

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра органической химии

Г.Ф.Названова

**ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИКУМ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

УДК 547.0

ББК 24.21

Н44

Названова Г.Ф. Введение в практикум по органической химии: Учебное пособие. Самара: Изд-во "Самарский университет", 2002. 55 с.

Учебное пособие представляет собой руководство к практическим занятиям по органической химии. В него вошёл материал, посвященный наиболее часто используемому лабораторному оборудованию. Настоящая разработка охватывает необходимый набор требуемых практических навыков в основном для начинающих студентов, ещё не имеющих должного опыта работы в лабораториях органической химии.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности "химия" дневной и вечерней форм обучения, а также может быть рекомендовано для углубленной практической подготовки студентов специальности "биология" по общему курсу органической химии.

Рецензенты: д-р хим. наук И.К.Моисеев, канд. хим. наук А.А.Данилин

О Названова Г.Ф., 2002
© Издательство "Самарский университет", 2002

ПРЕДИСЛОВИЕ

Мастерство экспериментальной техники в органической химии в значительной степени определяется знанием лабораторного оборудования и умением правильно и быстро монтировать необходимые установки. Однако мой опыт убеждает в том, что эти знания у студентов, приступающих к выполнению лабораторного практикума, являются слабыми.

Назначение этого учебного пособия - направить внимание приступившего к изучению органической химии на одну из увлекательных сторон этой дисциплины - экспериментальную работу за "лабораторным столом". А это начинается со знакомства с некоторыми лабораторными приборами для проведения химических реакций и приемами, используемыми при этом.

В приложении даны рисунки наиболее часто используемой стеклянной посуды и лабораторного оборудования. Применение этого пособия будет эффективным в сочетании с другими книгами по лабораторной практике.

Признательна рецензентам за пожелания и советы при подготовке данного пособия.

Надеюсь, что данное учебное пособие поможет студентам в дальнейшем успешно проводить экспериментальные работы по органической химии.

Автор

Изучающий органическую химию с самого начала должен знакомиться с современными методами работы, так как понятие "органическая химия" включает следующий комплекс экспериментальных методов и теоретических представлений:

- выделение чистых (индивидуальных) соединений (природных веществ) из природного сырья растительного, животного или ископаемого происхождения;
- синтез и очистка соединений;
- определение структуры природных или синтетически полученных веществ;
- определение механизмов реакций и выяснение связи между структурой и реакционной способностью.

Лабораторный синтез обычно состоит из трёх последовательных операций: а) химической реакции, т.е. превращения реагирующих соединений в продукты реакции; б) отделения нужного продукта или продуктов от растворителей, побочных органических или неорганических веществ и, наконец, в) очистки и идентификации целевого соединения (ЦС).

Каждый химик-органик должен знать полный систематический хбд установления структуры неизвестных или впервые синтезированных соединений, хотя на практике не всегда используется вся схема в целом.

Анализ неизвестного органического соединения должен выполняться в определённой последовательности, причём в процессе работы следует вести подробный дневник.

Прежде чем приступить к анализу, необходимо убедиться, является ли исследуемый образец чистым веществом. С этой целью для твёрдых веществ определяют температуру плавления, а для жидкостей - температуру кипения и показатель преломления. Если вещества окажутся загрязнёнными (плавятся в интервале более 2°С или кипят в интервале более 5°С), их нужно очистить.

I. Выполнение анализа начинается с *предварительного исследования*, которое включает характеристику внешнего вида вещества, агрегатного состояния, цвета (и изменения окраски, которое может произойти при определении температуры плавления), запаха.

II. *Определение физических констант.* Для жидкостей определяют тшп^ау^л плавления, для жидкостей - температуру кипения и показатель преломления.

III.* *Элементный качественный анализ.* Проводится элементный анализ на присутствие N, S, Cl, Br, I, P, если при прокаливании пробы получится остаток, следует определить, какой металл содержится в нём.

IV. *Количественный элементный анализ и определение молекулярной массы соединения.*

V. *Определение растворимости исследуемого соединения.* В работе предлагается использовать систему классификации, основанную на растворимости соединений в различных растворителях.

VI. На основании данных, полученных в пунктах I-V, рассчитываются эмпирическая и молекулярная формулы соединения.

Лабораторные занятия по органической химии приучают студента обращаться со стеклянной посудой, правильно и красиво собирать лабораторные установки, выполнять различные операции (кристаллизацию, перегонку, сушку и т.д.). Эта часть практикума является обязательной предпосылкой для успешного проведения другой части, где студент выполняет определенные синтетические работы.

I. Некоторые лабораторные приборы для проведения химических реакций

1.1. Способы соединения стеклянных деталей

В лаборатории химические реакции обычно проводят в приборах из боросиликатного стекла (пирекс), снабжённых стандартными взаимозаменяемыми коническими шлифами из матового стекла (нормальные шлифы, НШ). Шлифы могут быть и прозрачными. Шлифование на шлифах осуществляется при помощи муфт (внешний шлиф) и шлифа - муфты (внутренний шлиф). Диаметр и длина шлифа обозначаются соответствующими цифрами, например, НШ 29/32, НШ 45/50, и т.д. На рис. 1 представлены некоторые типы шлифов.

Шлифы глазных размеров подбираются при помощи переходных муфт на шлифах орнорможаргоне называемых "переходниками" (рис 2).

Нормальными шлифами изготавливаются колбы, плоскодонные, круглодонные конические, двух- и трёхгорлые круглодонные колбы,

Методику выполнения качественного элементного анализа см. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. Госхимиздат, 1963.

Стеклянной посудой нельзя пользоваться при работе с фтористым водородом и с расплавленной щелочью, в ней нельзя нагревать концентрированные растворы щелочей.

ка^кльные^оронки,хлоркальциевые трубки, воронки шота, мерные цилиндры^пробирки.

Применение стандартных шлифов позволяет за короткое время собирать довольно сложные приборы. Различные части стандартного прибора необходимо укрепить на штативах при помощи лапок и зажимов. Для закрепления двух частей прибора при необходимости можно использовать резинки (нарезанные из старой велосипедной камеры или из использованной резиновой перчатки).

Для того, чтобы лапки и зажимы могли прочно опираться на муфты, последние нужно закреплять открытой частью вверх (закрепляют за утолщение на верхней части шлифа). Следует следить за тем, чтобы на лапках и зажимах были прокладки. При креплении колб со шлифами зажимы и лапки следует закреплять настолько, чтобы не вызвать деформации. По этим же причинам нельзя слишком жёстко крепить приборы больших размеров.\

Ж При работе с коническими шлифами необходимо соблюдать следующее правило:

а) муфта и kern должны быть из одинакового сорта стекла, в крайнем случае стекло для муфты может иметь больший коэффициент расширения;

б) обе части конического шлифа следует соединять друг с другом лёгким вращением;

в) надо исключить по возможности попадания на шлиф смолообразующих, полимеризующихся и сильно щелочных веществУ

~ В ряде случаев шлифы можно соединять "сухими" (без смазки). Лёгкий толчок и поворот при сборке обеспечивают слабый скрепляющий эффект за счёт трения. При работе при нормальном давлении конические шлифы, а также краны и плоские шлифы (крышки эксикаторов) смазывают вазелином или животными жирами.

При работе под уменьшенным давлением (под вакуумом) шлифы надо смазывать смазкой Рамзая (раствор каучука в вазелине). Для работы в высоком вакууме используют апиезоновую или силиконовую смазки, характеризующиеся низкой упругостью пара.

Смазку конического шлифа лучше всего производить, нанося небольшое количество смазки на среднюю часть керна так, чтобы образовалось кольцо, затем вращением керна в муфте равномерно распределяют по всей поверхности шлифа. Правильно смазанный шлиф кажется прозрачным? ">

Заевшие (неразъединяемые после работы) шлифы часто не удаётся разнять вращением. В этом случае, прижимая kern и муфту большими пальцами руки, следует попытаться раскатать их остальными пальцами (как бы пытаясь сломать палку) или же слегка (до ~ 70°С) нагреть муфту на пламени спиртовки (причём kern должен оставаться по возможности холодным). Заевшие шлифы можно разъединить также, по-

стукивая деревянным молоточком (так открывают стеклянные пробки у склянок). Можно также попеременно охлаждать шлиф в воде. Следует подчеркнуть, что универсального способа по освобождению заевших шлифов не существует. В каждом отдельном случае следует выбрать соответствующий способ в зависимости от причин, вызвавших "заедание".

Соединение на корковых или резиновых пробках по сравнению со стеклянными шлифами имеют меньшее значение. Корковые пробки неплотный поэтому непригодны для работ в вакууме, кроме того, они очень чувствительны к действию химических веществ. Резиновые пробки и шланги неустойчивы к действию галогенов, сильных кислот и т. д. и набухают в присутствии органических растворителей. Для работ с хлором, бромистым водородом, фосгеном, озон и другими агрессивными веществами целесообразно применять шланги из полихлорвинила или полиэтилена. Такой шланг легко надевается на конец стеклянной трубки после непродолжительного нагревания в кипящей воде.

1.2. Стандартное химическое оборудование

1.2.1. Колбы. Форштосы

В лабораториях органической химии применяется та же химическая посуда, что и в лабораториях неорганической химии: пробирки, стаканы, плоскодонные и конические колбы (колбы Эрленмейера) и др.

Их различают по объёму (рис.3).

В вакуумной технике используют плоскодонные и грушевидные колбы (рис.4), снабжённые соответствующими насадками (насадки - Вюрца, Арбузова, Кляйзена).

Сложные реакции проводят в двух-, трёх-, четырёхгорлых колбах.

Их используют для осуществления, несколько операций, например: постепенное прибавление жидкости при перемешивании и нагревание с обратным холодильником (рис.7 а).

С помощью соответствующих форштосов плоскодонные колбы можно преобразовать в трёхгорлую - в четырёхгорлую (рис. 5).

1.2.2. Холодильники

/ Для осуществления реакций с органическими соединениями зачастую необходимо нагревать реакционную смесь. Чтобы избежать потерь низкокипящих компонентов, необходим возврат сконденсированных веществ в реакционную колбу. Это достигается применением *обратных холодильников*, где пары охлаждаются и конденсат возвращается в реакцию. При перегонке конденсат отводят с помощью *нисходящих холодильников*. Типы наиболее часто применяемых холодильников изображены на рис.6.

