

Другим примером использования двойных смесей для удаления воды может служить обезвоживание кристаллической щавелевой кислоты перегонкой с  $CCl_4$  или получение пинакона из пинаконгидрата.

*Получение пинакона из пинаконгидрата.* В перегонной колбе на 200 мл, соединенной с нисходящим холодильником, смешивают 50 г пинаконгидрата и 100 мл бензола, и подвергают смесь перегонке на водяной бане: переходит смесь воды и бензола. Нижний слой дистиллата отделяют, а верхний, бензольный, слой вливают обратно в перегонную колбу. Эту операцию повторяют до тех пор, пока перегоняющийся бензол не станет прозрачным. Тогда перегоняют на сетке безводный пинакон и собирают фракцию, кипящую при  $169-173^\circ$  (25 г).

Чистый пинакон плавится при  $43^\circ$ , но под действием влаги воздуха температура плавления его постепенно понижается до  $23-30^\circ$ , а затем поднимается до  $45-46^\circ$ , когда завершается образование гексагидрата (пинаконгидрата).

Использование тройной смеси в процессе высушивания жидкости (этилового спирта), описанное на стр. 99, можно проиллюстрировать на примере осушения фруктозы. Фруктозу растворяют в теплом, абсолютном этиловом спирте, прибавляют бензол и смесь фракционируют. Сначала отгоняется тройная смесь спирт—бензол—вода (т. кип.  $64,85^\circ$ ), затем переходит двойная смесь спирт—бензол (т. кип.  $68,24^\circ$ ); от полученного остатка—сухого спиртового раствора—отгоняют еще часть спирта и оставляют концентрированный раствор кристаллизоваться; выделяется безводная фруктоза.

**Высушивание путем использования реакции гидролиза.** Приготовление безводного этилового спирта (99,9%) из продажного абсолютного спирта (99%) или полученного обезвоживанием над окисью кальция (99,5%) оказывается возможным благодаря тому, что при гидролизе сложного эфира потребляется вода. Если обычный «абсолютный» спирт обработать небольшим количеством натрия в присутствии высококипящего сложного эфира (диэтилового эфира фталевой или янтарной кислоты) и перегнать смесь на водяной бане, то перегоняется абсолютно сухой этиловый спирт:



## VI. ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ И ИХ ОЧИСТКА

Органические растворители имеют весьма большое значение в органическом синтезе и потому широко применяются в лабораториях органической химии. Чистые растворители требуются для проведения многих органических реакций (для достижения

гомогенности среды, для изменения скорости или направления реакции) и для выделения и очистки органических веществ (для извлечения из реакционной массы, для удаления примесей промыванием, для очистки от примесей путем кристаллизации). Чистые растворители требуются часто в сравнительно больших количествах, и потому обычным делом в лабораторной практике является получение их путем очистки дешевых технических препаратов.

В связи с этим следует напомнить, что многие, широко применяемые органические растворители ядовиты, особенно при вдыхании их паров в больших количествах. Однако вдыхание и небольших количеств растворителей при постоянной и непрерывной работе с ними может причинить серьезный вред здоровью\*. Поэтому прежде всего надо следить за тем, чтобы вентиляция в лаборатории была достаточной и работала исправно.

Следует отметить также, что многие органические растворители представляют собой легко воспламеняющиеся, и следовательно, огнеопасные жидкости, а некоторые из них, как например простые эфиры, могут содержать и сильно взрывающиеся примеси\*\*.

**Поэтому при работе с растворителями всегда следует быть чрезвычайно осторожным и предусмотрительным, ибо привычка к постоянному обращению и работе с ними может притупить и ослабить внимание, которое требуется уделять этим, казалось бы второстепенным, вспомогательным участникам органического синтеза.**

Ниже описываются способы получения в чистом виде некоторых наиболее употребительных растворителей.

