм рт.ст. остаточного давления, при этом разряжении нагревают содержимое перегонной колбы до  $100-120^{\circ}$  и выдерживают, пока выход дистиллята не прекратится. После некоторого охлаждения, отключают прибор от вакуумной системы, удаляют из приемника легкий растворитель, снова собирают прибор. Далее ведут перегонку, как описано в пункте /а/.

5. По окончанию перегонки выключают нагрев и охлаждающую воду и только после некоторого остывания содержимого перегонной колбы выравнивают в нем давление с атмосферным. Далее разборку аппаратуры ведут как обычно. С целью мытья полезно после перегонки в прибор налить совсем немного подходящего растворителя, например, бензола, ацетона, собрать прибор, но без подключения к вакуумной системе, и легким нагревом слегка прокипятить - пары растворителя смывают прибор, а сам растворитель разбавит остатки дистилляции, которые часто тверды и без помощи растворителя весьма трудно

удалить.

Остановку вакуумного насоса лучше всего вести в такой последовательности: закрыть кран между насосом и промежуточной склянкой; сообщить промежуточную склянку с атмосферой, сначала осторожно, через капиллярный кран, и когда манометр перестанет показывать — быстро; снова открыть кран к насосу /лишь слегка/ и остановить насос. Несоблюдение порядка остановки насоса может привести к заливу вакуумной системы маслом или водой из насоса или к порче манометра, если вакуум спускать слишком быстро.

Дополнительные замечания

1. Еще раз обращаем внимание на необходимость защиты лица щитком или очками при вакуумной перегонке из стеклянного прибора, особенно впервые собранного. Все поправки и неполадки в аппаратуре устраняют после выравнивания давления в ней с атмосферным, именно в эти моменты имеется наибольшая вероятность поломок.

2. Перегонку веществ с высокой температурой плавления ведут из специальной юлбы, исключающей закупорку холодильника кристаллами вещества /рис.11-2/. По окончании перегонки вещество с холодильника соскребают острым предметом, но не из твердого материала, во избежание царапанья стекла холодильника /поцарапанное стекло легко трескается!/. камеру холодильника можно прогреть и расплавленный дистиллят стечет в приемник.

### ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

С водяным паром перегоняются лучше те вещества, которые или практически совсем или плохо растворимы в воде. При перегонке с водяным паром получают дистиллят, смешанный с водой. Для получения чистого вещества нужны дополнительные операции очистки с целью удаления воды. Как и перегонка в вакууме, перегонка с паром позволяет перегонять вещества с высокой температурой кипения при более низкой температуре. В практике органического синтеза с водяным паром чаще всего отгоняют вещества из сильно ос-

моленных или со значительными осадками реакционных смесей.

Если через нерастворимое в воде вещество пропускать водяной пар, то в идеальном случае отходящий пар будет насыщен парами этого вещества и суммарное давление пара должно равняться общему /атмосферному/:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{X}} \dots\dots\dots 2$$

где:  $P_{\text{общ}}$  - общее давление пара;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  - давление водяного пара;

$P_{\text{X}}$  - давление пара перегоняемого вещества.

Вода и малорастворимые в ней вещества почти не влияют на давление паров друг друга, их парциальные давления зависят лишь от температуры. Так, анилин / $T_{\text{кип}} - 184^{\circ}$ / в равновесии с водой кипит при  $93^{\circ}$  и в равновесном паре парциальное давление анилина составляет около 40 мм рт.ст., и, следовательно, парциальное давление воды -  $760-40=720$  мм рт.ст., согласно уравнению /2/. Учитывая, что мольная концентрация веществ в паре пропорциональна их парциальному давлению, можно подсчитать весовое количество анилина в паре, а, следовательно, и в конденсате:

$$\%_{\text{анил.}} = \frac{93 \cdot 40 \cdot 100}{93 \cdot 40 + 18 \cdot 720} = 20,5.$$

В расчете: 93 и 18 - молекулярные массы анилина и воды, а 40 и 720 - их парциальные давления.

Приведенный пример показывает, что относительно высокие концентрации веществ с высокими температурами кипения в дистилляте перегонки с водяным паром обусловлены большой разностью молекулярных масс воды и вещества. Практически содержание веществ в дистилляте меньше, чем по расчету, из-за отсутствия равновесных условий, и расхождение тем больше, чем менее совершенна перегонная аппаратура.

Перегонка с перегретым, вместо насыщенного, паром позволяет повысить концентрацию перегоняемого вещества в дистилляте.

Аппаратура На рисунке 10-2 изображен прибор, наиболее часто применяемый для перегонки с водяным паром. Прибор состоит из парообразователя /перегонная колба на 1-2 литра/ с предохранительной трубкой / $\phi$ /-10 мм, дл. - полметра/, соединенной с колбой с перегоняемым веществом, в которой паропроводящая трубка погружена в жидкость. Для предотвращения перебросов колбу с веществом монтируют наклонно. Иногда между колбой с веществом и парообразователем ставят пароперегреватель.

Существует еще много вариантов установок для перегонки с водяным паром и с их описаниями можно познакомиться в руководствах. Здесь упомянем еще о возможности перегонки с паром непосредственно из реакционной смеси /рис.11-1/. Пар, необходимый для отгонки вещества образуется в самой реакционной смеси, а испарившуюся воду пополняют из капельной воронки. Необходимое сильное перемешивание, которое в предыдущей установке осуществлялось сильной струей пара, здесь достигается механическим перемешиванием.

Техника перегонки 1. Намечают наиболее удобную аппаратуру для данной конкретной перегонки.

2. Подбирают детали аппаратуры и т.д., как описано на стр.33. Колба для перегонки должна быть такого размера, чтобы жидкость заполнила ее не более, чем наполовину. Впрочем, часто перегонку с паром ведут непосредственно из той же колбы, в которой проводили синтез.

3. Ведут перегонку, нагревая парообразователь так, чтобы через слой перегоняемого вещества проходила сильная струя пара, но без переброса. Колбу же с веществом нагревают весьма умеренно, с тем чтобы компенсировать теплопотери и таким образом избегать накопления конденсата в ней; сильный нагрев может привести к пригоранию содержимого и перебросам.

Перегонку заканчивают, когда в дистилляте не обнаруживается перегоняемое вещество. Иногда признаком окончания перегонки является исчезновение масляных капель в конденсате, стекающем с холодильника.

Дав прибору несколько остыть, его разбирают, чистят.

Дополнительные замечания

1. Чтобы проходящий через слой перегоняемого вещества пар возможно интенсивно перемешивал, пароподводящую трубку следует монтировать возможно близко ко дну.

2. Если в работе предполагается отгонка вещества из той же колбы, в которой проводили синтез, то следует заранее позаботиться, чтобы эта колба была достаточного размера и еще до начала синтеза подогнать и пробки перегонного аппарата.

### ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракцией называют выделение веществ с помощью растворителей, и основывается она на различии в растворимости. Различают экстракцию твердой смеси жидкостью и жидкости жидкостью.

Экстракция твердых веществ

В лаборатории экстракцию твердых веществ ведут в разных приборах. Наибольшее распространение имеет прибор Сокслета /рис. 12-1/ и его разновидности. Экстрагируемый материал, обычно умеренно измельченный, загружают в стаканчик /гильзу/ из фильтровальной бумаги экстракционной насадки. Чтобы экстрагируемый материал не всплывал, его можно покрыть неплотным слоем ваты. Заливают в колбу растворитель, в количестве несколько большем, чем объем насадки. Собирают прибор, как показано на рисунке, и нагревают колбу с растворителем, пустив предварительно в холодильник слабый ток охлаждающей воды. При работе экстрактора конденсат стекает с холодильника на экстрагируемый материал. По заполнении экстракционной насадки содержимое ее стекает через гидрозатвор в колбу. Так процесс повторяется многократно. Экстракцию прекращают, когда все растворимые в выбранном растворителе компоненты экстрагируемого материала будут растворителем переведены в раствор /в колбе/, обычно для этого требуется 10-20 срабатываний сифона. Скорость и полнота экстракции зависят от растворимости извлекаемых компонентов в выбранном раст-

ворителе и от степени измельчения экстрагируемого материала: диффузия из крупных кусочков замедлена, но слишком мелкий материал комкается, оптимальная величина зерен материала около 0,5–2 мм.

По окончании экстракции, дав прибору несколько остыть, его разбирают и чистят. Полученный раствор, обычно после некоторых операций очистки /например, обработки адсорбентом/ упаривают в перегонной или ректификационной аппаратуре и в остатке получают извлеченное вещество, которое при необходимости подвергают дальнейшей очистке.

Малые количества твердого материала можно экстрагировать в приборе, изображенном на рис.12–2. Экстрагируемый материал помещают в тигель с пористым дном, который крепится к холодильнику так, чтобы конденсат стекал в середину. В колбу наливают растворитель, собирают прибор, как показано на рисунке, и нагревают. Стекающий из холодильника конденсат извлекает из экстрагируемого материала растворимые компоненты и стекает через пористое дно тигля в колбу. Процесс продолжается несколько часов, до полного извлечения экстрагируемых компонентов. Из полученного экстракта выделяют вещество, как описано выше.

Распространенными растворителями для экстракции твердых веществ являются этиловый эфир, бензол, хлороформ, дихлорэтан, вода и т.д.

Жидкостная экстракция жидкостная экстракция самостоятельно и в комбинации с другими методами применяется для выделения и очистки веществ в лабораториях весьма часто.

В простейшем случае обрабатываемую жидкость помещают в делительную воронку, прибавляют растворитель, несмешивающийся с обрабатываемым раствором, но растворяющий из него определенные компоненты. Взбалтыванием раствор и растворитель приводят в контакт. После расслоения слои разделяют. Обычно для практически полного извлечения обработку приходится повторять многократно. Получаемые растворы называют экстрактами, а обработанный раствор – рафинатом.

В лабораторной практике чаще приходится иметь дело с экстракцией из водных растворов. Обратный процесс - обработка органического раствора водой - иногда называют отмывкой.

Эффективность растворителей, применяемых при экстракции, выражают коэффициентом распределения:

$$K = \frac{C_o}{C_v} , \quad /3/$$

где  $K$  - коэффициент распределения;  
 $C_o$  - концентрация вещества в органическом растворителе;  
 $C_v$  - концентрация вещества в водном растворе.

Согласно закону распределения определенное вещество распределяется между двумя конкретными несмешивающимися растворителями согласно уравнению /3/. Закон распределения точен для гипотетических идеальных растворов, реальные растворы подчиняются ему приближенно, нередки и большие отклонения. Тем не менее, закон распределения практически весьма полезен - в справочниках, например в /19/, имеются данные по распределению, по которым легко можно оценить эффективность экстракции количественно и выбрать наиболее подходящий для процесса растворитель.