! 7 Простейшим холодильником является *воздушный* (рис.6,о). Он употребляется при работе только с высококипящими жидкостями (т.кип.>150°C). Таким обратным холодильником может служить простая восходящая трубка, но холодильник такого типа малоэффективен. Более удобны шариковые холодильники (рис.6,б). Такие холодильники нашли применение для полумикросинтезов, где количество отводимого тепла невелико и для конденсации даже низкокипящих веществ воздушное охлаждение оказывается вполне достаточным (при необходимости в этом случае холодильник можно обмотать влажной фильтровальной бумагой). *Прямой воздушный холодильник* (рис.6,я) можно использовать в качестве нисходящего при не слишком большой скорости перегонки для веществ с температурой кипения > 150°C.

Холодильник Либиха (рис.6,в) применяется преимущественно в качестве нисходящего примерно до 160°C. Охлаждающим средством для веществ с температурой кипения меньше 120°C служит в нём проточная вода, а в интервале 120 – 160°C • - непроточная. В качестве обратного такой холодильник малоэффективен, так как имеет малую охлаждающую поверхность; с этой целью он применяется только для относительно высококипящих (т. кип.>100°C) соединений. На наружной поверхности холодильника конденсируется атмосферная влага, которая через капиллярные течи в шлифе может попадать внутрь колбы, поэтому шлифы на холодильнике и колбе следует тщательно смазывать. Рекомендуется также на холодильнике выше шлифа надевать манжету из сухой фильтровальной бумаги.

Шариковый холодильник (рис.6,б) используется исключительно как обратный. Поскольку этот холодильник имеет шаровидные расширения, ток паров становится в нём турбулентным (в отличие от ламинарного течения паров в холодильнике Либиха); охлаждающее действие такого холодильника значительно выше, чем у холодильника Либиха.

Надев резиновую трубку на холодильник, оберните его полотенцем, чтобы не порезать руку при поломке, и смочите трубку водой,

этиловым спиртом или глицерином, либо нанесите немного вакуумной смазки.

Необходимо постоянно следить, чтобы через рубашку холодильника не прекращалась циркуляция воды, так, как отключение холодильника может привести к пожарам и взрывам!

2. Методы, используемые для проведения реакций в органической химии

2.1. Перемешивание

2.1.1. Типы мешалок

Для проведения многих реакций необходимы перемешивание, постоянный контроль за температурой, добавление реагентов в процессе синтеза. В таких случаях применяются соответствующие установки, изображенные на рис.7.

В целях лучшего смешивания компонентов в гетерогенных, системах необходимо осуществлять *перемешивание и встряхивание*. Существуют два основных приема перемешивания: а) при помощи мешалки, установленной на оси, непосредственно соединенной с моторчиком и б) посредством магнитной мешалки. Если надо перемешать две не смешивающиеся жидкости, то мешалка должна проходить через границу их раздела. Для гомогенных реакций перемешивание часто тоже необходимо, например, для того, чтобы быстро и равномерно распределить добавляемое вещество по всему объему раствора или чтобы избежать местного перегрева или локальных повышений концентраций.

Для перемешивания используются мешалки различной конфигурации, изготовленные из стеклянных палочек или трубок диаметром от 4 до 10 мм (рис.8).

Их эффективность, однако, невелика. Более эффективны плоские мешалки (рис.9, *бив*) или мешалки, изготовленные в форме пропеллера или винта (рис.9, *гид*)

Мешалки для *узкогорлых сосудов* подбирают такой формы и размера, чтобы они проходили через узкое горло и вместе с тем обладали достаточной эффективностью. Такие мешалки изготавливают из склепанных пластинок, которые при вращении распрямляются под действием центробежной силы (рис.10).

Следует иметь в виду, что стеклянные мешалки такого типа при больших оборотах могут легко сломаться и разбить сосуд.

Магнитная мешалка (рис.11) позволяет осуществлять перемешивание в закрытом сосуде. Она состоит из вращаемого с помощью мотора магнита, который вызывает движение железного стерженька в

реакционной колбе; железный стержень заключён в стеклянную или тефлоновую трубку.

Магнитные мешалки применяют при гидрировании, при работе в высоком вакууме и в других случаях. При перемешивании малых количеств реагентов также отдаётся предпочтение этому типу мешалок. Однако перемешивающий стержень мешалки должен хорошо прилегать к дну колбы. Поэтому магнитные мешалки используют прежде всего в сосудах с плоским дном (конические колбы, стаканы и т. д.).

Очень часто, особенно при полумикросинтезах, для перемешивания бывает достаточно барботировать через реакционную смесь инертный газ или азотГ?

2.1.2. Монтаж мешалок. Затворы

Простейшим способом мешалки крепятся при помощи стеклянной трубки, укрепленной в резиновой или корковой пробке (рис.12,а). Подобным же образом, если компоненты реакционной смеси кипят при не слишком низкой температуре, можно в случае необходимости закрепить тщательно подогнанную мешалку в реакционной колбе с обратным холодильником (особенно если уплотнить ввод вала мешалки при помощи отрезка толстостенного вакуумного или резинового шланга; при этом шланг надо смазать глицерином или лучше касторовым маслом).

- *Жидкостные затворы* (рис. 12,б) (ртутные, глицериновые) являются газонепроницаемыми, но применяются только в случае работы при атмосферном давлении.

Для приборов с обратным холодильником применяют ртутные затворы, так как, с одной стороны, конденсат не смешивается со ртутью (нет опасности разжижения затворной жидкости) и, с другой стороны, он не может быть выплеснут через затвор. Приборы с ртутным затвором можно использовать и для работы при больших давлениях.

Наиболее совершенный и простейший затвор получается, если вал мешалки точно ($\pm 0,01$ мм) шлифовать к трубке, оканчивающейся шлифом. Такие мешалки называются мешалками с *цилиндрическим шлифом* (рис.12, в). Однако мешалки с такими затворами дороги. В качестве смазывающего средства для них используют касторовое или парафиновое масла, а в присутствии веществ, растворяющих жиры-смазку Капсенберга.

Следует иметь в виду, что глицерин не подходит в качестве смазки для мешалок с цилиндрическим шлифом, так как имеет слишком большую вязкость, вследствие чего происходит значительное "истирание" (расшлифовка) затвора шлифа мешалки, что значительно сокращает время её службы.

Эти мешалки можно употреблять при скорости вращения не более 600 об/мин; при больших скоростях они сильно разогреваются.

2,1.3. Моторы

Обычно мешалки приводятся в движение электромоторами. Число оборотов моторчика регулируют с помощью реостата или лабораторного трансформатора (ЛАТР). Перед пуском мешалки следует повернуть её рукой, чтобы убедиться, что она не "заедает" и при движении не касается стенок сосуда, термометра и других деталей прибора. Все зажимы должны закреплять прибор прочно, но не создавать напряжений. Если детали прибора всё же начинают смещаться, то необходимо немедленно остановить мешалку, чтобы не разбить весь прибор.

Необходимо обратить внимание на то, что моторчики, приводящие в движение мешалки, при вращении искрят, поэтому их нельзя устанавливать там, где есть воспламеняющиеся вещества (например, водород, сероуглерод и т. д.). В таких случаях мешалку следует приводить во вращение при помощи водяной турбины, или используя привод от электромотора.

Вал мотора и мешалки должны составлять одну прямую, их соединяют при помощи вакуумного каучука и стеклянной палочки (рис. 13); при этом мешалка не проскальзывает.

2.2. Встряхивание

В лабораторной практике встряхивание имеет гораздо меньшее значение по сравнению с перемешиванием. Встряхивание проводят в большинстве случаев при нормальной температуре и нормальном давлении без прибавления во время процесса каких-либо других компонентов. Поэтому для встряхивания можно использовать обычные реакционные сосуды или круглодонные колбы. При горизонтальном встряхивании или при встряхивании покачиванием встряхиваемый сосуд рекомендуется закрывать во избежание выплескивания жидкости. При встряхивании содержимого сосуда путем вращения его следует закрывать плотно, для чего пробку прикрепляют проволокой. В случае выделения газа или разогревания нельзя плотно закрывать сосуд для встряхивания и, следовательно, нельзя использовать встряхивание путем вращения. При работе с летучими растворителями сосуды для встряхивания следует наполнять на одну треть их объема.

Встряхивание часто используют для ускорения поглощения газов жидкостями, например, при каталитическом гидрировании. Для этого

были предложены специальные сосуды, так называемые *утки* (рис. 14,а). Вместо них можно использовать обычные колбы или склянки, снабженные специальными насадками для предотвращения выплескивания жидкости (рис. 14,б).

В некоторых случаях необходимо проводить встряхивание при повышенной температуре. При этом используемый для подогрева плоский нагреватель и обычную аппаратуру для встряхивания размещают на качалке, перемещающейся в горизонтальном направлении. Нагревание до невысоких температур (приблизительно до 120°C) можно осуществить инфракрасной лампой.

Наиболее универсальный тип лабораторной качалки, в которой встряхиваемый сосуд перемещается по горизонтали, изображен на рис.15.

2.3. Нагревание. Нагревательные бани

Нагревание используют для ускорения большинства органических реакций, при выделении и очистке веществ (перегонка, возгонка, плавление, сушка), при определении физических констант веществ (температура плавления, температура кипения и т.д.). Во всех случаях, когда необходимо вести нагревание в течение длительного времени при определенной температуре применяются бани. В зависимости от материала, применяемого в качестве теплоносителя, разливают бани *воздушные, жидкостные (водяные, масляные, глицериновые и т.д.), песчаные, металличеаше Тс Ъл ^шег Гт.д.*

2.3.1. Воздушные бани

Из всех материалов, используемых в банях, воздух обладает наименьшей теплопроводностью. Приближенно считается, что теплопроводность газов в 20 раз меньше теплопроводности жидкости, а теплопроводность жидкости в 1000 раз меньше теплопроводности металлов. Таким образом, переход тепла от газа (например, от горячего воздуха) относительно мал. Если воздушную баню надо использовать для передачи больших количеств тепла, то необходимо нагревать ее до высокой температуры (большой температурный градиент). Однако с этим связана опасность перегрева в местах, от которых тепло не отводится внутрь сосуда достаточно быстро (например, в местах, которые не смачиваются кипящей жидкостью). С этой точки зрения воздушные бани не пригодны для передачи большого количества тепла (например, при перегонке больших объемов).

Простейшая *воздушная баня* (рис.16) представляет собой полый металлический цилиндрический сосуд, который на/рывается газовым

пламенем или электрическим нагревателем. Сверху в кастрюлю вставляют колбу, а промежуток между горлом колбы и краями кастрюли, закрывают жестяным кольцом или асбестом. Изменяя интенсивность нагревания бани, можно регулировать ее температуру (ее измеряют термометром) и поддерживать хотя бы приблизительно на постоянном уровне.