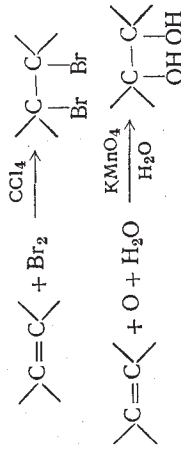
**Петролейный эфир, бензин, лигроин.** Реактивная промышленность выпускает в продажу следующие препараты петролейного эфира, бензина и лигроина: петролейный эфир: а) т. кип.  $30-50^\circ$  ( $d=0,640$ ), б) т. кип.  $40-60^\circ$  ( $d=0,666$ ), в) т. кип.  $45-70^\circ$  ( $d=0,685$ ); бензин с т. кип.  $70-90^\circ$ ; лигроин с т. кип.  $90-110^\circ$ . В этих же температурных интервалах выделяют петролейный эфир, бензин и лигроин при получении их в лаборатории перегонкой легкого продажного бензина (лучше всего бензина прямой гонки).

\* Краткие сведения о физиологическом действии растворителей приводятся по книге Н. В. Лазарева: Химически вредные вещества в промышленности I. Госхимиздат, Л.—М., 1951.

\*\* Сведения о температурах вспышки и составе взрывоопасных смесей паров растворителей с воздухом приводятся по справочнику «Химические реактивы и препараты» под общей редакцией В. И. Кузнецова. ГОНТИ химической литературы, М.—Л., 1953.

Петролейный эфир, бензин и лигроин не должны содержать примеси ненасыщенных и ароматических углеводородов.

Присутствие ненасыщенных углеводородов легко обнаруживается по обесцвечиванию разбавленного раствора (2—3%) брома в четыреххлористом углероде или разбавленного водного раствора (2%) перманганата калия. Как правило, испытание следует проводить обоими реагентами



Испытание бромом. Растворяют 0,2 мл петролейного эфира, бензина, лигроина в 2 мл четыреххлористого углерода и прибавляют по каплям 2%-ный раствор брома в четыреххлористом углероде до тех пор, пока окраска брома не будет сохраняться в течение минуты.

Испытание перманганатом калия. Растворяют 0,2 мл петролейного эфира, бензина, лигроина в 2 мл абсолютного ацетона (ацетон не должен обесцвечивать раствор перманганата калия—см. при ацетоне) и прибавляют по каплям 2%-ный водный раствор перманганата калия. Проба считается отрицательной, если обесцвечивается не более 2—3 капель раствора перманганата калия.

Пробу перманганатом калия можно производить также следующим образом: в пробирку вносят одну каплю раствора перманганата калия и разбавляют водой до получения розового, легко просматриваемого насковзь слабого раствора. Два мл такого раствора переносят в другую пробирку, прибавляют из пипетки одну каплю испытуемой жидкости и встряхивают в течение 10—20 секунд. Проба считается отрицательной, если обесцвечивание не наступает в течение одной минуты.

Большую часть ненасыщенных углеводородов можно удалить встряхиванием в течение некоторого времени (20—30 минут) с двумя или тремя порциями ксцентрированной серной кислоты, взятой для каждой обработки в количестве 10% по объему.

Встряхивание с серной кислотой следует производить на механической качалке в склянке с притертой пробкой, привязав хорошо пробку и завернув склянку в полотенец.

После встряхивания с каждой порцией кислоты смеси дают отстояться, после чего отделяют нижний кислотный слой.

Затем энергично встряхивают (в делительной воронке) с несколькими порциями концентрированного раствора перманганата калия в 10%-ной серной кислоте, пока цвет такого раствора не перестанет изменяться.

При очистке серной кислотой бензина или лигроина вместе с ненасыщенными углеводородами удаляются также ароматические углеводороды, которые могли содержаться в этих растворах.

Однако, как правило, после удаления неопределенных углеводородов серной кислотой (проба на обесцвечивание раствора перманганата калия отрицательная) следует для окончательного удаления ароматических углеводородов производить обработку бензина или лигроина дымящей серной кислотой (олеумом), содержащей 8—10% серного ангидрида, при встряхивании.

Очищенную таким путем углеводородную фракцию, содержащую лишь парафиновые и циклопарафиновые углеводороды, промывают водой, 10%-ным раствором едкого натра, снова водой и высушивают безводным хлористым кальцием. Затем перегоняют над натрием (несколько кусочков чистого, сухого натрия) в приемник, присоединенный к холодильнику с помощью алонжа, снабженного хлоркальциевой трубкой для preservation от влаги воздуха.