Количество незэкстрагированного вещества при экстракции с заданным количеством растворителя, взятого в нескольких равных порциях может быть выражено уравнением:

$$X_v = \frac{V}{\frac{K \cdot O}{n} + V} \cdot 100 \% , \quad /4/$$

где  $X_v$  - оставшее в водной фазе вещество в % от исходного;  
 $K$  - коэффициент распределения;  
 $V$  - количество воды в водной фазе;  
 $O$  - количество органического растворителя /суммарно/;  
 $n$  - количество обработок.

В формулах /3/ и /4/ концентрации и количества могут быть выражены в любых единицах, но обязательно согласно с еди-

ницами для коэффициента распределения и одинаювых для водной и органической фазы.

Из формулы /4/ видно, что степень извлечения тем больше, чем больше коэффициент распределения, чем больше использовано для экстракции растворителя и чем больше число обработок с данным количеством растворителя. На практике принятое для экстракции количество растворителя используют в три-четыре приема, дальнейшее увеличение количества обработок увеличивает степень извлечения незначительно.

Дальнейшего увеличения степени извлечения с заданным количеством растворителя можно достичь противоточной экстракцией, но из-за кропотливости противоточную экстракцию в рядовых лабораторных работах применяют относительно редко. Впрочем, многоступенчатая противоточная экстракция применяется нередко и для разделения сложных смесей веществ, она же лежит в основе распределительной хроматографии.

При экстракции водных растворов часто удается увеличить степень извлечения с данным количеством растворителя путем прибавления к обрабатываемому раствору минеральных солей, кислот, оснований.

Идеальным для экстракции является таюй растворитель, который хорошо растворяет извлекаемое вещество и не растворяет остальные /селективность, избирательность/; который дешев, доступен, неядовит, нерастворим в воде и не растворяет воду; имеет плотность, значительно отличающуюся от плотности воды; химически стоек, негорюч и имеет удобную для работы температуру кипения /30-100<sup>0</sup>/. Идеального растворителя, конечно, не бывает и решение при выборе растворителя для конкретной экстракции компромиссно.

В руководствах по лабораторным работам растворителем для экстракций чаще предлагают этиловый эфир. Это хороший растворитель для многих органических соединений, но обладает тем недостатком, что относительно хорошо растворяется в воде и растворяет воду и легко воспламеняется. Во многих случаях более удобен в применении бензол, который также хорошо растворяет многие органические вещества, но почти не растворяет воду. Однако бензол ядовит и требует

поэтому осторожного обращения. Вообще же растворитель стараются подобрать с возможно большим коэффициентом распределения.

Выделение вещества из водного раствора экстракцией состоит из нескольких операций: собственно экстракции, очистки и осушки полученного экстракта, отгонки растворителя и окончательной очистки полученного вещества. Рассмотрим кратко эти стадии отдельно.

Экстракция в делительной воронке. Выбирают делительную воронку подходящего объема /заполнение обоими фазами примерно на  $\frac{3}{4}$  /, осмотрев и убедившись, что она цела, проверяют качество крана и смазывают его подходящей смазкой. /Внимание! Делительные воронки с пришлифованной пробкой имеют иногда отверстие для выравнивания давления, при смешивании растворителей нужно следить, чтобы через это отверстие не пролилось содержимое воронки/. Наливают в воронку экстрагируемый раствор и растворитель, закрывают пробку. Удерживая пробку рукой, переворачивают воронку и для выравнивания давлений на мгновение открывают кран. Перемешивают содержимое воронки покачиванием, удерживая пробку воронки и крана пальцами и время от времени, когда кран в верхнем положении, выравнивают давление открытием крана. Перемешивают в течение 5-10 минут. /Если перемешивать вместо покачивания сильным встряхиванием, часто образуется трудно расслаивающаяся эмульсия/. По смешении делительную воронку ставят в вертикальном положении на расслаивание /5-10 мин./ и выпускают из крана нижнюю фазу, а верхнюю сливают сверху в другой сосуд. Описанную обработку повторяют намеченное число раз. Все полученные экстракты объединяют, а водный раствор, если он не представляет интереса, отбрасывают.

Объединенный экстракт моют водой, иногда промежуточно растворами реагентов, например, кислот или щелочей. Технически мойку ведут также, как и экстракцию, т.е. прибавляют в делительной воронке к экстракту промывной раствор или воду, смешивают и т.д. Промытый раствор перед отгон-

кой растворителя обычно сушат подходящим осушителем /о сушке см.ниже/.

Исчерпывающая экстракция применяется, когда коэффициент распределения весьма неблагоприятен и обычная экстракция в делительной воронке была бы связана с расходом непомерно большого количества растворителя. На рисунках 12-3 и 4 показаны образцы приборов для исчерпывающей экстракции. В экстрактор загружают экстрагируемый раствор и растворитель /на рисунках показана граница слоев/, некоторое количество растворителя заливают в колбу. При кипячении содержимого колбы пары растворителя образуют в холодильнике конденсат, который диспергируется в экстрагируемом растворе в приборе 3 посредством пластинки из простого стекла и в приборе 4 посредством перемешивания. Капельки растворителя, насыщенные, в соответствии с коэффициентом распределения, извлекаемым веществом, всплывают, образуют верхний слой и стекают в перегонную колбу. Таким образом, растворитель постепенно увлекает экстрагируемое вещество в колбу. Процесс продолжается обычно в течение многих часов, пока все вещество не будет экстрагировано.

Прибор для исчерпывающего экстрагирования с перемешиванием особенно удобен для экстракции смесей со значительными осадками. Для исчерпывающего экстрагирования тяжелыми растворителями применяют иные приборы, с которыми можно познакомиться в литературе, например, /10/, стр.74.

Дальнейшая обработка экстракта производится так же, как описано при экстракции в делительной воронке.

Из промытого и высушенного надлежащим образом экстракта отгоняют растворитель. Обычно извлеченное экстракцией вещество подвергают дополнительной очистке, например, кристаллизацией или перегонкой при обычном или пониженном давлении.

## СУШКА

Сушка - процесс отделения воды - по сути дела также является очисткой и разделением.

Для высушивания газов и растворов органических веществ применяют разные высушивающие вещества, образующие с водой химическое соединение или кристаллогидрат. Осушающие свойства высушивающих веществ оценивают по степени осушения и по количеству воды, которое они связывают, а также по скорости действия. Наиболее эффективными осушителями являются металлический натрий и пятиокись фосфора, но высокая реакционная способность этих реагентов со многими органическими веществами существенно ограничивает область применения этих реагентов. Кроме того, работа с металлическим натрием не безопасна, его следует применять лишь в тех случаях, когда это абсолютно необходимо. Дешевый, доступный и химически нейтральный осушитель сульфат натрия, часто рекомендуемый в руководствах, фактически весьма посредственное осушающее вещество из-за большого давления водяного пара над кристаллогидратом. В тех случаях, когда требуется химически нейтральный осушитель, лучше всего применять сульфат магния, а для удаления следов воды очень эффективный, но малоемкий сульфат кальция. В принципе весьма эффективным и емким высушивающим веществом является перхлорат магния, но этот осушитель не может быть рекомендован для сушки органических жидкостей - он образует с ними взрывчатые смеси, особенно опасные в присутствии минеральных кислот. Наиболее распространенным высушивающим веществом, применяемым в лабораториях, является дешевый и доступный, весьма эффективный и с большой емкостью хлористый кальций. К сожалению, хлористый кальций образует со многими органическими соединениями комплексные соединения, что ограничивает область его применения. В частности, хлористый кальций не применим для сушки спиртов, фенолов и аминов. Следует иметь в виду, что обычные препараты безводного хлористого кальция имеют щелочную реакцию из-за гидролиза при высушивании его при высоких температурах. Несмотря на ограничения, хлористый кальций применяют весьма часто. Вещества основного характера обычно высушивают едким калием или натрием, а также менее эффективным, но более удобным в обращении поташем. Из-за удобства следует пред-

почитать именно последний, если условия работы это позволяют.

Для сушки органических растворителей нередко с успехом может быть использована азеотропная перегонка, предпочтительно, с помощью ректификационной колонки. Образующийся при перегонке влажный дистиллят осушивают, например, хлористым кальцием или отделением в делительной воронке, и возвращают в перегонку. Процесс кончают, когда достигнуто удаление воды, что заметно по показанию термометра перегонного прибора. При сушке доступных и недорогих растворителей, плохо растворяющих воду можно первый влажный дистиллят отбрасывать или прибавлять к растворителю при последующих загрузках. При экстракциях, когда применяют практически воду нерастворяющие растворители /например, бензол/, в процессе отгонки растворителя автоматически достигается и сушка - вода удаляется из экстракта парами растворителя в виде азеотропа. Желательно все же экстракт слегка осушить каким-нибудь, хотя бы малоэффективным веществом, например, сульфатом натрия, чтобы удалить эмульсионную воду.

#### Высушивание в делительной воронке

В делительную воронку прибавляют к высушиваемому раствору немного порошкообразного осушителя. Закрыв пробку, делительную воронку сильно встряхивают, время от времени приоткрывая пробку для выравнивания давлений. Обычно высушиваемое вещество растворяется в поглощенной им воде. Раствор спускают и высушивают следующей небольшой порцией осушителя и так до тех пор, пока осушитель перестанет расплываться. После отстоя осушенный раствор сливают из делительной воронки сверху, стараясь отделить осадок. Конечно, применение нерасплывающегося осушителя исключает и удаление раствора, в этом случае осушитель прибавляют к осушаемому раствору в один прием, подсчитав необходимое его количество по предполагаемому количеству воды в осушаемом растворе и водупоглощающей емкости осушителя. Описанный способ сушки не пригоден при сушке металлическим натрием.

Обращаем внимание на необходимость после высушивания

сейчас же тщательно мыть воронку, особенно кран, который иначе может застыть из-за кристаллизации в нем осушителя.

Высушивание в конической колбе. Этот способ сушки более удобен, чем ранее описанный. Для работы необходимы две сухие конические колбы такого размера, чтобы осушаемый раствор заполнил примерно половину. Наливают в колбу высушиваемую жидкость и прибавляют немного порошкообразного высушивающего вещества и тщательно взбалтывают, время от времени приоткрывая пробку для выравнивания давления. По мере расплывания осушителя прибавляют новые порции его и продолжают встряхивание до тех пор, пока осушитель перестанет расплываться. Предварительно осушенную жидкость переливают в другую сухую колбу, прибавляют немного /около одного грамма на сто миллилитров/ гранулированного осушителя и продолжают встряхивание. Высушенную жидкость сливают с осушителя.