2.3.2. Водяные бани

Нагревание на водяной бане упоминается почти в каждой прописи и «применяется либо при проведении самой реакции, либо при выделении продуктов упариванием, перегонкой (если продукты летучие) и т.д. *Водяная баня* пригодна для нагревания веществ почти до температуры кипения воды, то есть до 100°C , и для перегонки жидкости, кипящих не выше 80°C . Этиловый спирт (т. кип. 78°C) и бензол (т. кип. 80°C) перегоняются на водяной бане при нормальном давлении еще достаточно хорошо, если только в них не растворено большого количества других веществ. Если в прописи сказано, что "вещество нагревается на водяной бане?" и при этом не указана температура, то всегда имеется в виду кипящая водяная баня. Вследствие незначительной тепловой инерции тепловых бань они позволяют очень точно поддерживать заданную температуру.

В лабораториях встречаются водяные бани различных типов. Простейшей из них является металлическая кастрюля. Специальные водяные бани представляют собой медные или латунные цилиндрические или конические сосуды, закрываемые сверху набором жестяных колец (их можно снимать по одному) и обычно имеющие устройство для *автоматического регулирования постоянного уровня воды*. Это устройство (рис.17) основано на принципе сообщающихся сосудов, причем предусмотрено, чтобы вода в бане не охлаждалась вновь поступающей водой. *Электрические водяные бани* имеют электронагреватели, вмонтированные в дно или боковые стенки бань. Удобны электрические водяные бани с переключателем на четыре положения — О, I, II, III, соответствующие различным интенсивностям нагрева.

Необходимо различать два типа нагрева на водяной бане: когда колба погружена в воду (таким путем достигается температура 100°C) и когда колба воды не касается и нагревается только водяным паром (при этом достигается температура на несколько градусов ниже 100°C).

Регулировку температуры можно облегчить при помощи специальных приспособлений, которые отключают нагреватели по достижении заданной температуры. В лаборатории обычно пользуются прибором, состоящим из контактного термометра и реле. В контактном термометре при помощи вращающегося магнита перемещают

проволочку в положение, обеспечивающее необх...^.,,
(рис.18).

Наиболее точно температура производится по положению самой контактной проволочки. При достижении установленной температуры срабатывает реле, выключающее электронагреватель. Если температура падает ниже установленного значения, реле включает нагреватель вновь. На этом же принципе основаны терморегуляторы в *термостатах* (температура в которых может поддерживаться с точностью долей градуса).

^~- *Водяные бани нельзя использовать при работе с металлическим калием и натрием!*

Растворяя в воде различные вещества, особенно соли, можно значительно повысить температуру кипения. Так, например, насытив воду поваренной солью, можно поднять температуру кипения до 108°C. Более высокая температура достигается при применении хлористого кальция, 50%-й раствор которого (насыщенный при 30°C) кипит около 130°C, а раствор насыщенный при кипении (75%), - при 178°C. Растворы в качестве жидкостей для бань обладают тем недостатком, что они усиливают коррозию металлических стенок.

Следует отметить *недостатки* водяных бань: 1) из-за того, что вся вода может выкипеть, они не подходят для проведения реакции в течение длительного времени; 2) водяной пар и конденсат, покрывающие прибор, затрудняют проведение реакций в безводной среде; 3) они непригодны для проведения реакций с участием натрия и других веществ, энергично реагирующих с водой, поскольку во время опыта колба может треснуть или произойдет разгерметизация прибора.

233. Масляные бани

Масляные бани применяют для нагрева примерно до 250°C. Сосудом для масла чаще всего служит алюминиевая кастрюля или чашка; для маленькой бани пригоден и стакан из прочного стекла. Баню нагревают на электрической плитке. В качестве теплоносителя для масляной бани чаще всего используют минеральное масло с высокой температурой воспламенения (около 300°C). Наилучшими в этом отношении маслами являются масла, применяемые для смазки подшипников или для цилиндров паровых машин. Масло, используемое для достижения температур, превышающих 250°C, со временем становится очень вязким, а в дальнейшем даже полутвердым при обычной температуре. Очевидно, что в каждой масляной бане через определенное время масло необходимо менять.

Целесообразно проводить нагревание до высоких температур на масляной бане под тягой, так как при температурах выше 150°C появляется неприятный запах "горячего масла" и выделяются пары. Необ-

для того, чтобы строго следить за тем, чтобы в масляную баню, нагретую до высокой температуры, не попала нижекипящая жидкость, например, вода. Если в масляную баню попадает вода, то при температуре выше 100°C она становится опасной из-за вспенивания и разбрызгивания. Такой баней не следует пользоваться или нужно удалить из нее воду.

По окончании нагревания колбу вынимают из еще горячего масла для того, чтобы масло могло стечь со стенок, пока оно еще не стало вязким. Оставшееся на поверхности колбы масло снимают кусочками фильтровальной бумаги или ватой. Присохшие остатки масла легко снимаются кусочками ваты, смоченной в бензоле.

2.3.4. Другие виды жидкостных бань

Следует упомянуть *глицериновые бани*, которые можно нагревать не выше 200 - 220°C, так как при этой температуре глицерин начинает разлагаться с образованием акролеина.

Серная кислота также используется в качестве жидкости для бань, главным образом в приборах для определения температур плавления. Ее можно нагревать до 250 - 280°C. При более высокой температуре кислота начинает дымить.

В литературе приводятся различные другие жидкости, рекомендуемые для бань (особенно в приборах для определения температур плавления). К ним относятся, например, *эвтектическая смесь дифенилового эфира и дифенила* (так называемый даутерм А) или *силиконовые масла*, которые не вызывают коррозии, бесцветны, обладают высокой термостойкостью, негигроскопичны, очень мало токсичны и не имеют запаха.

Во многих случаях удобными оказываются *гликолевые бани* (полиэтиленгликоль, триэтиленгликоль, диэтиленгликоль, этиленгликоль). Попадание в такую баню воды не вызывает опасных явлений, а остающийся на поверхности колбы гликоль легко смывается водой. Эти бани используют при нагревании до 150 - 200°C (температура зависит от применяемого гликоля). Однако при более высоких температурах они тоже сильно "дымят", и работать с ними следует только в вытяжном шкафу.

2.3.5. Металлические бани

Для получения более высоких температур следует пользоваться банями из легкоплавких сплавов (*металлические бани*). Наибольшее распространение получил сплав Вуда (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn и 12,5% Cd) с т. пл. 65,5°C или сплав Розе (50% Bi, 25% Pb и 25% Sn) с т. пл. 94°C.

Высокая теплопроводность металлов способствует очень быстрой

передаче тепла от металлических бань. Их используют главным образом для нагревания небольших колб; сосудом для бани может служить эмалированная железная кружка или кастрюля. По окончании нагрева колбу вынимают из еще горячего сплава, прежде чем он затвердеет.

2.3.6. Песчаные бани. Колбонагреватели

В железную чашку, дно которой покрыто тонким слоем *мелкозернистого песка*, помещают нагревательную колбу и засыпают ее со всех сторон песком. Баню нагревают на электроплитке.

Песчаные бани обладают очень большой тепловой инерцией и с трудом позволяют регулировать температуру. Их следует заменять по возможности другими типами нагревательных бань.

Электрические колбонагреватели (рис.19) обеспечивают самый безопасный и наиболее эффективный способ нагревания круглодонных колб с обратным холодильником. Для повышения эффективности и безопасности нагревания нужен колбонагреватель подходящего размера (размер колб всегда указан на кожухе колбонагревателя). Подачу энергии к чехлу следует отрегулировать так, чтобы обеспечить медленное возвращение растворителя в реакционную колбу.

Таким образом, рассмотрение отдельных типов бань показывает, что *выбор нагревательных приборов зависит от свойств веществ, с которыми ведется работа, и от температуры, до которой они должны быть нагреты.*

2.4. Охлаждение жидкостей, твердых веществ и реакционных смесей

Чтобы охлаждать жидкости, твердые вещества и поддерживать нужную температуру в реакционном сосуде при экзотермических реакциях и реакциях, идущих при температуре ниже комнатной, применяются охлаждающие агенты. Способ охлаждения зависит от требуемой температуры, от характера операции, которая проводится при охлаждении, и в значительной мере от продолжительности охлаждения. ^,

2.4.1. Охлаждение водой

Для охлаждения жидкостей и реакционных смесей до комнатной температуры чаще всего применяют *водопроводную* воду. Способ использования охлаждающей воды определяется величиной и формой охлаждаемого сосуда и количеством тепла, которое должно отводиться в единицу времени. Если не требуется быстрого охлаждения, то достаточно погрузить реакционную колбу или стакан в большой сосуд,

через который непрерывно протекает холодная вода, / При охлаждении больших объемов жидкостей и для ускорения охлаждения целесообразно применять механическое перемешивание. При некоторых сильно экзотермических реакциях вода даже при перемешивании не в состоянии отобрать достаточное количество тепла, поэтому ее следует заменить другим охлаждающим агентом.

Если разность температур охлаждаемой жидкости и охлаждающей воды больше 50 - 60°C, то стеклянный сосуд, особенно толстостенный, при быстром погружении в холодную воду может дать трещину. Поэтому очень горячие жидкости охлаждают сначала нагретой водой, которую затем постепенно заменяют более холодной.

2.4.2. Охлаждение до низких температур

Для получения низких температур используют *лед* или различные *охлаждающие смеси* со льдом. Лед вследствие высокой теплоты плавления (79.8 кал/г) является важным охлаждающим средством. Предпосылкой хорошего охлаждения является тесный контакт охлаждаемой поверхности с охлаждающим средством, что достигается измельчением больших кусков льда в ступке или специальной мешочке. При работе с некоторыми водными растворами, где небольшое разбавление допустимо, очень быстрого охлаждения можно достигнуть, добавляя кусочки льда непосредственно в реакционную смесь.

Если вещество необходимо охладить до температуры ниже температуры замерзания воды, то обычно используют (если только не имеются в виду очень низкие температуры) смеси льда и различных электролитов. При соприкосновении этих веществ со льдом сначала возникают небольшие количества концентрированных водных растворов, которые замерзают при более низкой температуре, чем чистая вода. Это приводит к ускоренному таянию льда, что сопровождается быстрым поглощением тепла. Конечная температура смеси зависит от типа электролита и от количественного соотношения компонентов. Наиболее низкой достижимой температурой для данного электролита является температура плавления эвтектики. Как видно из табл.1, этим способом можно приготовить охлаждающие бани с температурой от -2° до -55°C. При приготовлении смеси необходимо обращать внимание на хорошее смешение компонентов. Обычно кладут друг на друга тонкими слоями попеременно лед и соль.