Перегонку петролейного эфира производят на водяной электрической бане.

Если требуется особенно сухой растворитель, то оставляют его стоять с проволочкой натрия (см. стр. 57).

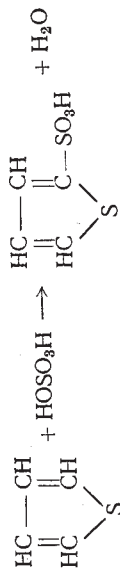
При описанном выше способе очистки петролейного эфира, бензина, лигроина от ненасыщенных и ароматических углеводородов неизбежны большие потери.

Пары лигроина, бензина и особенно петролейного эфира обладают низкой температурой вспышки, легко воспламеняются и образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому при работе с петролейным эфиром, бензином и лигроином должны приниматься соответствующие меры предосторожности против пожара и взрыва. **Особая осторожность требуется при работе с петролейными эфирами.**

*Физиологическое действие.* В большой концентрации пары петролейного эфира, бензина, лигроина действуют одурманивающим образом и оказывают вредное для здоровья действие. При легком отравлении—свежий воздух, при сильном—искусственное дыхание и свежий воздух.

**Бензол.** Бензол очень легко воспламеняется: температура вспышки—11°. Пары бензола образуют с воздухом взрывоопасные смеси—нижний предел взрываемости 1,4% по объему, верхний—8%. Поэтому при работе с бензолом должны приниматься

а) Сульфирование тиофена



Для сульфирования бензола применяют обычно олеум, содержащий 8—20% серного ангидрида, тиофен же сульфируется при действии концентрированной серной кислоты, то есть значительно легче, чем бензол. Эта легкость сульфирования тиофена используется для очистки от него технического бензола. Технический бензол встряхивают по 20—30 минут (на механической качалке) с несколькими порциями концентрированной серной кислоты, которую берут каждый раз в количестве 10% по объему.

Обработку серной кислотой продолжают до тех пор, пока желтым, а проба на тиофен не станет отрицательной или слабо отрицательной.

Встряхивание производят в склянке с притертой пробкой (см. стр. 42) или в делительной воронке. Встряхивание можно заменить энергичным размешиванием механической мешалкой. После встряхивания или размешивания с каждой новой порцией кислоты смеси дают отстояться, после чего отделяют нижний кислотный слой.

Очищенный от тиофена бензол дважды промывают водой (при встряхивании), чтобы удалить из него большую часть кислоты, затем 10%-ным раствором едкого натра, снова водой и высушивают безводным хлористым кальцием. После фильтрации (с предосторожностями, указанными выше!) переливают бензол в круглодонную колбу, вносят несколько кусочков чистого и сухого натрия (всего 0,5—1 г) и перегоняют с хорошо действующим дефлегматором или колонкой, собирая погон с т. кип. 80—81°. Перегонку производят на электрической водяной бане или плитке с закрытым электрическим обогревом.

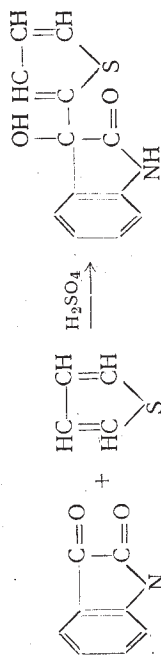
Приемник присоединяют к холодильнику с помощью алонжа, снабженного хлоркальциевой трубкой для предохранения от влаги воздуха (см. стр. 49). Если требуется совершенно сухой бензол, то в перегонный аппарат выдают проволоку натрия (см. стр. 57) или вносят тонко нарезанные чистые, сухие кусочки натрия. Совершенно сухой бензол можно получить также в том случае, если при перегонке отбросить первые 10% дистиллата (см. стр. 38).

б) Меркурирование тиофена. При действии на продажный технический бензол, содержащий тиофен, уксуснокислой ртути, в реакцию с ней вступает только тиофен, образуя твердый

соответствующие меры предосторожности против пожара и взрыва. Аналитически чистый препарат (без тиофена, чистый для анализа)—если это требуется—высушивают безводным хлористым кальцием, отфильтровывают (все горелки поблизости и на соседних столах должны быть потушены), перегоняют над несколькими кусочками чистого сухого натрия в приемник, защищенный от влаги воздуха и оставляют стоять с проволокой натрия (см. стр. 57) или кусочками натрия.