Досушивание в колонке. Наилучшего высушивания с данным осушителем можно достичь досушиванием осушенной в колбе жидкости в колонке.

Колонку для высушивания можно приготовить из бюретки или трубки с оттянутым носиком  $\varnothing$  10-15 мм и длиной 25-35 см. На дно колонки кладут неплотную пробочку из ваты или стекловолокна и засыпают гранулированный осушитель /кусочки 0,5-1мм/ слоем в 7-15 см. Осушенную предварительно в колбе жидкость фильтруют через колонку. При сушке растворов во избежание потерь колонку под конец промывают чистым растворителем. В колонке описанного размера при скорости фильтрования 2-3 литра в час можно досушивать 50-500 мл жидкости, в зависимости от степени предварительной сушки. При работе с иными количествами необходимо размеры колонки соответственно изменить. Тот факт, что досушенный в колонке с свежесушенным при 220°C хлористым кальцием эфир вполне пригоден для синтезов по Гриньяру подчеркивает эффективность метода сушки в колонке. Еще большей степени высушивания в колонке можно достичь, поместив в ее нижнюю часть более эффективный осушитель /например, сульфат кальция/.

Применение метода досушивания в колонке позволило нам отказаться от устаревшего малопроизводительного метода сушки эфира для синтезов по Гриньяру путем выдерживания высушиваемой жидкости над осушителем в течение многих дней.

Высушивание газов Для высушивания газов применяют те же реагенты, которыми сушат жидкости, нередко применяется и серная кислота. Весьма эффективным средством для сушки некоторых газов является силикогель /воздух, азот/.

Гранулированное высушивающее вещество загружают в колонку, порошкообразные вещества  $P_2O_5$  диспергируют на пемзе или стекловате. При продолжительной эксплуатации колонок с расплывающимися высушивающими веществами  $CaCl_2$  возможна закупорка. В этих случаях перед колонкой целесообразно помещать предварительный осушитель, где поток осушаемого газа направляется над поверхностью высушивающего вещества, а не через него, как в колонне.

Жидкие высушивающие вещества /серная кислота/ помещают в промывные склянки. Часто применяемые в лабораториях промывные склянки /Дрекселя/ имеют тот недостаток, что возможно засасывание реагента в направлении обратного тока газа /в периоды, когда тока газа нет/. Во избежание этого необходимо перед промывными склянками ставить предохранительный сосуд. В этом отношении более безопасны промывные склянки Тищенко.

В специальных работах газы иногда сушат путем вымораживания воды в специальных ловушках, помещаемых в охлаждающую среду.

Высушивание твердых веществ В зависимости от свойств высушиваемого вещества и требуемой степени высушивания применяют разные приемы сушки.

1. Нечувствительные к кислороду и влаге органические препараты проще всего сушить при комнатной температуре, распределив их тонким слоем между листами фильтровальной бумаги на стеклянной подложке /часовое стекло, чашка Петри/. Сушку

можно ускорить, поместив вещество под невысоко расположенный купол настольной лампы. При необходимости высушенное при комнатной температуре вещество досушивают в термостате с контролируемой температурой.

Не рекомендуется высушивать отделенный фильтрованием влажный препарат сразу в термостате, так как часть /иногда все/ вещества растворится при повышенной температуре термостата в растворителе, оставшемся на кристаллах, и по высушивании получают спекшийся невзрачного вида препарат. Грубой ошибкой, часто ведущей к печальным последствиям, является высушивание органических веществ в сушильном шкафу без контроля температуры.

## АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИЯ

Твердые вещества удерживают на своей поверхности силами молекулярных взаимодействий другие вещества, жидкие, газообразные и твердые. Это явление известно под названием адсорбции. Если удерживание посторонних веществ на поверхности обусловлено химическими силами, то явление называют хемосорбцией.

Единица поверхности твердого тела может удерживать незначительное количество веществ. В качестве адсорбентов пригодны вещества с пористой структурой, и, следовательно, имеющие развитую поверхность /100 и более м<sup>2</sup> на грамм/. Тот факт, что твердые поверхности удерживают на себе разные соединения с неодинаковой силой /селективность адсорбции/ имеет для практики адсорбционной очистки решающее значение. Наиболее часто применяемыми адсорбентами являются активные угли, силикагель, окись алюминия, глины. В последние годы находят все большее применение молекулярные сита, которые удерживают преимущественно вещества, размер молекул ю которых соизмерим с размером пор сита. Иониты также родственны адсорбентам /точнее, хемосорбентам/.

Активированные угли. Готовятся преимущественно из материалов живой природы с клетчатой структурой /древесина, кость,

кровь/ путем обугливания нагревом без доступа воздуха. В зависимости от структуры исходного материала и условий обугливания, а также последующей обработки получают угли с различной величиной и структурой пор.

Активированные угли адсорбируют из водных растворов преимущественно высокомолекулярные богатые углеродом вещества. Это свойство активных углей и определяет области их применения: активные угли применяют для очистки водных растворов от высокомолекулярных окрашенных осмоленных веществ. Но применяя активные угли и другие адсорбенты, следует всегда иметь ввиду, что избыток его приводит к потере очищаемого вещества из-за адсорбции на свободной поверхности. Для очистки водных растворов от высокомолекулярных примесей пригодны лишь крупнопористые марки активных углей, мелкопористые удерживают в порах преимущественно низкомолекулярные вещества /по принципу молекулярных сит/. Для улавливания газообразных углеводородов из воздуха же пригодны прежде всего мелкопористые угли.

Силикагель адсорбирует преимущественно вещества с полярным характером. Его применяют для отделения соединений с полярным характером /вода, спирты/ от неполярных /углеводороды/. Большая каталитическая активность силикагеля по отношению ко многим органическим веществам ограничивает его применение. Для очистки органических веществ подходят каталитически менее активные крупнопористые сорта силикагеля. Адсорбционная активность силикагелей, равно как и каталитическая, существенно зависят от предварительной температурной обработки их. Прогрев при более высокой температуре повышает оба вида активности.

Оксид алюминия и глины. Эти адсорбенты часто применяются для очистки органических веществ в органических растворителях от высокомолекулярных осмоленных примесей. При низких температурах их каталитическая активность незначительна.

Молекулярные сита - адсорбенты, размер пор которых со-

измерим с размерами молекул. Молекулярные сита удерживают преимущественно низкомолекулярные вещества, способные проникать в поры. Сильным молекулярно-ситовым действием обладают мелкопористые активные угли и, особенно, природные и синтетические алюмосиликаты - цеолиты, размер пор которых находится в пределах 300-900 ангстрем.

В обычных работах по органической химии молекулярные сита пригодны прежде всего для удаления следов воды из органических жидкостей /см. сушка в юлонке/. Сами молекулярные сита /подходящего гранулометрического состава/ перед применением обезвоживают прогревом в вакууме /P = 1-20 мм рт.ст., T = 200-250°C/. Преимущество молекулярных сит по сравнению с обычными адсорбентами состоит в том, что у них каталитическая активность меньше.

Ионообменники /иониты/. Это пористые материалы со свойствами электролитов. В катионитах анион "закреплен" в структуре твердого ионита, при реакциях обмена может подвергаться лишь катион.

В обычных работах по органической химии иониты применяют относительно редко, но их с успехом можно применить при разделении смесей, содержащих компоненты с кислыми или основными свойствами, особенно в биохимических работах. Иониты часто применяют в качестве кислых или основных катализаторов в органических реакциях.

Иониты с заданным размером пор называют ионитовыми ситами. С их помощью можно разделять вещества кислого или основного характера по размеру молекул. Ионитные сита используются для отделения минеральных солей в производстве антибиотиков.

Различают процессы адсорбционной очистки /удаление небольшого количества примесей/ и адсорбционного разделения компонентов смеси.

Для препаративных работ общего значения широко применяется адсорбционная очистка. Адсорбционное разделение выполняют в хроматографических колонках.

Адсорбционная очистка Простым приемом адсорбционной очистки водного раствора является следующий. Очищаемый раствор нагревают в конической юлбе почти до кипения и прибавляют малыми порциями порошкообразный адсорбент /активный уголь 1-2 г на 100 мл раствора/ при сильном помешивании. Продолжая помешивать, поддерживают легкое кипение в течение нескольких минут. Слегка остывший раствор фильтруют горячим на нутче. Осадок на фильтре моют небольшим количеством горячей воды. Растворы в органических растворителях обрабатывают аналогично /окисью алюминия/, часто без нагрева. Очищенный адсорбентом раствор подвергают дальнейшей обработке согласно принятой в данной работе схеме. При наличии незначительного количества примесей иногда ограничиваются фильтрованием через фильтр, со слоем адсорбента.

Несколько более сложна адсорбционная очистка в колонке, но она эффективнее. Колонкой может служить трубка  $\varnothing$  15-20мм, дл. 20-40 см с оттянутым концом. На дно колонны кладут неплотный тампон из ваты, асбеста или стекловолокна. При непрерывном легком постукивании и встряхивании медленно засыпают в колонку адсорбент /активный уголь, гранулы 0,2 - 0,5 мм/ слоем в 5-10 см. Колонку промывают сначала холодной, затем горячей и, наконец, кипящей водой и, не допуская уровня воды в колонне опуститься ниже слоя угля, фильтруют через колонку очищаемый горячий раствор со скоростью 5-10 мл/мин, следя, чтобы над углем все время был слой жидкости. Наконец, колонку промывают небольшим количеством горячей воды. При очистке растворов в органических жидкостях поступают аналогично. Если очищают холодный раствор, то предварительная промывка колонны растворителем не обязательна. При наличии в очищаемом растворе значительного количества смол, его во избежание закупорки колонки целесообразно обработать небольшим количеством адсорбента и профильтровать, как описано в начале настоящего раздела.

Очищенный адсорбентом раствор обрабатывают по выбранной для работы общей схеме.

Хроматография. Для хроматографических методов разделения смесей характерны периодичность, малая производительность и большая разделительная способность. Эти особенности и определяют место хроматографических методов в лаборатории органического синтеза. В настоящее время различные модификации хроматографии применяют прежде всего при анализах, особенно полезны для этой цели газовая адсорбционная и газовая распределительная хроматография, хроматография на бумаге и тонкослойная хроматография. Но именно перечисленные модификации хроматографии наименее производительны и для препаративных целей в общих работах не применяются. Хроматографические методы применяются для получения образцов сверхчистых веществ, могущих служить стандартами в научных работах, а также для разделения смесей, где другие более производительные методы оказываются бессильными. Для препаративных целей в общих работах органической лаборатории наибольшее значение имеет жидкостная хроматография, которая ниже и рассмотрена несколько подробнее.