При *отсутствии льда* охлаждающую баню можно приготовить, используя высокие теплоты растворения некоторых солей в воде. Конечная температура, очевидно, зависит от исходной температуры воды. Несколько примеров таких холодильных смесей приведено в табл.2.

Охлаждающие смеси со льдом или снегом

Вещество	Относительное количество (в граммах)		Предельно низкая температура, °C
	льда (снега)	вещества	
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100	20	-2
NaBr	100	66	-28
KCl	100	30	-11
MgCl	100	85	-34
NH_4Cl	100	25	-15
NH_4NO_3	100	50	-17
NaNOs	100	50	-18
NaCl	100	33	-21.3
$\text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	100	55+52	-26
$\text{KNO}_3 + \text{KCNS}$	100	2+112	-34
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49	100	-19.7
	61	100	-39
	70	100	-54.9
	81	100	-40.3
	100	150	-49
	123	100	-21.5
HN_3 (раств.)	100	100	-40

Таблица 2

Охлаждающие смеси солей с водой

Соль	Содержание соли в смеси, %	Начальная температура воды, °C	Предельно низкая температура, °C
NaNOs	42.9	13.2	-5.3
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	52.4	10.7	-8
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	45.9	10.7	-4.7
KCNS	60	10.8	-23.7
NH_4NO_3	16.6	0	-14
	31.2	0	-26
	37.5	13.6	-13.6
	46.8	0	-39.3
	57.1	0	-44.7
NH_4CNS	57.1	13.2	-18

Доступным охлаждающим средством является *твердая углекислота* ("сухой лед"). Сухой лед отнимает тепло из окружающего пространства, так как при температуре -78.8°C он возгоняется. Один сухой лед для охлаждения непригоден, так как он плохо проводит тепло и не позволяет достигнуть хорошего контакта со стенками посуды. Кроме того, во влажном воздухе он скоро обволакивается слоем льда, который делает невозможным охлаждение до требуемых низких температур. Поэтому сухой лед используют в смесях с различными органическими растворителями. Эти смеси охлаждаются до более низких температур, чем точка сублимации сухого льда, в том случае, если газообразная двуокись углерода уносит с собой пары летучего растворителя; таким образом, смесь охлаждается дополнительно в результате испарения жидкости. В табл.3 приведены минимальные температуры, получаемые при использовании отдельных растворителей.

Таблица 3

Жидкости, рекомендуемые для охлаждающих смесей с сухим льдом

Жидкость	Минимальная температура, °C
Ацетон	-78
Этиловый спирт	-75
Хлороформ	-61
Циклогексанон	-46
Четыреххлористый углерод	-23

Сухой лед обычно поставляют большими кусками, от которых молотком или киркой для льда откалывают более мелкие куски, заворачивают их в плотную ткань и дробят деревянным молотком или брусом. Чтобы не обморозить руки, с сухим льдом надо работать быстро, в плотных резиновых перчатках.

Охлаждающие смеси обычно приготавливают в сосуде Дьюара, осторожно добавляя избыток твердой углекислоты к соответствующему растворителю.

Сухой лед следует измельчать в металлической ступке (защитные очки!). Бани с сухим льдом следует наполнять и держать в вытяжном шкафу, так как при этом может выделяться много диоксида углерода паров растворителя, особенно при ее наполнении (бурное вспенивание).

Другой принцип достижения очень низких температур и интенсивного охлаждения основан на *испарении низкокипящих окидкостей* за счет тепла окружающей среды. Так, при помощи *жидкого азота* мож-

но достигнуть охлаждения до -196°C . Сосуд Дьюара перед наполнением следует очень тщательно высушить.

2.5. Осушение органических соединений

2.5.1. Введение

Осушение - это операция, при которой из твердого, жидкого или газообразного вещества или смеси веществ удаляется небольшое количество посторонней жидкости или ее паров. Обычно под осушением понимают удаление воды или водяных паров или же операцию, с помощью которой после проведения кристаллизации удаляют остатки органического растворителя.

В органической лаборатории осушение проводят повседневно. Так, перед началом синтеза обычно надо высушить компоненты реакционной смеси, так как для многих органических реакций присутствие даже небольших количеств воды нежелательно или противопоказано. Если процесс обработки реакционной смеси включает операцию распределения ее составляющих между водой и органическим растворителем, то осушение почти всегда проводят перед дальнейшим выделением продуктов реакции. Часто сушка является конечной операцией при очистке химически индивидуального вещества.

. Осушение можно проводить при помощи физических методов, обычно используемых для разделения и очистки органических веществ (вымораживание, экстракция, высаливание, фракционная и азеотропная перегонки, выпаривание и сублимация), а также осушающих реагентов, которые отнимают влагу вследствие адсорбции, образования гидратов или химической реакции с водой. При выборе способа осушения следует учитывать агрегатное состояние вещества и его химические свойства, количество воды или другого вещества, которое надо удалить при сушке, и требуемую степень осушения.

2.5.2. Осушающие реагенты

Для осушения газов, жидкостей и твердых веществ очень часто употребляют *химические реагенты, отнимающие воду*. При осушении газов и жидкостей реагенты находятся в непосредственном контакте с осушаемым веществом; при осушении твердых веществ осушитель помещают вместе с осушаемым веществом в закрытый сосуд (например, в эксикатор), и он поглощает водяные пары из атмосферы.

\ Химические осушающие реагенты можно разделить по способу связывания ими влаги на три основные группы.

1. *Гигроскопичные вещества*, образующие с водой гидраты; они представляют собой либо безводные соли, либо низшие гидраты, переходящие при контакте с водой в более устойчивые высшие гидраты.

2. Вещества, связывающие воду в результате *химической реакции*, например, некоторые металлы и оксиды.

3. Вещества, поглощающие воду за счет *физической адсорбции*, например оксид алюминия, силикагель и т. п.

Осушители должны обладать достаточной осушающей эффективностью и осушающей емкостью. Под *эффективностью осушителя* подразумевают достижимую при его использовании степень высушивания данного вещества, в то время как *емкость* определяется количеством влаги, связываемой единицей веса осушителя.

Выбирая осушитель необходимо также руководствоваться эмпирическим правилом "подобное сушат подобным", что предполагает химическую индифферентность осушителя как к растворителю, так и к растворенным в нем веществам. Необходимо также, чтобы осушитель действовал достаточно быстро и имел удобную для избранного способа осушения форму.

2.5.3. Вещества, образующие гидраты

Из осушителей этой группы наиболее часто употребляют *безводный хлористый кальций*, используемый как наполнитель осушающих трубок и колонок при сушке газов, как поглотительный агент в эксикаторах и для непосредственного осушения органических жидкостей. Хлористый кальций применяют в порошкообразном или плавленном виде. Порошкообразный хлористый кальций имеет, как правило, щелочную реакцию, так как он содержит небольшие количества Ca(OH)Cl . Плавленый аналог содержит лишь следы Ca(OH)Cl , однако его эффективность по сравнению с порошкообразным хлористым кальцием несколько ниже. Будучи относительно устойчивым *нейтральным осушающим агентом средней эффективности*, хлористый кальций пригоден для осушения широкого круга органических соединений (см. таб. 4). Надо, однако, помнить, что с некоторыми веществами хлористый кальций образует комплексные соединения. Иногда это свойство данного осушителя используется для удаления небольших количеств, например, спиртов из органических растворителей (хлороформа, этилацетата и т.д.). В этих случаях вещество встряхивают с концентрированным раствором хлористого кальция в воде.

Безводный углекислый калий (плавленый поташ) готовят кратковременным нагреванием продажного поташа на металлической сковороде. Его употребляют в тех случаях, когда можно не опасаться щелочности реагента.

В качестве осушителя органических жидкостей и растворов часто применяют *безводный сернокислый натрий*. Вследствие относительно небольшой эффективности его применяют для осушения растворов органических веществ в неполярных растворителях.

Часто применяют в качестве осушителя *безводный сульфат магния*, который имеет более высокую осушительную эффективность и емкость по сравнению с сульфатом натрия.

Безводный сульфат меди употребляют в качестве осушающего средства реже. Его готовят из медного купороса нагреванием до 200-250°C.

К группе гигроскопических веществ, образующих гидраты, относятся *серная кислота и гидроксиды щелочных металлов*.

Концентрированную серную кислоту употребляют главным образом для осушения газов, а в эксикаторах – для осушения жидкостей и твердых веществ. Осушающая эффективность концентрированной серной кислоты значительно уменьшается по мере постепенного разбавления ее поглощенной водой. Предлагают растворять в серной кислоте сульфат бария (0.18 г на 1 л концентрированной кислоты). Когда из раствора начнет выпадать сульфат бария, это служит указанием на необходимость замены осушающего раствора на свежий.

Едкие кали и натр употребляют как для наполнения поглотительных трубок, колонок и эксикаторов, так и для непосредственного осушения некоторых органических жидкостей. Для осушения газов плавленный едкий натр столь же эффективен, как и гранулированный хлористый кальций. *Недостаток* гидроксидов щелочных металлов состоит в том, что они при пропускании через них большого количества влажного газа расплываются и слипаются в большие куски с образованием каналов. Поэтому данные осушители иногда перемешивают с кусочками пемзы, фарфоровыми черепками и т. п.

2.5.4. Вещества, связывающие влагу в результате химической реакции

К этой группе осушителей относят оксиды ряда металлов и неметаллов, сами металлы и их сплавы. Необходимое условие их применения состоит в том, что реакция с водой должна протекать достаточно быстро и полно.

Фосфорный ангидрид – наиболее эффективный из всех осушающих агентов (табл.4), его употребляют, главным образом, для осушения газов и для наполнения эксикаторов.

Наиболее распространенные осушители и их применение

Осушающее вещество	Вещества, которые можно им сушить
P_2O_5	Углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, сероуглерод, газы нейтрального и кислого характера
Натронная известь, CaO, BaO	Газы нейтрального и основного характера, амины, спирты, простые эфиры
$NaOH, KOH$	Аммиак, амины, простые эфиры, углеводороды
K_2CO_3	Кетоны, амины, спирты
Ka (металлический)	Углеводороды, простые эфиры, третичные амины
$CaCl_2$	Углеводороды, кетоны, простые эфиры, алифатические и ароматические галогенпроизводные
$Na_2SO_4, MgSO_4$	Альдегиды, кетоны, кислоты, галогенпроизводные, сложные и простые эфиры, растворы веществ, изменяющиеся под влиянием кислых или основных осушителей
H_2SO_4	Газы нейтрального и кислого характера

2.5.5. Вещества, связывающие воду за счет адсорбции

Известен ряд хороших осушающих реагентов с высокой емкостью и эффективностью среди твердых веществ с большой поверхностью, которые связывают воду за счет *физической адсорбции*. Преимущество этих соединений заключается в их химической инертности по отношению к осушаемым веществам и возможности регенерации при нагревании. Однако иногда вода адсорбируется неспецифично, вследствие чего возникают потери осушаемого вещества.