Продажный технический бензол содержит около 0,05% тиофена (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S—т. кип. 84°), который нельзя отделить от бензола ни фракционной перегонкой, ни фракционированной кристаллизацией (бензол: т. пл. 5,5°; тиофен: т. пл. 30°).

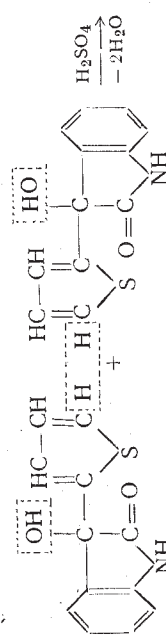
Присутствие тиофена в продажном бензоле обнаруживают «индофениновой» реакцией: 3 мл бензола встряхивают с раствором 10 мг изатина в 10 мл концентрированной серной кислоты и оставляют стоять на 15—20 минут. Окрашивание сернокислотного слоя в сине-зеленый цвет указывает на присутствие тиофена:



Изатин

Тиофен

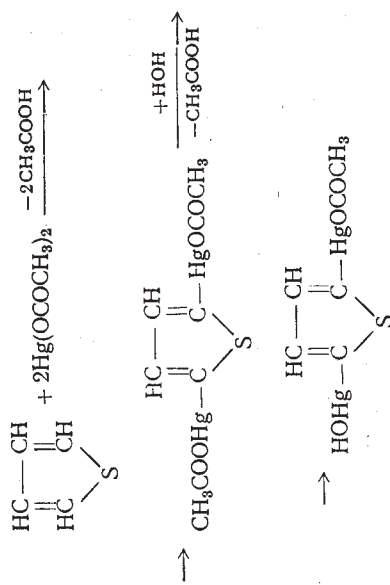
Карбинол



Индифенин

Для удаления тиофена из бензола можно воспользоваться одним из следующих методов:

2-оксимеркур-5-ацетоксимеркуртиофен—C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S(HgOSCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HgOH):



В круглодонной колбе (на 2000 мл), снабженной хорошо действующим обратным холодильником, кипятят в течение нескольких часов (или 30—40 минут, но при энергичном перемешивании мешалкой) 1 кг бензола с раствором 40 г окиси ртути (лучше свежесажженной) в 40 мл ледяной уксусной кислоты, разбавленной 300 мл воды. Нагревание колбы производят на электрической плитке с закрытым обогревом.

После охлаждения реакционной смеси холодной водой отфильтровывают (предосторожность! см. стр. 9) осадок меркурированного тиофена, отделяют водный слой в делительной воронке, дважды промывают бензол водой (при встряхивании) и отделяют от воды, высушивают безводным хлористым кальцием и перегоняют, как указано при описании очистки серной кислотой.

При нагревании 2-оксимеркур-5-ацетоксимеркуртиофен легко разлагается при нагревании с концентрированной соляной кислотой, образуя чистый тиофен и хлорную ртуть.

в) Полимеризация и осмоление тиофена. Один килограмм продажного технического бензола высушивают безводным хлористым кальцием, отфильтровывают от осушителя (предосторожность!) и энергично встряхивают на механической качалке в течение 30 минут с 15 г хорошо растертого (в ступке, нагретой до 100°, под тягой) безводного хлористого алюминия. Оптимальной температурой для удаления тиофена хлористым алюминием являются 25—35°. Встряхивание производят в склянке с третьей пробкой (см. стр. 42).

Вместо встряхивания можно энергично размешивать бензол с хлористым алюминием в круглодонной колбе на 2 литра,

снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, опущенным в жидкость. При работе в колбе можно легко поддерживать нужную температуру, охлаждая или нагревая колбу на водяной бане.