Применяются, главным образом, две модификации жидкостной хроматографии, адсорбционная и распределительная.

При жидкостно-адсорбционной хроматографии разделяемую смесь вводят на слой адсорбента юлонки, заполняющего юлонку, и через колонку фильтруют растворитель /процесс называют элюированием, а выходящую из колонки жидкость - элюентом/. В процессе элюирования компоненты разделяемой смеси продвигаются вместе с растворителем вдоль колонки, но не с равной скоростью: плохо адсорбируемые данным адсорбентом компоненты быстро, а хорошо адсорбируемые - медленно. При достаточной длине юлонки эта различная скорость продвижения компонентов приведет к полному их разделению, или разделению смеси на группы веществ со сходной адсорбируемостью. Элюент, содержащий отдельные компоненты смеси, собирают в отдельные приемники.

Жидкостно-распределительная хроматография отличается от только что описанной тем, что до введения в юлонку разделяемой смеси через нее фильтруют смесь двух растворителей,

причем один из них /обычно вода, спирт/ адсорбируется на адсорбенте в колонке, и, таким образом, адсорбент делается носителем другого растворителя. В подготовленную таким образом колонку вводят разделяемую смесь и продолжают элюирование. И в этом случае компоненты смеси будут продвигаться по колонке с разной скоростью: плохо растворимые в адсорбированном на адсорбенте неподвижном растворителе компоненты смеси будут продвигаться по колонке быстро, а хорошо растворимые — медленнее, что и приведет к разделению смеси на компоненты. Как следует из описания, причиной разной скорости продвижения компонентов смеси по колонке здесь является различие в растворимости, т.е. различие в коэффициентах распределения — отсюда и название этой разновидности хроматографии.

В жидкостной хроматографии компоненты разделяемой смеси получают в виде слабых растворов их в примененном для элюирования растворителе. Для их окончательного выделения растворитель отгоняют.

#### Техника хроматографирования

Чтобы дать представление о возможностях и технике хроматографирования, приведем пример из литературы /21/, частично видоизмененный нами лишь в части методики. Конечно, можно работать и с большими количествами веществ, но хроматографическая колонка для работы с несколькими граммами разделяемого вещества — это уже внушительное по размерам устройство.

Простая установка для хроматографирования представлена на рис.14-2. На дно колонки / $\phi$  12 мм, длиной — 30 см/ кладут маленький неплотный кусочек ваты и тонкой струйкой засыпают окись алюминия /фракция 0,3-0,35 мм/, одновременно вращая колонку непрерывно и постукивая по ней линейкой. Заполнение продолжается в течение примерно десяти минут, за это время засыпают в колонку слой адсорбента высотой около 20 см. По заполнении колонки продолжают вращение и постукивание до тех пор, пока высота слоя адсорбента перестанет изменяться.

Составляют установку для хроматографирования, как показано на рис.14-2, из колонки, капельной воронки /100 мл/ и склянки для отсасывания /250 мл/. Слегка приподнимают капельную воронку и заливают в колонку н-гексан и ставят пробку снова на место. Когда растворитель начнет стекать, на время удаляют делительную воронку, с помощью юрковой пробки, укрепленной на жесткой проволоке, выравнивают поверхность адсорбента и, положив на нее небольшой кусочек ваты, слегка утрамбовывают его пробочкой. Здесь и в дальнейшем все время следят, чтобы над слоем адсорбента был всегда растворитель. Когда над слоем адсорбента останется слой гексана в несколько миллиметров, заливают в колонку через капельную воронку раствор 50 мг технического антрацена в 50 мл гексана. Разряжением в склянке для отсасывания добиваются скорости стекания элюента 1-2 капли/сек. Когда над ватой останется лишь слой растворителя в несколько миллиметров, начинают наливать в колонку через делительную воронку гексан. Когда профильтровано около 100 мл гексана, в свете кварцевой лампы можно проследить на колонке три зоны: сверху узкую светлоголубую флуоресцирующую полосу /карбазол/, в середине желтую без флуоресценции /нафтацен/ и внизу широкую фиолетово-голубую флуоресцирующую полосу /антрацен/. Когда нижняя зона опустится в низ колонки /израсходовано около 170 мл гексана/, меняют нижний приемник и продолжают элюирование смесью гексана с бензолом /1:1 по объему/, пока вся нижняя зона не выйдет из колонки /около 40-50 мл элюата/. Весь процесс продолжается 4-5 часов. После отгонки растворителя из элюата получают около 30 мг чистого антрацена.

При желании элюирование можно продолжить чистым бензолом и аналогично получить чистые нафтацен и карбазол.

По окончании работы окись алюминия вымывают из колонны с помощью тонкой струи воды и отбрасывают. Колонку моют и сушат.

Успех хроматографирования зависит от многих обстоятельств: от правильного выбора адсорбента и растворителя, соотноше-

ния адсорбента и разделяемой смеси, соотношения длины колонки с ее диаметром, равномерности заполнения колонки, скорости элюирования и пр.

При систематическом использовании хроматографии совершенно необходимо процесс автоматизировать. Промышленность представляет для этой цели сборники франций, регуляторы скоростей и др. оборудование.

Примечание 1. Применяется также "мокрый" способ заполнения колонки. Адсорбент суспендируют в большом количестве растворителя, вакуумированием или кипячением удаляют из пор адсорбента газы. Взбалтыванием удерживают адсорбент во взвешенном состоянии и заливают суспензию в колонку, не допуская осушения слоя адсорбента. По получении слоя адсорбента нужной высоты продолжают еще некоторое время фильтрование растворителя через слой, пока высота ее перестанет изменяться и, наконец, выравнивают поверхность адсорбента и прикрывают его нетолстым слоем ваты.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизацию можно вести из раствора или из расплава. Рассмотрим лишь первый, как чаще используемый в условиях органической лаборатории.

Кристаллизация основывается на свойстве большинства веществ растворяться в других, обычно жидких, веществах, называемых растворителями, лучше при повышенной температуре, чем на холоду.

Идеальный для кристаллизации растворитель должен обладать рядом свойств. Кристаллизуемое вещество должно растворяться в нем при нагреве хорошо, а на холоду незначительно; примеси на холоду должны растворяться хорошо, либо вовсе не растворяться, даже при нагревании. Хороший растворитель не ядовит, мало горюч, не чувствителен к влаге и кислороду воздуха, доступен и дешев, имеет температуру кипения в пределах 50-150°C. Но идеального растворителя нет и решение о выбо-

ре растворителя для кристаллизации обычно является компромиссным. Иногда свойства растворителя удается скорректировать добавкой другого растворителя /кристаллизация из смеси растворителей/.

Успех очистки вещества при кристаллизации зависит от правильного выбора растворителя, тщательности очистки раствора кристаллизуемого вещества, температуры и концентрации насыщенного раствора, скорости охлаждения насыщенного раствора.

Выбор растворителя. При выборе растворителя для кристаллизации руководствуются известным правилом: "полярные вещества растворяются в полярных растворителях, неполярные - в неполярных". Главнейшие полярные растворители: вода, спирты, кислоты; неполярные - углеводороды. Кетоны и сложные эфиры растворяют большинство органических веществ хорошо также на холоду и в качестве растворителей для кристаллизации их применяют редко.

Для перекристаллизации солей подходят: вода и водо-спиртовые смеси.

Растворителями, часто применяемыми для кристаллизации, являются: н-гексан, н-гептан, н-октан, лигроин /фракция нефти/, бензол, толуол, ксилолы, н- и изо-пропанола, этанол, вода /растворители расположены в порядке возрастающей полярности/. Применяют также галоген содержащие вещества: четыреххлористый углерод, дихлорэтан, хлороформ. Менее удобны в работе уксусная и муравьиная кислоты. Смешанные растворители составляют из разных пар: гексан-бензол, гептан-бензол, уксусноэтиловый эфир-бензол, этанол-бензол, этанол-вода, ацетон-вода, диоксан-вода.

Техника кристаллизации. К кристаллизуемому веществу в юнической колбе прибавляют растворитель в таком количестве, чтобы насыщенный раствор образовался при температуре на 10-20° ниже температуры плавления кристаллизуемого вещества и если температура плавления высока, при температуре на 5-10° ниже температуры кипения растворителя.

Количество растворителя для кристаллизации можно определить предварительным опытом в пробирке с малым количеством вещества или отыскав из справочника данные по растворимости. Можно также вводить растворитель в раствор постепенно, пока все вещество не растворится при выбранной температуре приготовления насыщенного раствора, избегая ошибок, возможных при наличии в кристаллизуемом веществе нерастворимых примесей.

Колбу с веществом и растворителем снабжают воздушным обратным холодильником /трубка  $\varnothing$  10-12 мм, длиной 30-40 см с пробкой/ и нагревают на водяной бане или асбестовой сетке, непрерывно взбалтывая, пока вещество полностью не растворится, следя при этом, чтобы пары растворителя не выходили из холодильника /при необходимости, нагрев временно прекращают/. Если полученный раствор сильно окрашен и содержит примеси осмоленного характера, его подвергают адсорбционной очистке, если содержатся лишь взвешенные примеси, то достаточно одного горячего фильтрования.

Простейший прием адсорбционной очистки водных растворов состоит в следующем. Прибавляют к слегка остывшему раствору малыми порциями /осторожно, возможно вскипение!/  
порошкообразный активированный уголь /1-2 г на 100 мл/, одновременно взбалтывая. Продолжая взбалтывать, поддерживают легкое кипение раствора в течение нескольких минут и сразу, горячим, фильтруют.

Горячее фильтрование. Подготовка фильтра: подбирают или вырезают из фильтровальной бумаги круг так, чтобы он свободно входил в нутч, но закрывал все отверстия. Воронку и сылянку для отсасывания ставят на 10-15 минут в термостат на прогрев. Собирают фильтр, как показано на рисунке 3-3,4, кладут на место фильтровальную бумагу, смоченную растворителем, подключают прибор к вакуумному насосу, присасывают фильтр к отверстиям и наливают фильтруемую жидкость в фильтр, по возможности все сразу. В колбу, где приготовлялся раствор, наливают немного растворителя, нагревают. По окончании фильтрования сейчас же прекращают отсасывание, наливают в фильтр заготовленный горячий про-

мывной растворитель и снова отсасывают, вакуум отключают сейчас же по окончании фильтрования. При горячем фильтровании не следует допускать слишком глубокого разряжения в склянке для отсасывания: это может привести к вскипанию и перебросу фильтрата. /Нами описан простейший вариант горячего фильтрования/.