Из веществ такого типа чаще всего употребляют *силикагель*, который используют также и для наполнения эксикаторов. Количество воды, поглощаемой силикагелем, доходит до 20-ти, 30-ти вес.%, причем регенерация легко осуществляется простым нагреванием в токе сухого воздуха. Силикагель обладает приблизительно такой же осушающей эффективностью, как серная кислота.

Высокоактивную окись алюминия готовят дегидратацией гидрата окиси алюминия. Она химически инертна, не расплывается при увлажнении, поглощает 15-20 % вес. воды и легко может быть регенерирована нагреванием при 175°C в течение нескольких часов.

В последнее время в качестве осушителей применяют так называемые молекулярные сита (алюмосиликаты натрия и кальция).

2.5.6. Сушка газов

На практике обычно предпочитают осуществлять осушение газов путем пропускания их через поглотитель с химическим осушителем. Осушение твердыми реагентами, наиболее часто используемыми и приведенными в табл.5, проводят обычно в осушительных трубках или колонках (рис.20). При наполнении этих поглотительных устройств необходимо обеспечить равномерное распределение реагента так, чтобы в нем не образовывались каналы.

Таблица 5

Реагенты, употребляемые для осушения некоторых газов и низкокипящих жидкостей

Осушающие вещества	Осушающий реагент
№, O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , SO ₂ , парафины	CaСЬ, P2O5, H ₂ SO ₄
НСl	CaСЬ, H ₂ SO ₄
НВг	CaBr
NH ₃ , амины	КОН, СаО, ВаО
Олефины	CaСЬ, охлажд. Нг804
Ацетилен	NaOH, P2O5
Простые эфиры	CaСЬ
Оксид этилена	CaСЬ
Озон	CaСЬ, PrO ₃

Из этих же соображений отдают предпочтение U-образным трубкам и осушительным колонкам, где больше вероятность хорошего контакта газа с реагентом.

Для того, чтобы укрепить слой осушителя и предотвратить унос его частичек с газом, в осушительные трубки и колонки в местах входа и выхода газа помещают небольшие тампоны стеклянной ваты. После наполнения трубки следует убедиться, не создается ли в ней слишком сильное сопротивление току осушаемого газа. Если это так, что случа-

ется, как правило, при использовании очень тонких порошков, то трубку наполняют снова большими кусками осушающего реагента или же смешивают его с кусками пемзы или кирпича.

Для осушения газов жидкими реагентами, например серной кислотой, употребляют различные типы *промывных склянок (промывалок)* (рис.21).

На рис.22 представлены промывные склянки, также применяемые в лабораториях.

Часто газ пропускают через несколько промывных сосудов с различными наполнителями. Промывалка снабжается трубкой для подачи газа, через которую газ подается на дно сосуда. Промывалкам часто придают специальную форму, чтобы не требовалось слишком большого количества жидкости и чтобы столбик жидкости, через который проходит газ, был возможно выше. Наиболее полный контакт с жидкостью достигается тогда, когда газ при введении его в промывалку распыляется на мелкие пузырьки. В связи с этим желательно использовать промывные склянки, снабженные барботером (с пористой пластинкой (рис.21,6)).

Если газ пропускается через поглотитель влаги в какую-либо жидкость, например в жидкую реакционную смесь или в растворитель, то между сосудом с осушителем и колбой с растворителем необходимо установить *предохранительное устройство*, чтобы в случае неожиданного уменьшения давления газа жидкость не могла попасть в поглотительный сосуд. Величина последнего должна быть такой, чтобы в нем могла поместиться вся жидкость. Обычно для этой цели может быть использована промывная склянка или колба (рис.23).

Если трубка в предохранительной колбе опущена почти до самого дна, то, как только первоначальное давление газа восстановится, жидкость опять передавливается в реакционный сосуд.

2.5.7. Сушка твердых веществ

Из твердых веществ перед их идентификацией (определением констант и анализом) должны быть удалены следы воды и органических растворителей.

Процесс *осушения твердых веществ*, основанный в большинстве случаев на испарении влаги, может быть осуществлен при комнатной температуре или при нагревании.

Прежде чем приступить к высушиванию твердых веществ, воду удаляют возможно более полно механическим путем, например тщательным упариванием, прессованием, центрифугированием и т. п. Этим не только сокращается время сушки, но нередко повышается чистота препарата. Так, например, если после кристаллизации веществ-

ва на кристаллах остается маточный раствор, то степень чистоты кристаллов понижается за счет остатков от упаривания маточного раствора.

2.5.8. Осушение воздухом

Кристаллические негигроскопические вещества проще всего сушить на открытом воздухе *в виде тонкого слоя*, рассыпанного на стеклянной пластинке, плоской стеклянной или фарфоровой чашке или часовом стекле. В лабораторных руководствах рекомендуется проводить сушку на фильтровальной бумаге. Однако это может вызвать загрязнение вещества волокнами фильтровальной бумаги, а в случае мелкокристаллических продуктов - значительные потери за счет механического захвата вещества целлюлозными волокнами. Целесообразно покрывать осушаемое вещество фильтровальной бумагой, чтобы защитить его от пыли и механических загрязнений.

Вещества, устойчивые термически, можно сушить также в *сушильных шкафах*. Наиболее употребительный тип сушильного шкафа предусматривает естественную циркуляцию воздуха, который поступает через дно или отверстие в стенках, подогревается электрическим нагревателем, помещенным в стенках шкафа, и выходит через отверстие в верхней крышке. Шкаф может быть снабжен термометром, размещенным так, чтобы он показывал среднюю температуру воздуха.

При сушке мелкокристаллических веществ на их поверхности может образовываться плотная корка, значительно уменьшающая скорость осушения. В этих случаях осушаемое вещество в процессе сушки следует многократно перемешивать или растереть в ступке.

Гораздо лучше для высушивания веществ использовать *эксикаторы*. Широко распространен *эксикатор Шейблера* (рис 24,а) и вакуумные эксикаторы различных модификаций (рис.24,б и в). Вместо эксикаторов иногда употребляет *сушильные колокола*, установленные на притертых стеклянных пластинах (рис.24,г).

Осушающий реагент помещают непосредственно на дно эксикатора или же в стеклянную или фарфоровую чашку. Чашку или часовое стекло с осушаемым веществом устанавливают над осушающим реагентом на сетке или фарфоровой пластинке с отверстиями.

2.5.9. Сушка в вакууме

Сушка веществ в эксикаторах при атмосферном давлении проходит медленно из-за того, что воздушный слой над осушаемым веществом и над осушающим реагентом неподвижен и скорость диффузии водяных паров в воздухе невелика. Эвакуирование эксикатора

ускоряет продвижение молекул воды между веществом и осушителем, вследствие чего скорость сушки повышается.

Вакуум в эксикаторах создается обычно водоструйным насосом, пришлифованную часть крышки и кран смазывают вакуумной смазкой. Смазанный эксикатор должен держать вакуум не менее 24 час.

При эвакуировании нового эксикатора следует соблюдать меры предосторожности, так как толстостенный стеклянный сосуд от сильного толчка, или вследствие какого-либо дефекта стекла может под вакуумом взорваться. Поэтому перед включением насоса в процесс вакуумирования эксикатор необходимо обмотать полотенцем.

При стравливании вакуума, перед запуском воздуха обратно в эксикатор, необходимо закрывать конец трубки небольшим кусочком фильтровальной бумаги и затем осторожно открывать кран. Фильтровальная бумага сдерживает струю воздуха, предотвращая распыление кристаллов и осушителя (лучше заполнять эксикатор сухим воздухом, пропуская его через хлоркальциевую трубку).

Для вакуумной сушки меньших количеств веществ, при повышенной температуре удобно устройство, известное в лабораторной практике под названием *сушильный пистолет* (рис.25). Вещество нагревается парами кипящей жидкости; осушающий реагент помещают в специальную колбу в ненагреваемой части прибора.

Устройство для сушки в вакууме небольших количеств веществ, например для сушки аналитических образцов, можно изготовить из пробирки для отсасывания (рис.26). На дно пробирки помещают небольшой сосуд с осушающим реагентом (чаще всего пятиокисью фосфора), который покрывают другим большим сосудом или крышкой. Пробирку с веществом предохраняют от попадания загрязнений, закрывая ее другой пробиркой большего диаметра или кусочком фильтровальной бумаги. Для сушки низкоплавких веществ при обычной температуре, а также термически нестойких веществ пробирку для отсасывания на несколько часов присоединяют к масляному насосу.

При термической вакуумной сушке для полного удаления остатков растворителя после кристаллизации достаточно обычно 30 - 60 мин. Если же растворитель участвует в образовании кристаллической решетки вещества, то даже многочасовая сушка при нагревании часто не приводит к полному его удалению.

3. Работа под уменьшенным давлением

Вакуумная техника имеет большое значение при перегонке и возгонке под уменьшенным давлением, высушивании, фильтровании (отсасывании) и хранении нестойких веществ.

Вакуумом называют состояние закрытого пространства, в котором давление газа или пара ниже, чем атмосферное давление окружающей среды. Для практических целей различают следующие интервалы давлений: *грубый вакуум* (\backslash - 760 мм рт. ст.), *тонкий (или средний) вакуум* $\text{f}0,001$ - 1 ммрт. ст.), *высокий вакуум* ($< 10^{-3}$ ммрт. ст.).

3.1. Приборы для создания вакуума

Вакуум в лабораториях создается с помощью различных типов насосов, чаще всего это водоструйные и ротационные масляные насосы.

Водоструйные насосы различной конструкции представлены на рис.27.

Основным элементом конструкции таких насосов является сопло, из которого с большой скоростью вытекает струя воды. В пространстве, окружающем сопло, создается разрежение, и окружающий воздух увлекается в направлении течения струи. Вакуум водоструйного насоса ограничен упругостью паров воды и, следовательно, зависит от ее температуры. По этой причине при 20°C невозможно достигнуть вакуума лучше 19 мм, а при 15°C - лучше 14 мм, а при 10°C - лучше 10 ммрт. ст. при достаточном напоре воды.

Наиболее распространенные типы *ротационных насосов* изображены на рис.28.

Ротационный масляный насос состоит из цилиндрического металлического корпуса 4 (рис.29), в котором вращается (на схеме по часовой стрелке) эксцентрически расположенный ротор 3. При этом две лопатки 2 на пружине 7 плотно прижимаются к стенкам корпуса, (уплотнение достигается в результате применения масла).

Таким образом, внутреннее пространство внутри насоса оказывается разделенным на 2 части. При вращении ротора лопатки засасывают через входной штуцер 1 во всасывающую зону 5 определенное количество газа, постепенно сжимают его до некоторого повышенного давления (зона сжатия б) и выбрасывает через штуцер 8 и выпускной клапан 9 в атмосферу.

Значительно больший вакуум, чем масляные насосы, дают *диффузионные насосы*. Для достижения высокого вакуума их нельзя использовать непосредственно при атмосферном давлении, а в систему необходимо включить дополнительную вакуумированную емкость, так на-

зываемый *форвакуум*, который создают при помощи обычного масляного насоса. Устройство и эксплуатация таких насосов, а также способы измерения давления при высоком вакууме здесь рассматриваться не будут.

Давление в системе может регулироваться достаточно точно при помощи обычного зажима на каучуковой трубке, если пропустить внутри трубки (капилляра) тонкую проволоку так, чтобы оставалось небольшое отверстие для воздуха.

3.2. Монтаж вакуумных установок

При установке вакуумной аппаратуры необходимо соблюдать определенные правила, так как от сборки и уплотнения отдельных частей зависит достигаемый вакуум и безопасность эксплуатации.

При работе в вакууме аппаратура в большинстве случаев находится под атмосферным давлением - около 1 ат. Толстостенная стеклянная посуда, как, например, колбы Бунзена, эксикаторы и т.д., в большинстве случаев выдерживает это давление, хотя и имеет плоское дно. *Категорически запрещается вакуумирование тонкостенных плоскостенных или конических колб.*

Вакуум заметно ухудшается *при сужении и при удлинении трубок*, соединяющих отдельные части аппаратуры. Поэтому при сборке вакуумной аппаратуры необходимо, чтобы соединения между отдельными частями были как можно короче и обладали большой пропускной способностью; следует по возможности избегать резких изменений в направлении трубопровода.

Водоструйный насос присоединяют к водопроводному крану лучше всего при помощи короткого толстостенного вакуумного резинового шланга, укрепленного зажимом.

Водоструйный насос разрешается присоединять к прибору только через предохранительную склянку, чтобы избежать переброса воды из насоса в манометр или прибор (например, при внезапном падении воды в водопроводе). Трубка предохранительной склянки, присоединяемая к насосу, должна достигать дна склянки, а отвод к аппаратуре находится на уровне горла.

И' Вместе с водой из водопровода попадает ржавчина, которая может закупорить насос. В этом случае насос демонтируют и очищают, пуская струю воды в обратном направлении или растворяют ржавчину в соляной или азотной кислотах. Не рекомендуют очищать забитое сопло насоса проволокой.

При эксплуатации водоструйного насоса необходимо иметь в виду, что регулирование вакуума в ходе работы нужно осуществлять впусканием воздуха, а не закрыванием водопроводного крана. По-

следний во время работы должен быть открыт *всегда полностью*. По окончании работы сначала следует впустить воздух в аппаратуру и только затем перекрыть воду, так как в противном случае вода может быть "затянута" в вакуумированный прибор.

На рис.30 представлена вакуумная система с водоструйным насосом.

Причиной препятствующей работе *масляного насоса* являются пары летучих органических соединений и продукты термического разложения органических веществ.

При попадании таких паров в асбестовую прокладку пара наполнителя повышается и предельный вакуум быстро ухудшается. Поэтому вакуумную систему необходимо включать-охлаждаемую (с помощью жидкого азота) возможность попадания вредных, паров в масляный насос. А такие растворители, как хлороформ, эфир, спирт, ацетон и т.д. всегда следует держать в вакууме водоструйного насоса (полученный продукт разлагается при температуре, необходимой для отгонки растворителей при нормальном давлении). Только когда растворители практически полностью удалены можно присоединять аппаратуру к вакууму масляного насоса.

На рис.31 представлена схема устройства для создания вакуума с помощью масляного насоса.

При помощи *жидкого азота* можно достигнуть охлаждения ловушки до температуры около -196°C . В ловушке "вымораживаются" пары веществ, способных к конденсации. Соблюдение всех этих мер предосторожности позволяют добиться хорошего вакуума и увеличить срок службы масляного насоса. Масло в насосе необходимо менять через 100 часов работы, а при плохом вакууме и раньше.

Чтобы снять вакуум, сначала необходимо отключить вакуумированную систему, затем открыть кран, впустить воздух и отключить насос. *Никогда не заканчивайте работу простым выключением насоса, оставив ловушку под вакуумом, иначе масло из насоса засосет в ловушку.*

3.3. Измерение вакуума

К сожалению, не существует „универсального измерительного прибора, который бы с одинаковой точностью охватывал весь диапазон давлений, применяемых в лаборатории. Для измерения давления порядка $1 - 200 \text{ мм рт.ст.}$ служат укороченные ртутные вакуумметры (манометры), (рис.30); точность-измерений составляет $\pm 1 \times 5 \text{ мм рт. ст.}$ Для большинства работ-достаточно если-высота столба ртути манометра равна $\sim 200 \text{ мм}$. Диаметр трубки должен быть небольшим для того,

чтобы для наполнения её расходовалось возможно меньшее количество ртути. Однако слишком тонкие капилляры невыгодны, так как они часто забиваются и на их стенках задерживается ртуть.

Перед наполнением нового манометра ртутью его необходимо вымыть азотной кислотой, водой и тщательно высушить. Наполнение ртутью проводят следующим образом: встряхиванием переводят в запаянное колено часть ртути и при помощи водоструйного насоса осторожно откачивают воздух из манометра, держа его почти в горизонтальном положении. Когда пузырьки воздуха будут удалены из манометра, ртуть осторожно нагревают до кипения в вакууме при непрерывном встряхивании манометра. После дегазации добавляют следующую порцию ртути и повторяют эту операцию до тех пор, пока манометр не заполнится достаточным количеством ртути.

Главные ошибки, которые допускает начинающий экспериментатор при работе с манометром, состоят в том, что воздух в аппаратуру впускается слишком резко и ртуть загрязняется водой. Поэтому целесообразно предохранять манометр *краном, который открывают только непосредственно при измерении вакуума*. Простой способ проверить, не загрязнен ли манометр воздухом или летучими веществами, состоит в том, что его соединяют с масляным насосом и создают давление < 0.2 ммрт.ст. При этом ртуть в обоих коленах должна находиться на одинаковом уровне. Загрязнения легко обнаруживаются по появлению "отрицательного" давления.

Ртуть для манометра следует периодически очищать.

Для измерения остаточного давления в пределах от 10^{-3} до 10^{-7} ммрт.ст. при работе на масляном насосе применяется *термопарный вакуумметр*, давление в пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ ммрт.ст. измеряется ионизационным манометром (здесь не будут рассматриваться принципы их действия).

Следует подчеркнуть, что при всех видах работы под уменьшенным давлением [перегонка, возгонка (вакуум - эксикаторы!), фильтрование и упаривание] совершенно необходимо надевать защитные очки.

ПРИЛОЖЕНИЕ

EZZZZ
EZZZZ

777Ш

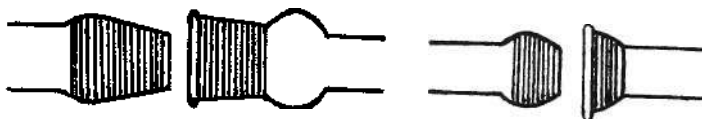
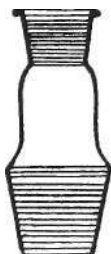


Рис. 1. Типы шлифов:
а - плоские (например, у эксикаторов);
б - конические; в - шаровые.



б

Рис. 2. Переходные муфты:
а - переходная муфта с меньшего шлифа на больший;
б - переходная муфта с большего шлифа на меньший.



W
Я

б

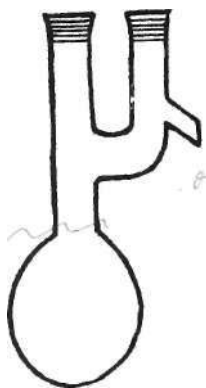
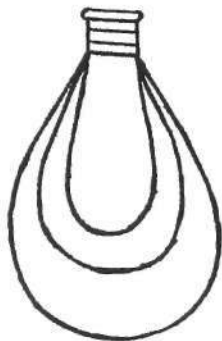


Рис. 3. Перегонные колбы:
а - Вюрца;
б - Арбузова;
в - Фаворского;
г - Кляйзена.



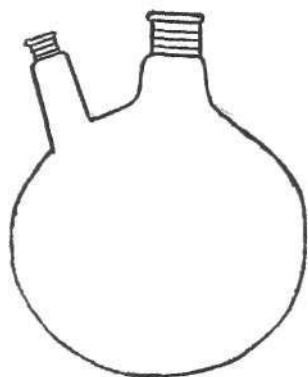
a



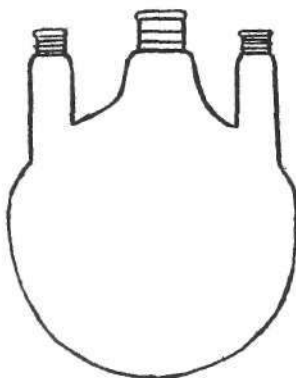
б



в



г



д

Рис. 4. Колбы со шлифами:
a - круглодонные колбы;
б - грушевидные колбы;
в - яйцевидные колбы;
г - двугорлая колба;
д - трехгорлая колба.

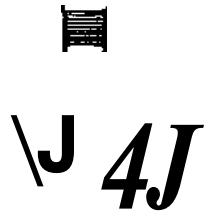


Рис. 5. Форштосы:
a - двурогий; *б* - трехрогий.



Рис. 6. Типы холодильников:
a - воздушный;
б - шариковый;
в - холодильник Либиха.