Профильтрованный раствор сейчас же переливают в юническую колбу /водный раствор можно и в стакан/ и выдерживают, прикрыв стеклом. При стоянии раствор постепенно охлаждается и происходит кристаллизация. /Примечание. Если кристаллы образовались уже в склянке для отсасывания, то последний нагревают на водяной бане, но не на горелке или асбестовой сетке! При необходимости добавляют немного растворителя/.

По охлаждении раствор с кристаллами выдерживают на холоду еще некоторое время /не менее получаса/ для окончания кристаллизации и фильтруют на нутче.

Иногда целесообразно кристаллизацию закончить охлаждением, например, в водоодежной бане или в холодильнике.

Отфильтрование кристаллов. Подготовка фильтра та же, что при горячем фильтровании, но без нагрева. Смачивают фильтровальную бумагу растворителем и, подсоединившись к вакуумной системе, присасывают его к отверстиям воронки. Раствор с кристаллами сильно перемешивают, чтобы разрушить агрегаты кристаллов и быстро наливают на фильтр, одновременно взбалтывая, чтобы препятствовать осаждению кристаллов. Отсасывание на время прекращают и выливают из фильтра маточный раствор /фильтрат/ в запасную колбу. Малыми порциями фильтрата смывают оставшиеся в колбе кристаллы на фильтр. Продолжая отсасывание, утрамбовывают осадок на фильтре вибрационными движениями плоской стеклянной пробки от склянки. Прервав на время отсасывание, наливают на осадок немного промывной жидкости /например, чистого растворителя/, дают ей впитаться в кристаллический осадок и продолжают отсасывание и утрамбовывание. При необходимости промывку описанным способом повторяют еще один или несколько раз. Отклю-

чаются от вакуумной системы.

Полученные кристаллы сушат между листами фильтровальной бумаги, как описано на стр.66.

Кристаллизацию из смеси растворителей выполняют примерно так же, как только что описано. Вещество растворяют в "хорошем" растворителе, при наличии механических нерастворимых примесей их отфильтровывают. Нагревают раствор до предполагаемой температуры насыщения и небольшими порциями при помешивании прибавляют "плохой" растворитель той же температуры, пока не появится легкое не исчезающее помутнение. Затем прибавляют еще немного "хорошего" растворителя до исчезновения помутнения и оставляют на холоду для кристаллизации. Далее поступают, как выше описано, при кристаллизации из одного растворителя.

В заключение заметим, что при кристаллизации следует добиваться образования кристаллов средних размеров: слишком мелкие загрязняются примесями, адсорбированными на поверхности кристаллов, и иногда затрудняют фильтрацию; слишком крупные могут включить в себе маточный раствор. Размер кристаллов регулируют скоростью охлаждения и перемешиванием.

## О ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ

Во многих случаях очистка и разделение химическими методами сводятся к обработке раствора разделяемой смеси в органическом растворителе водным раствором подходящего реагента. Компоненты смеси, образующие в результате реакции водорастворимые соединения, перейдут в водную фазу. После разделения слоев эти компоненты оказываются отделенными из очищаемой смеси.

Некоторые примеры очистки химическими методами.

1. Водными или водо-спиртовыми растворами едких щелочей можно выделять соединения кислого характера /карбоновые кислоты, фенолы/. Из водного раствора

по подкислении сильными минеральными кислотами выделенные кислоты или фенолы могут быть получены в более или менее чистом виде.

2. Аналогично, растворами кислот можно из смеси выделить основания.

3. Альдегиды и кетоны могут быть отмыты из смеси концентрированным раствором бисульфита натрия /или калия/. Образующиеся растворимые в воде бисульфитные соединения могут быть затем разложены и выделившиеся альдегиды или кетоны получены в свободном виде.

Перечисленные примеры не исчерпывают практически применяемых химических методов разделения.

## ВЕДЕНИЕ ЗАПИСЕЙ

По всем лабораторным работам ведут записи в соответствующем журнале. Ведение записей на случайных кусочках бумаги недопустимо. В журнал заносят данные по синтезу, собранные из литературы с пометкой литературных источников; соображения, по которым вносят в предписание изменения; возможные побочные и основные реакции; основные физические свойства исходных, целевых и побочных соединений; количества взятых для синтеза веществ /выраженных также и в молях/; рабочее предписание; основные показатели хода синтеза /продолжительность этапов, количество прибавляемых реагентов, температуру и пр./; экстремные случаи /резкие повышения или понижения температуры, вспенивание, бурные стадии реакций и пр./ и меры по устранению отклонений. Наконец, подсчитывают выход и сравнивают его с теоретическим.

Форма записей произвольная, но они должны содержать вышперечисленные данные настолько подробно, чтобы по записям опыт можно было точно повторить.

Нами предлагается форма записей нижеприведенного примера. У рабочего предписания желательно оставить широкое /  $\frac{1}{3}$  страницы / поле, на котором удобно делать пометки в хо-

де синтеза, не повторяя того, что находится в полном соответствии с предписанием.

Записи ведут на одной странице каждого листа. На другой, вначале свободной, делают вспомогательные расчеты и записывают дополнительно полученные данные по синтезу или получаемому веществу, а также пожелания по изменению схемы синтеза на основе практических наблюдений, результаты анализов и пр.

### Пример ведения записей.

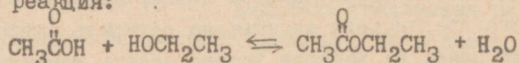
### ЭТИЛАЦЕТАТ

Предписание. /Лабораторные работы по органической химии, ред. Гинсбург О.Ф. и Петров А.А., Москва, 1967/.

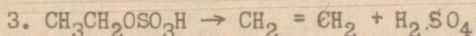
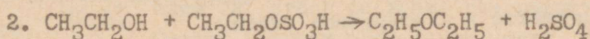
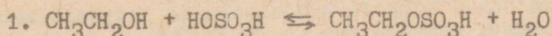
В колбу Вюрца на 250 мл, снабженную капельной воронкой и соединенную с холодильником Либиха, вливают 5 мл этилового спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают на масляной бане, снабженной термометром, до 140°C /в бане/. Поддерживая температуру бани на указанном уровне, прибавляют постепенно из делительной воронки в колбу смесь из 40 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл спирта с такой скоростью, с какой образуется уксусноэтиловый эфир.

После окончания реакции содержимое приемника переносят в делительную воронку и промывают концентрированным раствором соды для удаления уксусной кислоты /проба на лакмус/. Эфирный слой отделяют и встряхивают его с насыщенным раствором хлористого кальция для удаления непрореагировавшего спирта/ с первичными спиртами хлористый кальций дает кристаллическое молекулярное соединение  $\text{CaC}_2\text{H}_5\text{OH}$ , которое нерастворимо в уксусноэтиловом эфире/. Эфирный слой отделяют от водного и сушат безводным сернокислым натрием. Эфир перегоняют из колбы Вюрца. При 71-75° будет отгоняться смесь спирта и уксусноэтилового эфира, выше 75° - уксусноэтиловый эфир. Выход около 40 г.

Основная реакция:



Побочные реакции:



4. При повышенных температурах серная кислота окисляет органические вещества, часто с образованием окрашенных осмоленных продуктов неопределенного состава.

### Свойства веществ

Наименование	М	о	T <sub>пл</sub> °C	T <sub>кип</sub> °C*	Растворимость в воде о/на 100 г
Уксусная кислота	60,1	1,048 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	16,7	118	Смешивается
Этанол	46,1	0,789	-112	78,4	Смешивается
Уксусноэтиловый эфир	88,1	0,901 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	-82,4	77,1	8,5 <sup>15</sup>
Этиловый эфир		0,71		34,6	7,8

\*Компоненты реакционной смеси образуют нераздельно-кипящие смеси:

1. Этанол-вода T<sub>кип.</sub> 78,15<sup>0</sup>, содержание воды около 5%.
2. Этилацетат-вода T<sub>кип.</sub> 70,4<sup>0</sup>, содержание воды около 8%.
3. Этилацетат-этанол T<sub>кип.</sub> 71,8<sup>0</sup>, содержание этанола около 31%.
4. Этилацетат-этанол-вода T<sub>кип.</sub> 70,3<sup>0</sup>, содержание этанола около 9% и воды около 8%.

В синтезе используют 95%-ный спирт, ледяную уксусную кислоту /95%/ и серную кислоту d<sub>4</sub><sup>20</sup> - 1,82 /92%/.

Взято: уксусной кислоты      30 мл      0,50 моля,  
 этанола                              40 мл      0,66 моля,  
 серной кислоты                    5 мл      0,085 моля.

При составлении нижеследующего рабочего предписания учли недостатки взятого из руководства предписания.

1. Для более полного использования уксусной кислоты спирт взяли с избытком, из-за неизбежной отгонки его с этилацетатом в азеотропной смеси.

2. Во избежание образования этилового эфира выбрали более низкую температуру. Отказ от масляной бани упрощает аппаратуру и делает работу более удобной в отношении техники безопасности.

3. Ведение синтеза под ректификационной колонкой исключает потери уксусной кислоты из-за попадания в дистиллят. Отгон сложного эфира под колонкой благоприятен для равновесной основной реакции и позволяет вести синтез и при более низкой температуре с практически приемлемой скоростью.

4. Поскольку отмывание раствором  $\text{CaCl}_2$  не эффективно для удаления спирта из этилацетата /это доказано специальными опытами/, то раствор  $\text{CaCl}_2$  заменили водой, причем этилацетат из промывной воды регенерируют ректификацией.

5. Этилацетат высушивают более эффективным высушивающим веществом - поташем, вместо сульфата натрия.

6. Окончательную очистку этилацетата ведут ректификацией, так как простая перегонка не может обеспечить получение бесспиртового и безводного уксусноэтилового эфира.

Замечания по ходу синтеза.

Рабочее предписание. Реакцию проводят в колбе на 250 мл, снабженной ректификационной колонкой /около 3 ТТ/. Приемник фракций - мерный цилиндр емкостью 100 мл.