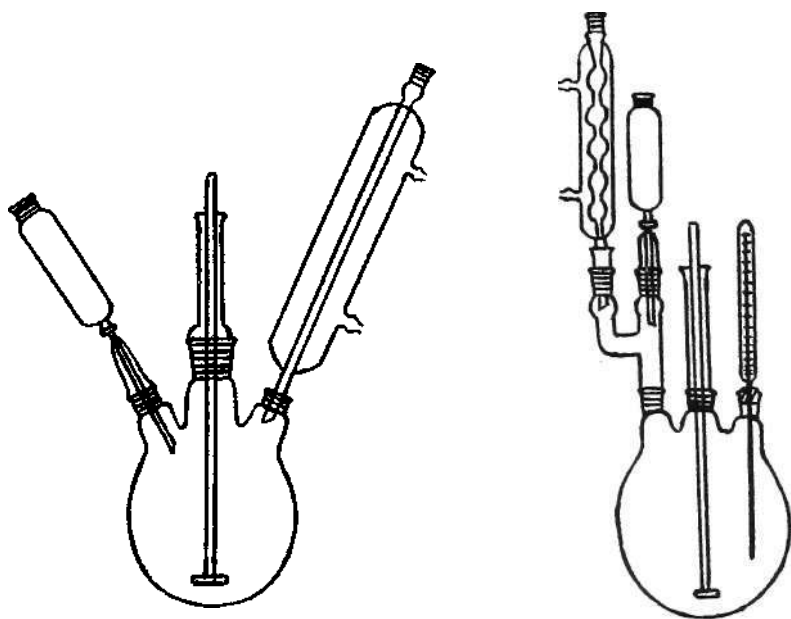


Рис. 7. Приборы для проведения синтезов:
а - трехгорлая колба с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой;
б - трехгорлая колба с мешалкой, термометром и двурогим форштосом, к которому присоединены холодильник и капельная воронка.

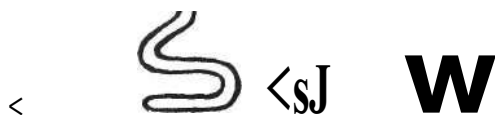


Рис. 8. Мешалки из стеклянных палочек и трубок.



Рис. 9. Мешалки для широкогорлых сосудов.



Рис. 10. Мешалки для узкогорлых сосудов.



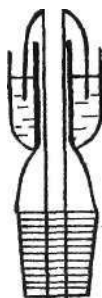
1 магнит 1



мотор

Рис. 11. Магнитная мешалка.

*i *

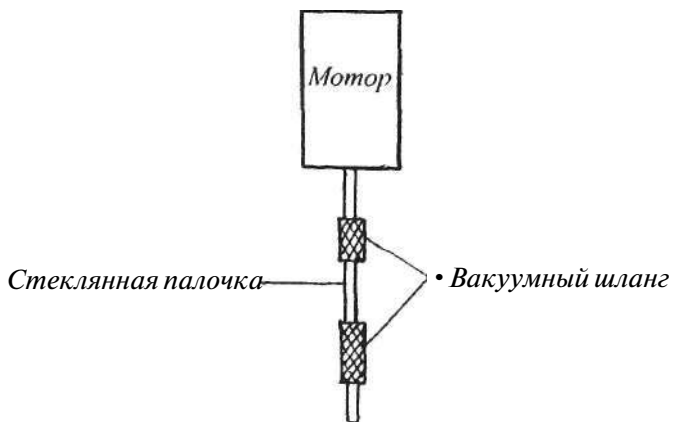


T T



И

Рис. 12. Типы затворов для мешалок.



т и

Рис. 13. Крепление мешалки к мотору.

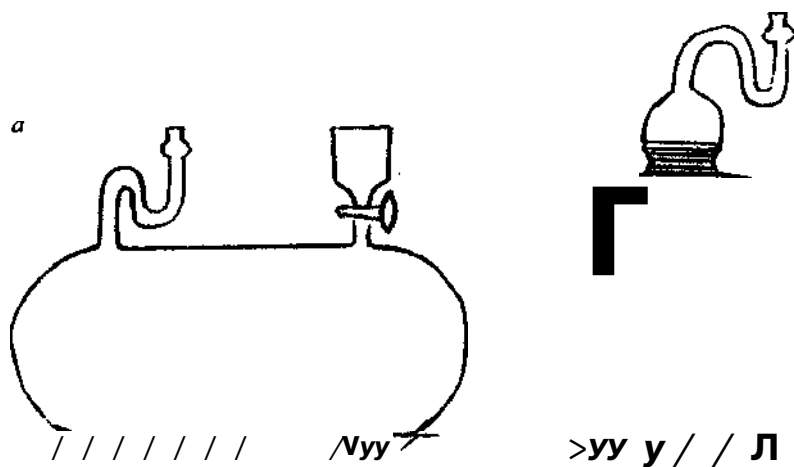


Рис. 14. Сосуды для встряхивания.

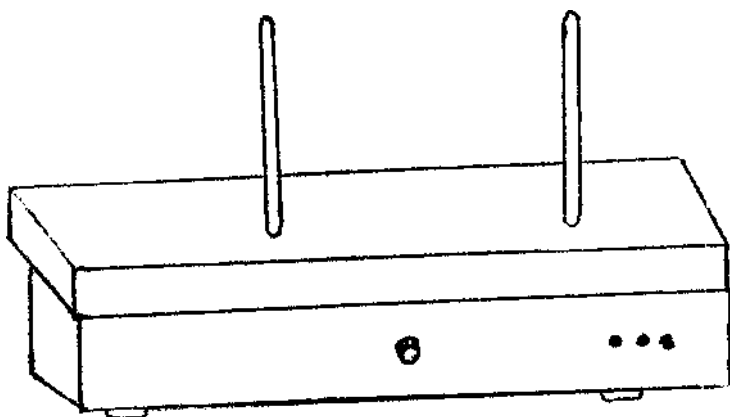


Рис. 15. Лабораторная качалка.

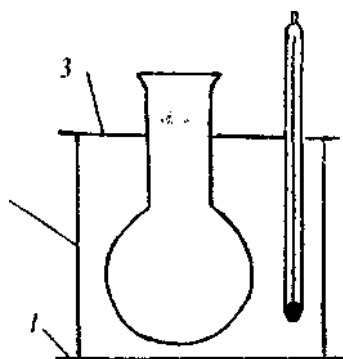


Рис. 16. Схема воздушной бани:
1 - асбестовая сетка;
2 - металлический кожух;
3 - круглая пластинка из листового асбеста.

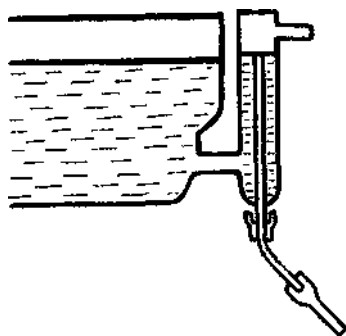


Рис. 17. Водяная баня с постоянным уровнем воды.

Рис. 18. Контактный термометр:
/ - магнитный регулятор;
2 - подвижный контакт.

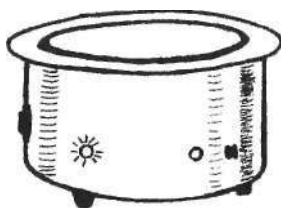


Рис. 19. Электрический колбонагреватель.

v — -/

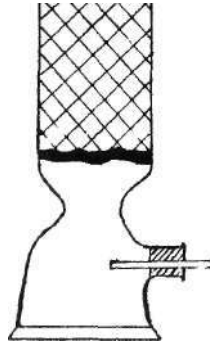


Рис. 20. Поглощительные устройства (абсорберы)

для сушки газов химическими реагентами:

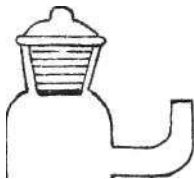
a - горизонтальная осушительная трубка;

b - утка для сушки газа над слоем пентаоксида фосфора;

в - осушительная U-образная трубка;

г - осушительная колонка.

i>

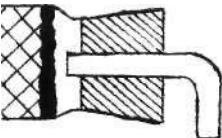


Iff
O

©i

$V^a \sim a'$

$c^o \sim$



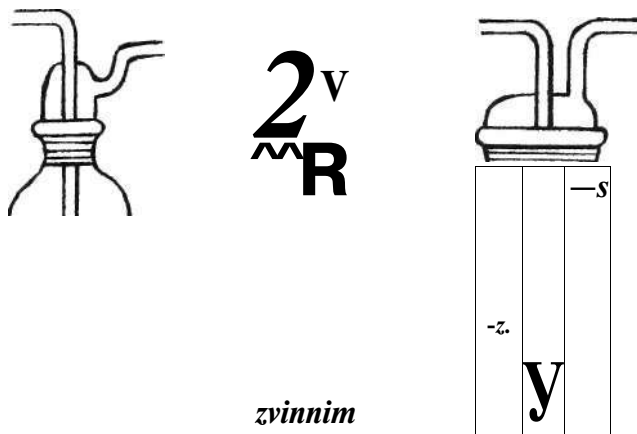


Рис. 21. Промывные сосуды для газов.

Ч,—У

Рис. 22. Промывные склянки:
a - склянка для осушки газа твердыми адсорбентами;
б - склянка для промывания газа с центральной перегородкой (склянка Тищенко).

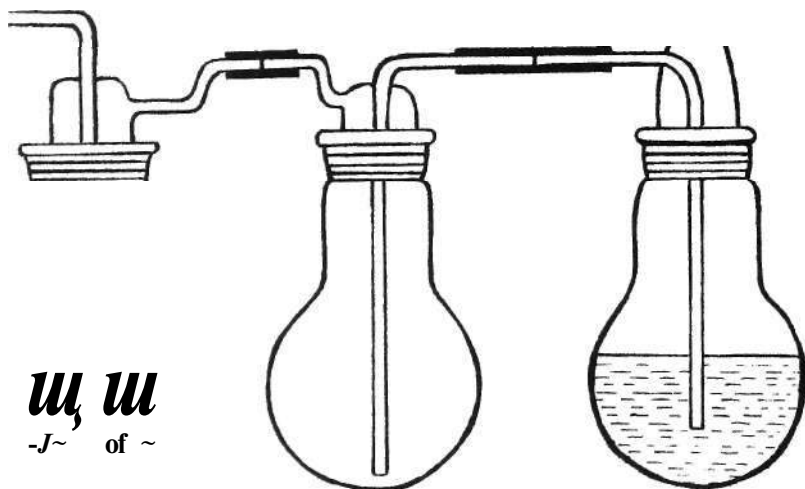
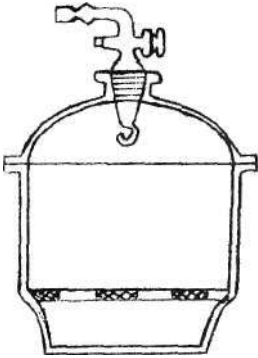
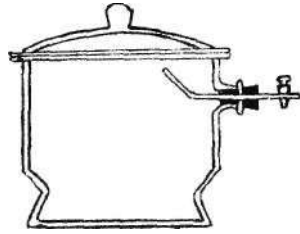


Рис. 23. Включение предохранительного сосуда между поглотительной склянкой и реакционной колбой.



XЖ

Рис. 24. Осушительные колокола и эксикаторы:
а - эксикатор Шейблера;
б и *в* - вакуумные эксикаторы;
г - осушительный колокол.

Рис. 25. Сушильный пистолет:

1 - колба для жидкости;

2 - корпус сушилки;

3 - колба для осушающего вещества;

4 - лодочка.

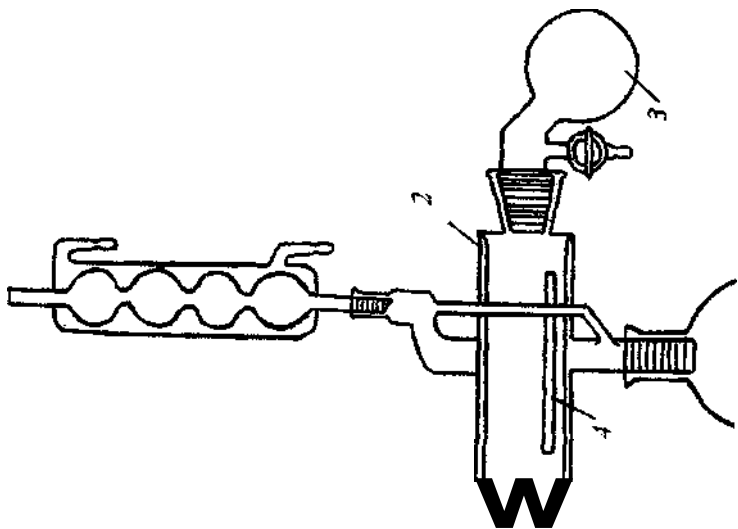


Рис. 26. Сушка небольших количеств веществ в вакууме.

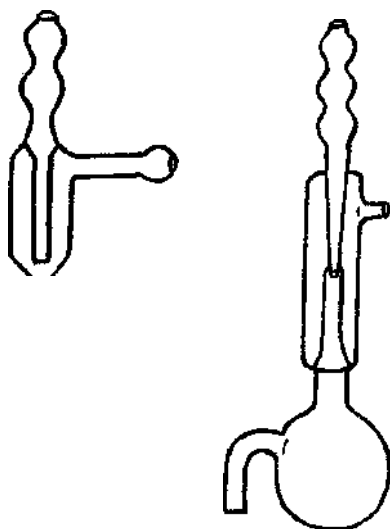


Рис. 27. Водоструйные насосы:
a - Шотта; *б* - Ветцеля.

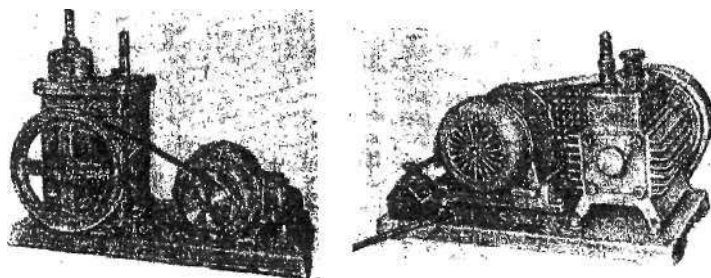


Рис. 28. Ротационные масляные насосы.

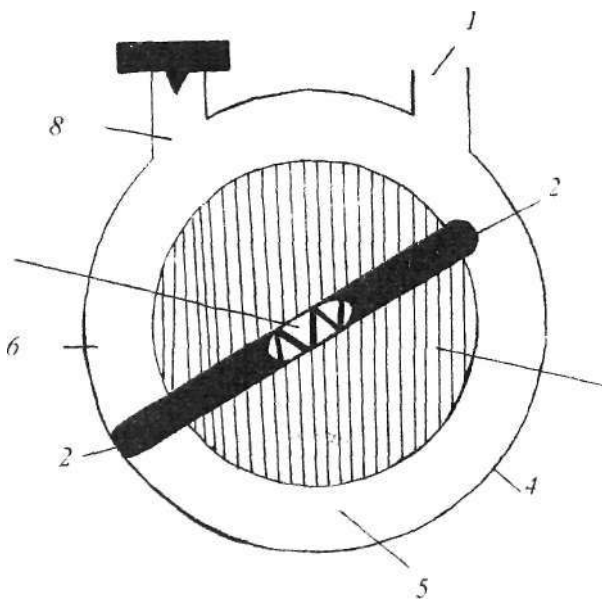


Рис. 29. Принципиальная схема ротационного масляного насоса.

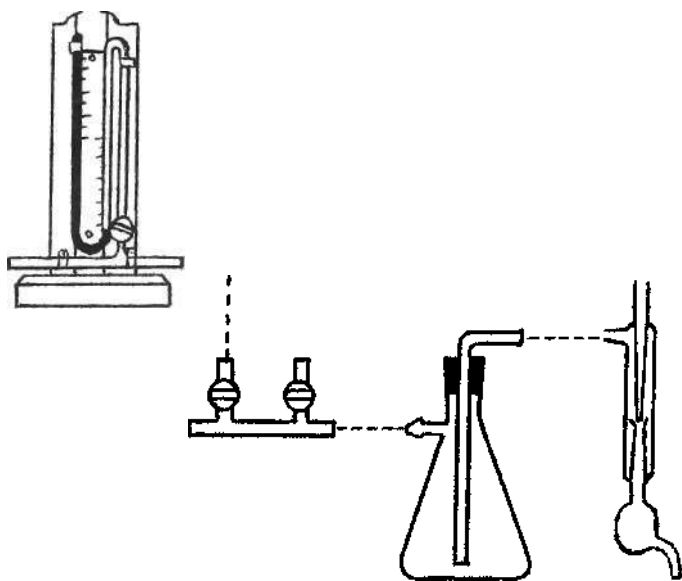


Рис. 30. Вакуумная система с водоструйным насосом.

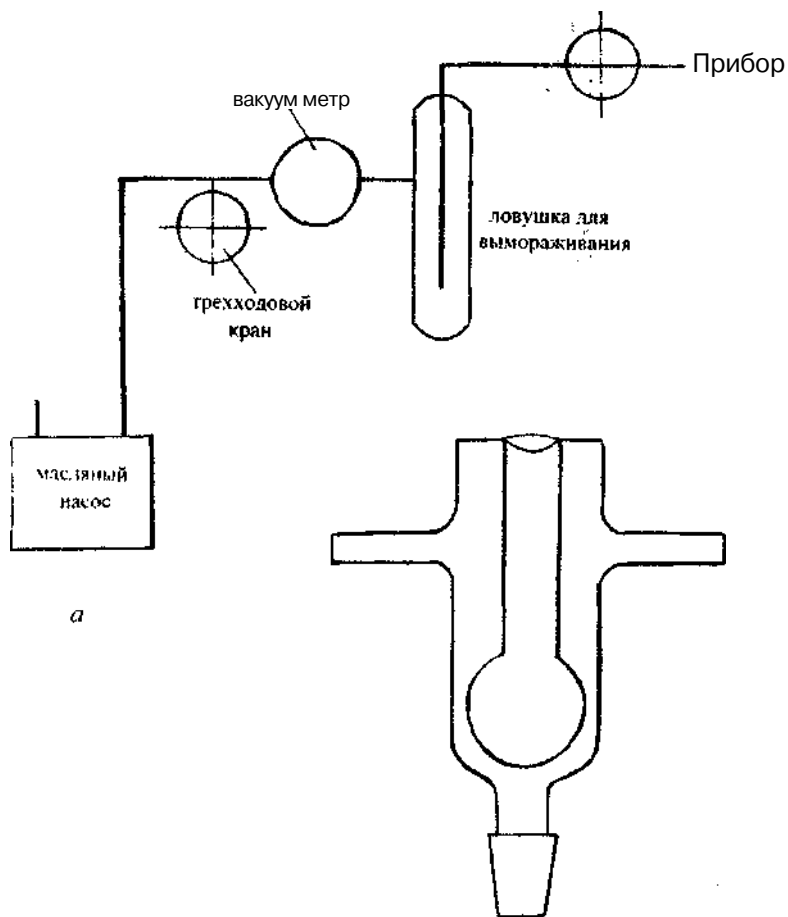


Рис. 31. Схема установки для создания тонкого вакуума (а) и используемая в ней ловушка (б).

Библиографический список

1. Лабораторная техника органической химии. / Под ред. Б.Кейла. М.: Мир, 1966. 751с.
2. Органикум. М.: Мир, 1979. Т.1.453 с.
3. Основной практикум по органической химии. М.: Мир, 1973. 208 с.
4. Лабораторные работы по органической химии. / Под. ред. О.Ф.Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высшая школа, 1974. 286 с.
5. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1993. 240 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Некоторые лабораторные приборы для проведения химических реакций.....	5
1.1. Способы соединения стеклянных деталей.....	5
1.2. Стандартное химическое оборудование.....	7
1.2.1. Колбы. Форштосы.....	7
1.2.2. Холодильники.....	7
2. Методы, используемые для проведения реакций в органической химии.....	9
2.1. Перемешивание.....	9
2.1.1. Типы мешалок.....	9
2.1.2. Монтаж мешалок. Затворы.....	10
2.1.3. Моторы.....	11
2.2. Встряхивание.....	11
2.3. Нагревание. Нагревательные бани.....	12
2.3.1. Воздушные бани.....	12
2.3.2. Водяные бани.....	13
2.3.3. Масляные бани.....	14
2.3.4. Другие виды жидкостных бань.....	15
2.3.5. Металлические бани.....	15
2.3.6. Песчаные бани. Колбонагреватели.....	16
2.4. Охлаждение жидкостей, твёрдых веществ и реакционных смесей.....	16
2.4.1. Охлаждение водой.....	16
2.4.2. Охлаждение до низких температур.....	17
2.5. Осушение органических соединений.....	20
2.5.1. Введение.....	20
2.5.2. Осушающие реагенты.....	20
2.5.3. Вещества, образующие гидраты.....	21
2.5.4. Вещества, связывающие влагу в результате химической реакции.....	22
2.5.5. Вещества, связывающие воду за счёт адсорбции.....	23
2.5.6. Сушка газов.....	24
2.5.7. Сушка твёрдых веществ.....	25
2.5.8. Осушение воздухом.....	26
2.5.9. Сушка в вакууме.....	26

3. Работа под уменьшенным давлением	28
3.1. Приборы для создания вакуума.....	28
3.2. Монтаж вакуумных установок.....	29
3.3. Измерение вакуума.....	30
ПРИЛОЖЕНИЕ	32
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	52