В колбу наливают уксусную кислоту /30 мл/ и прибавляют серную, смешивают и прибавляют этанол. Колбу присоединяют к колонке, закрывают клапан отбора фракций, пускают в холодильник охлаждающую воду и приступают к обогреву /на асбестовой сетке/, добиваясь интенсивного кипения. Когда температура в

Начало обогрева  
ва 11<sup>15</sup>

11<sup>25</sup> T<sub>Гол.</sub> -70,3°,  
начало отбора, флег.  
число - 4.

11<sup>50</sup> - T<sub>Гол.</sub> - 72,5°,  
клапан закрыт.

11<sup>55</sup> - T - 71,0°,  
клапан открыт,  
флег.чис. - 5.

12<sup>03</sup> - T - 74°,  
клапан закрыт.

12<sup>07</sup> - T - 73°,  
синтез окончен,  
дистиллята - 56 мл.

Ректификац. промыв.  
вод: T<sub>нач.</sub> -70,5°,  
T<sub>кон.</sub> -73°.

флег.ч. около 4,  
дистиллята - 9 мл.

Всего промытого  
дистиллята - 47 мл.

головке колонки опустится ниже 71°, начинают отбирать фракцию при флегмовом числе 3. При подъеме температуры выше 72° отбор на время прекращают. Синтез считают оконченным, если по закрытии отборного клапана температура в головке больше не понижается. Дистиллят промывают в делительной воронке дважды по 50 мл воды. Кислый остаток выливают из реакционной колбы, колбу споласкивают, наливают в нее промывные воды и отгоняют этилацетат при флегмовом числе 3-5 до тех пор, пока температура в головке не поднимется до 74°C. Полученный дистиллят промывают в делительной воронке дважды по 8 мл воды и прибавляют к основному промытому дистилляту. Объемные дистилляты сумат в юнической колбе на 100 мл /см.стр.65/ сначала в одной 2-мя г, затем в другой одним граммом порошкообразного безводного поташа.

Этилацетат ректифицируют из колбы на 100 мл /все сухо!/ и отбирают фракции: предварительную, до 75° при флегмовом числе 5-8, основную 75-78° при флегм.числе около 3.

При расчете выхода принять, что предварительная фракция содержит 90% уксусно-этилового эфира.

Данные ректификации осушенного этилацетата.

Время	Т <sub>гол.</sub> °С	Возврат кап/мин.	Отбор кап/мин.	Флегм. число	Примечания
13 <sup>05</sup>	начало				Р <sub>атм.</sub> = 755 мм рт.ст.
13 <sup>15</sup>	70,3	-	-		
13 <sup>20</sup>	70,3	200	25	8	26,0
13 <sup>30</sup>	71,0	220	25	8	- 12,2
13 <sup>40</sup>	72,0	200	20	10	13,8 г
13 <sup>55</sup>	75,2	200	180 20 60	10 3	Предварит. фракция
14 <sup>00</sup>	76,8	190	50	3	
14 <sup>05</sup>	77,0	то	же		- 42,6
14 <sup>10</sup>	77,0	то	же		15,5
14 <sup>18</sup>	77,1			кончилось	27,1 г
					Основная фракция

Выход: предварит. фракции 70,3 - 75,2<sup>0</sup> - 13,8 г.  
 основной фракции 75,2 - 77,1<sup>0</sup> /р = 755 мм рт.ст./ -  
 - 27,1 г.

Выход в % от теоретического:

в предварительной фракции	$\frac{13,8 \cdot 0,9,100}{88,1 \cdot 0,50} = 28,2\%$
в основной фракции	$\frac{27,1 \cdot 100}{88,1 \cdot 0,50} = 60,1\%$
Всего	88,3%

Полученное вещество пакут в склянку подходящей емкости с пришлифованной стеклянной или корковой пробой /но не резиновой!/ и склянку снабжают этикеткой примерно следующей формы.

ТЩ	ЛОХ
Этилацетат Фракция 75,2-77,1 <sup>0</sup> /755/	
Алексей Сидоров /КА-47/ /Выход 27,1 г/	
20.04.69	

## УХОД ЗА ПОСУДОЙ

Это вопрос не праздный. Очистка посуды, загрязненной осмоленными продуктами синтеза, остатками восстановителей или окислителей, задача не всегда простая. Даем здесь некоторые советы.

1. Осмоленные остатки в реакционной или дистилляционной колбе следует по возможности еще теплыми растворить в подходящем органическом растворителе. Часто для кислородсодержащих остатков для этой цели подходит ацетон, а для углеводородных — бензол. Обработку растворителем следует вести подальше от огня и в случае бензола, под тягой, избегая попадания растворителя на кожу. Если требуется нагрев, то водяную баню следует заранее нагреть и в ней уже нагревать.

2. Смолы кислого характера /от перегонки фенолов/ удаляются легко-водным, а еще лучше спирто-водным раствором щелочи. Смолы основного характера, соответственно, удаляют кислотами.

3. Колбы, загрязненные окислами железа и смолами при восстановлении железом удобно отмывать смесью, разбавленной 1:1 соляной кислоты и бензола.

4. Колбы загрязненные двуокисью марганца легко отмыть концентрированной соляной кислотой и обязательно под хорошо действующим вытяжным шкафом /выделяется хлор!/.

Для увеличения механического действия при мытье, к моющей жидкости можно добавить кусочки бумаги /но не песка — царапает стекло!/.

Особую осторожность следует соблюдать при удалении крепко приставших к стеклу частиц палочкой. Если это делают стеклянной палочкой или металлическим предметом, почти всегда следует поломка. Лучше использовать деревянную палочку или проволоку, конец которой защищен резиной или обмотан тканью.

Сушку посуды можно ускорить, если ее ополоскать небольшим количеством спирта и затем эфира и продуть воздухом с помощью водоструйного насоса, груши или компрессора /конечно, подальше от огня!/. Еще лучше, если в лаборатории имеется приспособление для дутья горячего воздуха с соответствующим наконечником для направления струи воздуха в высушиваемую посуду.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ред. Никольский В. П. Справочник химика, 1-3 т. Москва, 1951-52.
- 1а. То же, переработанное издание 1-6+1 т. Ленинград, 1961-68.  
Том 1 /1а/ - зависимость давления пара от температуры.  
Том 2 - важнейшие физические показатели соединений.  
Том 3 - плотности и концентрации растворов.
2. Ред. Hodgman, C.D. Handbook of Chemistry and Physics (37 ed.), Cleveland, Ohio, 1955.  
Важнейшие физические показатели соединений примерно в таком же объеме, как в /1/.
3. Хейльборн И., Венбери Г. Словарь органических соединений. Москва, 1949.  
Физико-химические показатели органических соединений, краткие рефераты. Полнее предыдущих. На английском языке.
4. Beilsteins "Handbuch der organischen Chemie".  
Многотомный, с несколькими дополнительными изданиями фундаментальный реферативный справочник. О правилах пользования см., например, /7/, стр. 348; /10/, стр. 108; /22/.
5. Прянишников Н. Д. Практикум по органической химии. Москва, 1947. Руководство к лабораторным работам.
6. Родионов В. М. Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей. Москва, 1948.  
Руководство к лабораторным работам.
7. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии, 1-3 т. Изд. Московского университета, 1964.  
Руководство к лабораторным работам. Содержит краткий обзор по лабораторной технике и тематические теоретические обзоры.
8. Ред. Гинсбург О. Ф. Лабораторные работы по органической химии. Москва, 1967.  
Руководство к лабораторным работам. Содержит краткий

раздел по лабораторной технике и тематические теоретические обзоры.

9. Ред. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия. Москва, 1959.  
Руководство к лабораторным работам. Лабораторная техника и теоретические обзоры даются более обстоятельно, чем в /7/ и /8/.
  10. Ред. Коста А.Н. Общий практикум по органической химии. Москва, 1965.  
Руководство к лабораторным работам. Лабораторная техника - обстоятельно. Теоретические обзоры сделаны с точки зрения теории электронного строения.
  11. Гатерман Л., Виланд Г. Практические работы по органической химии. Москва, 1948.  
Руководство к лабораторным работам. Примеры выделения индивидуальных соединений из природных источников. Примеры электросинтезов.
  12. Ред. Казанский В.А. /ред. англ. изд. Гильман Х./ . Синтезы органических препаратов. Москва, 1949 и следующие.  
Многотомный сборник, издаваемый периодически. Содержит подробные предписания синтезов.
  13. Ред. Несмеянов Н.А., Бобров В.А. Синтезы органических соединений. Москва, 1950 и следующие.  
Многотомный сборник, издаваемый периодически. Содержит подробные предписания синтезов.
  14. Ред. Берлин А.Я. /ред. англ. изд. Адамс Р./ . Органические реакции. Москва, 1948 и следующие.  
Многотомный сборник, издаваемый периодически. Содержит теоретические обсуждения органических реакций и их применений к синтезам; примеры практических синтезов.
  15. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. 1-3 т. Москва, 1950.  
1-й том - лабораторная техника; 2-й том - способы синтезов; 3-й том - анализ продуктов синтеза.
  16. Реферативный журнал "Химия".
  17. "Chemisches Zentralblatt".
  18. "Chemical Abstracts".
- // Реферативные журналы
- О пользовании реферативными журналами см., например, /7/, стр.348; /10/, стр.110; /22/.

19. Коган В.Б. и др., ред. Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Москва, 1962-63. /Два тома по две книги/.  
1-й том - бинарные системы; 2-й том - тройные системы.
20. Вайсбергер А. и др., ред. Варшавский Я.М. Органические растворители. Москва, 1958.  
Физико-химические показатели и способы очистки практически всех органических соединений, применяемых в качестве растворителей.
21. Линстед Р. и др. Современные методы исследования в органической химии. Москва, 1959.  
Руководство к лабораторным работам. Полумикрометоды.
22. Терентьев А.П., Яновская Л.А. Специальная химическая литература и пользование ею.  
Указания к пользованию химической литературой.
23. Хорсли Л. Таблицы азеотропных смесей. Москва, 1951.  
Справочник по нераздельно-кипящим смесям.
24. Белин А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии. Москва, 1963.  
Описаны основные приемы работы в лаборатории органического синтеза.
25. Ред. Keil, В. Laboratoriumstechnik der organische Chemie. Berlin, 1961.  
Фундаментальное руководство по основным приемам работы в лаборатории органического синтеза.
26. Пинкава А. Лабораторная техника непрерывных химических процессов. Москва, 1961.  
Описаны непрерывные процессы синтеза органических препаратов в лабораторных условиях.
27. Ред. Кнулянец Л.И. Краткая химическая энциклопедия, /5 томов/. Москва, 1961-67.  
Данные /физико-химические свойства, получение, применение/ для множества органических и неорганических соединений и веществ. Описание промышленных и лабораторных химических процессов и способов выделения и очистки.
28. Черонис Н., ред. Терентьев А.П. Микро- и полумикрометоды органической химии. Москва, 1960.  
Руководство по работе с малыми количествами веществ при синтезе и анализе.

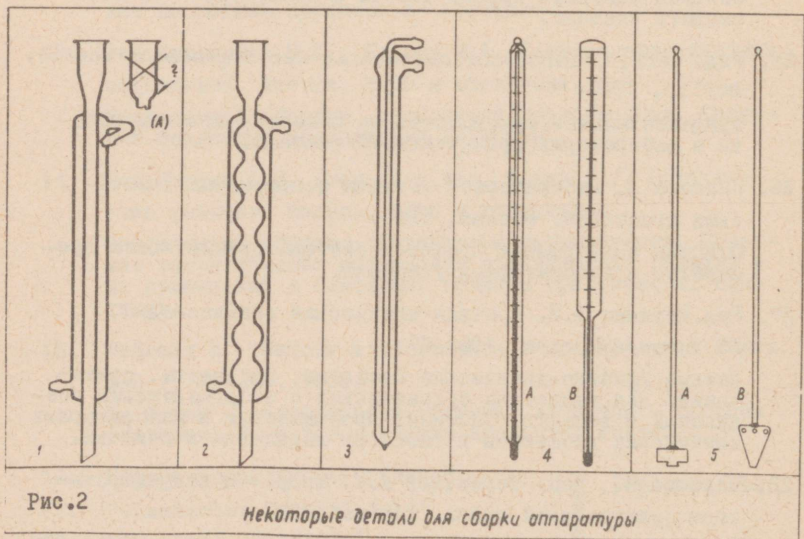
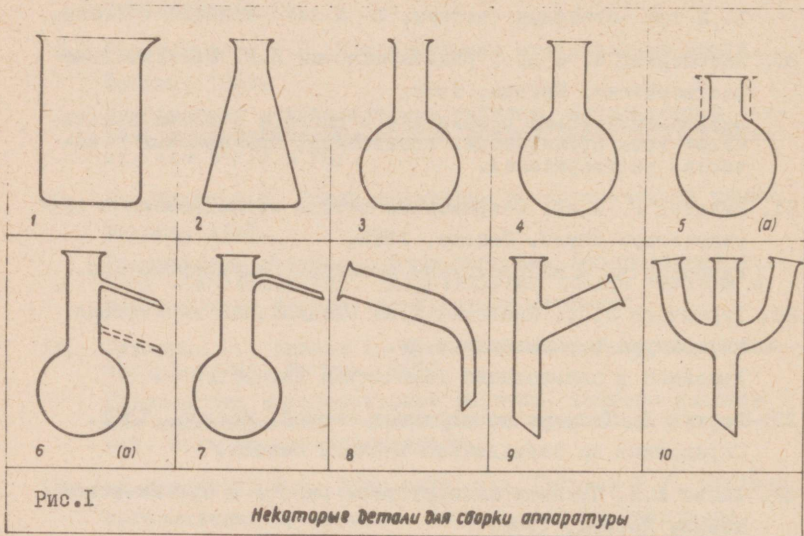




Рис.3

*Некоторые детали для сборки аппаратуры*

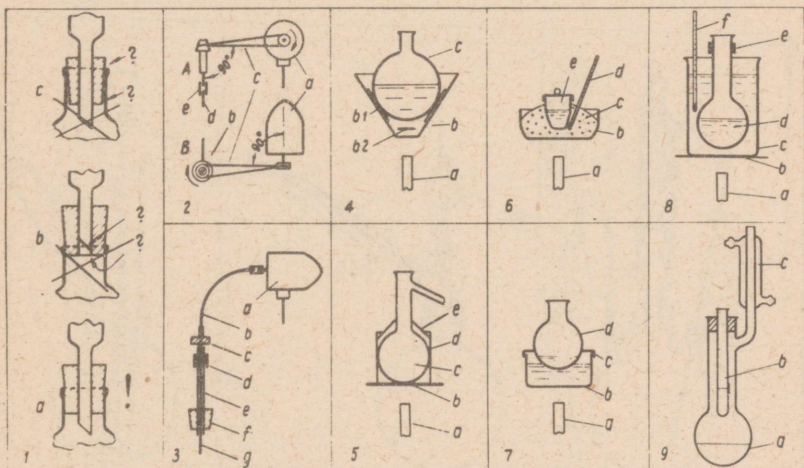
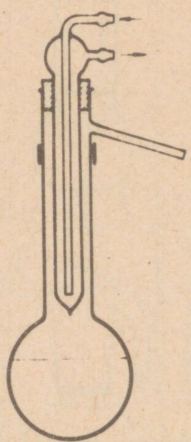


Рис.4

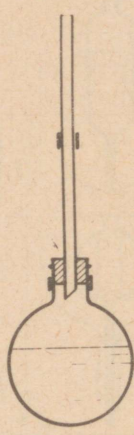
*Соединения на пробках (1); приводы (2,3); нагрев (4-9)*



1



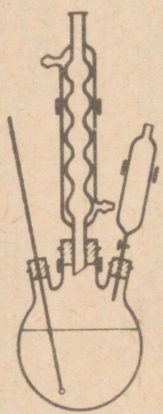
2



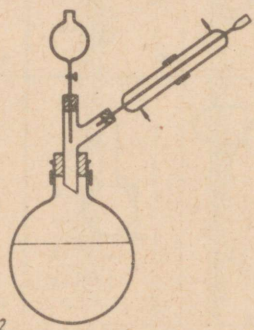
3

Рис.5

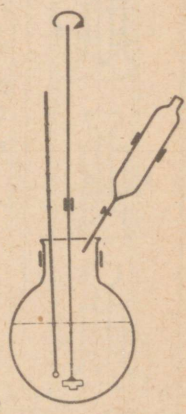
*Реакторы*



1



2



3

Рис.6

*Реакторы*

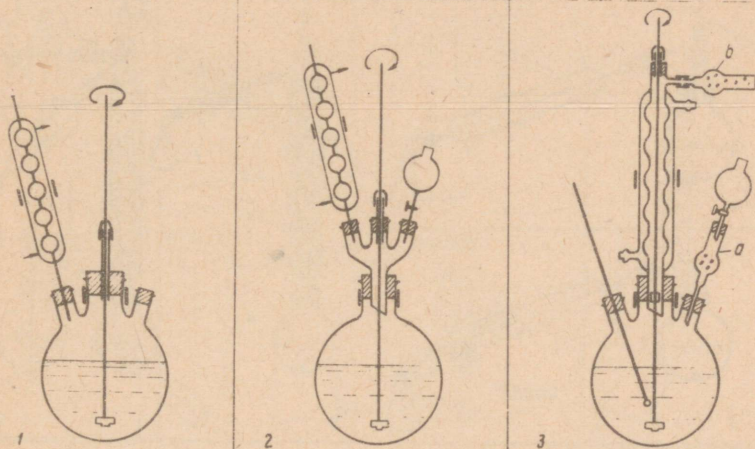


Рис. 7

Реакторы

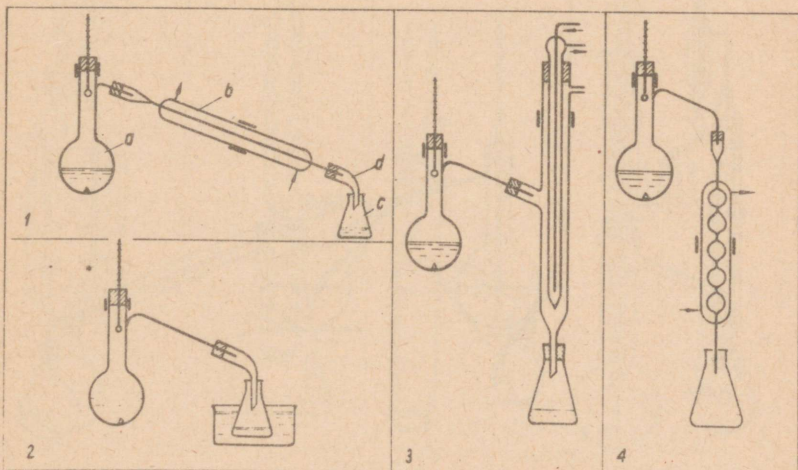


Рис. 8

Приборы для простой перегонки

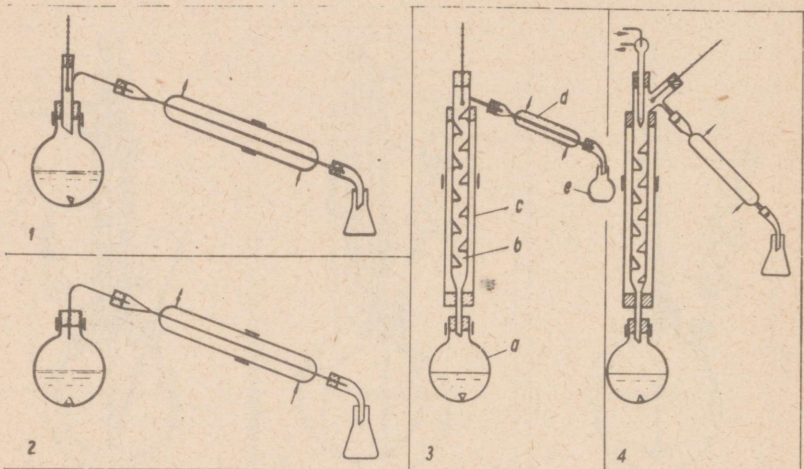


Рис. 9

Перегонные установки

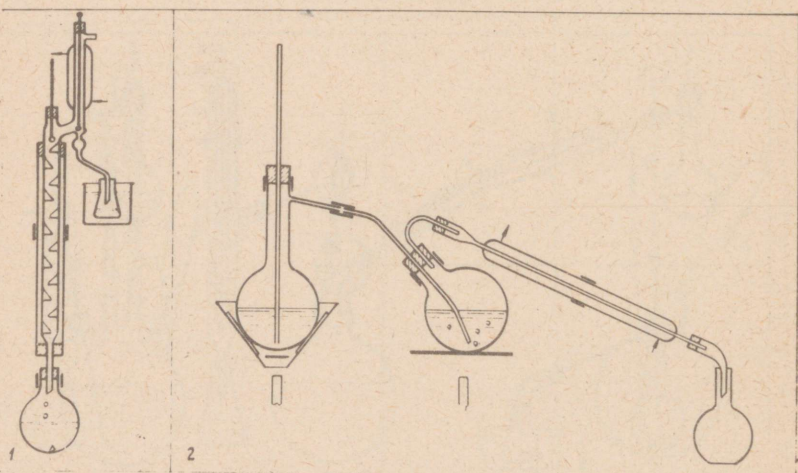
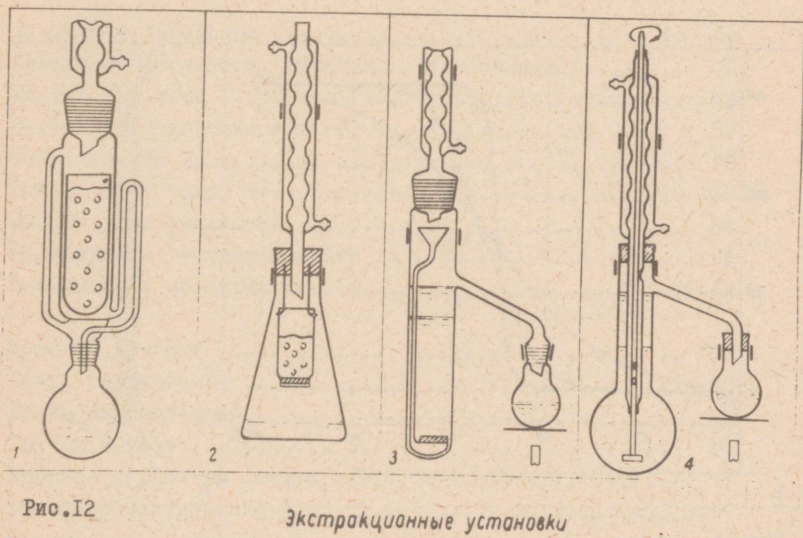
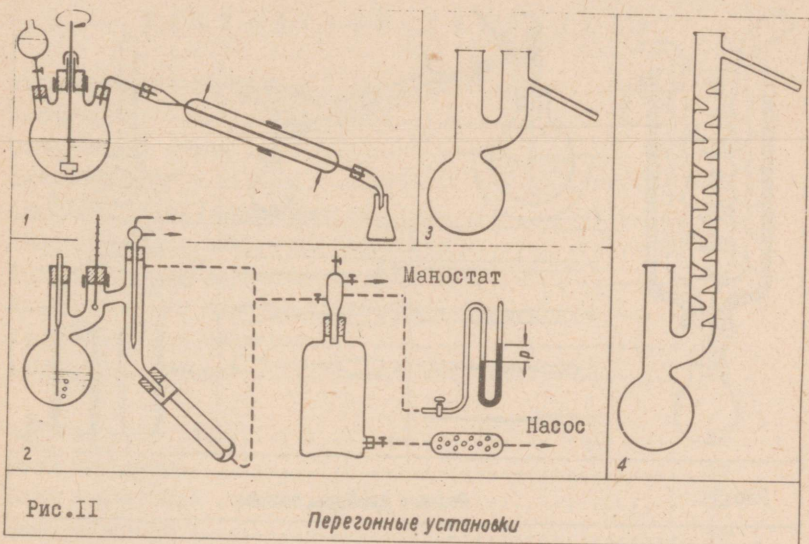
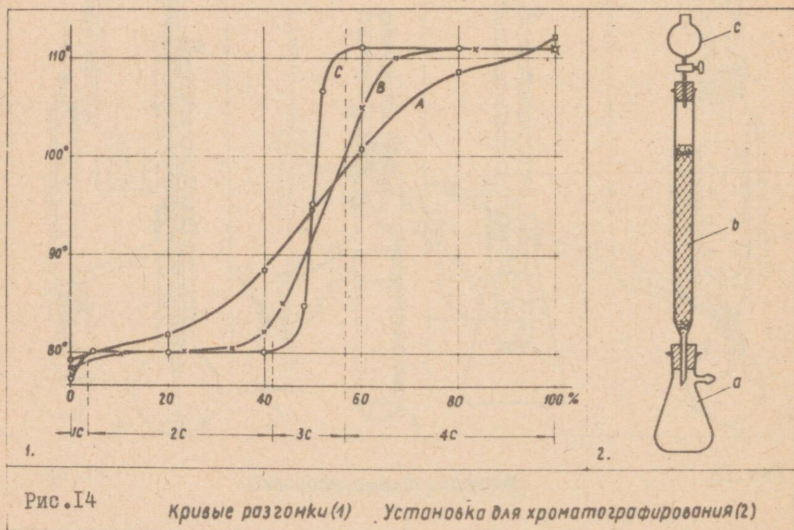
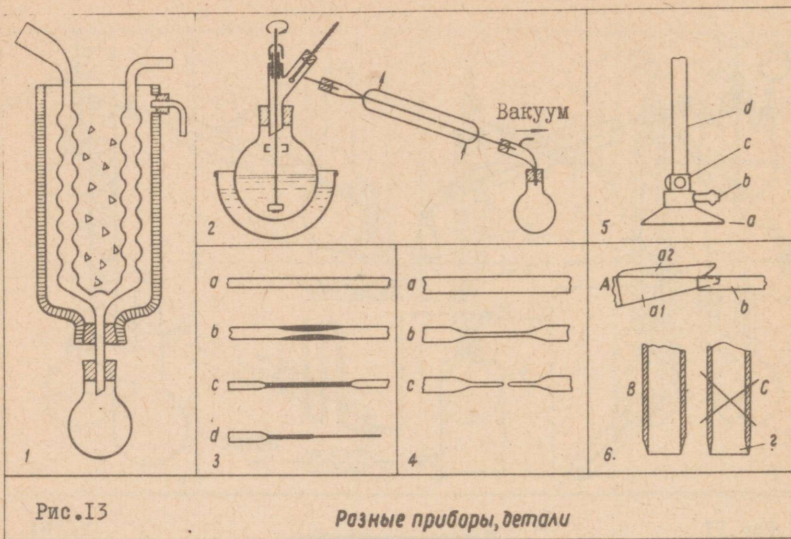


Рис. 10

Перегонные установки





## А Л Ф А Б И Т Н Ы Й   У К А З А Т Е Л Ь

Адсорбционная очистка .....	70
Адсорбция .....	67
Азеотропные смеси .....	38, 64
Активные угли .....	67
Алюминия окись, адсорбент .....	68
Аппаратура для вакуумной перегонки .....	49 -52
Аппаратура для перегонки с паром .....	56
Аппаратура для простой перегонки .....	40
Аппаратура для синтезов .....	27
Аппаратура, сборка .....	33
Бабо воронка .....	18
Баня воздушная .....	18
Баня жидкостная .....	18
Баня песочная .....	19
Вакуумная перегонка .....	49 -54
Вакуумная перегонка, напилья /изготовление/.....	13
Ведение записей .....	79
Вещества, выделение и очистка .....	37
Взбалтывание .....	23
Высушивание газов .....	66
Высушивание жидкостей .....	64
Высушивание твердых веществ .....	66
Высушивание вещества .....	61-62
Газовый обогрев .....	19
Газы, высушивание .....	66
Глины /адсорбенты/ .....	68
Гнутье трубок .....	10
Горячая обработка стекла .....	6
Горячее фильтрование .....	70,76

Дефлегматор и дефлегматор лабораторный .....	44,45
Дистиллят .....	38,42, 46
Днище пробирки, изготовление .....	12
Зажим /штативный/ .....	17
Заправка острых краев стеклянных деталей .....	8
Затвор жидкостной /ртутный/ .....	25
Затвор резиновый .....	25
Ионообменники /иониты/.....	69
Исчерпывающая экстракция .....	62
Капельная воронка .....	15
Капилляр для вакуумной перегонки, изготовление....	13
Капилляр для температур плавления, изготовление...	12
Колбы .....	14
Колонка осушительная .....	65
Колонка ректификационная .....	47
Колонка хроматографическая .....	69,70
Коммуникации вакуумные .....	51
Коммуникации в аппаратуре .....	28,51
Конденсация пара .....	21
Корковые пробки .....	29
Коэффициент распределения .....	59
Краны стеклянные, уход .....	33,61,65
Крепежные детали .....	17
Кристаллизация .....	74,78
Ледяной холодильник .....	22
Механическое перемешивание .....	23
Мешалки .....	24
Мешалки, уплотнение вала .....	25
Молекулярные сита .....	68
Мытье посуды /стеклянной/ .....	85, 86



Фильтрование, горячее.....	70,76; кристаллов .....	77
Флегма, флегмовое число .....		43,46
Фракция предварительная, основная, промежуточная		46
Химические методы очистки .....		78
Холодильники .....		22
Холодильник с металкой .....		26
Хроматография .....		71-75
Шлифовый затвор .....		25
Шлифовые соединения .....		31-32
Шлифы нормальные .....		31
Электронагрев и обогрев .....		20,44
Экстракция .....		57-62

## О г л а в л е н и е

1. Введение .....	3
2. <u>Стекло как материал; простейшие приемы обработки</u> .....	4
3. <u>Стеклопосуда, детали для сборки аппаратуры</u> .....	13
Стаканы, колбы .....	14
Насадки /форштосы/, отводы /алонжи/ .....	15
Капельные и делительные воронки .....	15
Термометры, лабораторные и технические .....	16
Крепежные детали /зажимы, муфты, кольца/.....	17
4. <u>Основные операции при органическом синтезе</u> .....	17
Нагрев .....	17
Охлаждение .....	21
Охлаждение реакционной смеси.....	21
Конденсация пара .....	21
Перемешивание .....	22
Механическое перемешивание .....	23
5. <u>Основные стадии органического синтеза</u> .....	26
Теоретическая подготовка синтеза .....	26
Аппаратура для синтеза .....	27
Коммуникации и соединения .....	28
Сборка аппаратуры .....	33
Выполнение синтеза .....	37
6. <u>Выделение и очистка веществ</u> .....	37
Перегонка и ректификация .....	37
Простая перегонка .....	39
Ректификация .....	42
Вакуумная перегонка .....	49
Перегонка с водяным паром .....	54
Экстракция .....	57
Сушка .....	62
Адсорбция и хроматография .....	67
Адсорбционная очистка .....	70
Хроматография .....	71

Кристаллизация .....	74
О химических методах очистки и разделения .....	78
7. <u>Ведение записей</u> .....	79
8. <u>Уход за посудой</u> .....	85
9. <u>Литература</u> .....	87
10. <u>Рисунки</u> .....	90
11. <u>Алфавитный указатель</u> .....	97



Цена 18 коп.

X

1A-1775

258 344

TU RAAMATUKOGU



1 0300 01191133 8