Затем переносят смесь в делительную воронку, отделяют бензол от образовавшегося тяжелого красного слоя, промывают два раза водой (при встряхивании), затем 10%-ным раствором едкого натра и снова водой. Высушивают бензол безводным хлористым кальцием, перегоняют его, собирая погон с т. кип. 79,5—81°. Этот погон снова встряхивают 30 минут с 25 г безводного хлористого алюминия и после указанной выше последующей обработки и перегонки получают бензол, не содержащий тиофена. Чистый бензол кипит при 80,2° (760 мм) и плавится при 5,5°.

При перегонке бензола в зимнее время надо следить за тем, чтобы бензол не закристаллизовался в трубке холодильника, омываемой очень холодной водой (4—5°).

*Физиологическое действие.* Вдыхание паров бензола действует на нервную систему (головные боли, тошнота, наркотическое действие). При хронических отравлениях (постоянное или частое вдыхание небольших количеств) бензол является кровяным и сосудистым ядом (склонность к кровотечениям слизистой оболочки, носовое кровотечение). Употребление бензола для мытья рук опасно (кожные болезни). При отравлении следует применять искусственное дыхание и немедленно прибегать к врачебной помощи.

**Толуол.** Аналитически чистый препарат (не содержащий сернистых соединений, чистый для анализа)—если это требуется—высушивают безводным хлористым кальцием, отфильтровывают от осушителя (предосторожность! см. при бензоле), перегоняют над натрием и оставляют стоять с проволочкой натрия или кусочками натрия (см. стр. 57).

Толуол легко воспламеняется: т. вспышки 4°. Он образует с воздухом взрывоопасные смеси: нижний предел взрываемости 1,27% по объему, верхний—7,0%.

Продажный технический толуол содержит примесь α-метилтиофена (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>S, т. кип. 113°), которую нельзя отделить перегонкой. Толуол очищают, как и бензол, встряхиванием в течение некоторого времени (20—30 минут) с концентрированной серной кислотой, взятой в количестве 10% по объему. Однако поскольку толуол сульфuriруется с большей легкостью, чем бензол, то во избежание больших потерь необходимо следить за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25—30°. Поэтому лучше вести реакцию в колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром, опущенным в жидкость, при энергичном перемешивании, применяя

охлаждение, если это требуется. Отделив нижний кислотный слой, повторяют еще два раза обработку серной кислотой, а затем выделяют толуол, как описано для бензола.

Чистый толуол кипит при  $110,6^{\circ}$  (760 мм) и плавится при  $-95^{\circ}$ .

*Физиологическое действие* аналогично действию бензола.

**«Абсолютный» этиловый спирт.** Продажный спирт—ректификат представляет собой константнокипящую смесь, содержащую обычно 95,6% этанола и 4,4% воды (по весу). Для многих целей необходим этиловый спирт 99,5%-ной чистоты: такой так называемый «абсолютный спирт» производится в промышленности перегонкой спирта—ректификата с бензолом (см. стр. 96), а в лаборатории—обезвоживанием с помощью окиси кальция.

Этиловый спирт легко воспламеняется: температура вспышки  $14^{\circ}$ . Пары этилового спирта образуют с воздухом взрывоопасные смеси: нижний предел взрываемости 3,28% по объему, верхний—19%.

При работе с этиловым спиртом должны приниматься соответствующие меры предосторожности против пожара и взрыва.

*Получение «абсолютного» спирта с помощью окиси кальция.* Рекомендуются применять свежеприготовленную окись кальция: в муфельной печи (предпочтительно с электрическим обогревом) прокаливают небольшие куски чистого мрамора (величиной с большой лесной орех) при  $800-1000^{\circ}$  в течение 4—6 часов. Тотчас по охлаждении переносят окись кальция в хорошо закрытую вакуумную банку.

Продажную окись кальция рекомендуются перед употреблением прокалить в течение 1—2 часов.

Круглодонную колбу на 3—4 литра снабжают хорошо действующим обратным холодильником, закрытым пробкой с вставленной в нее согнутой и обращенной вниз стеклянной трубкой (см. рис. 16), к которой присоединяют трубку с хлористым кальцием\* или гигроскопической ватой. В колбу помещают

\* Кусочки хлористого кальция помещают между двумя тампонами из стеклянной ваты.

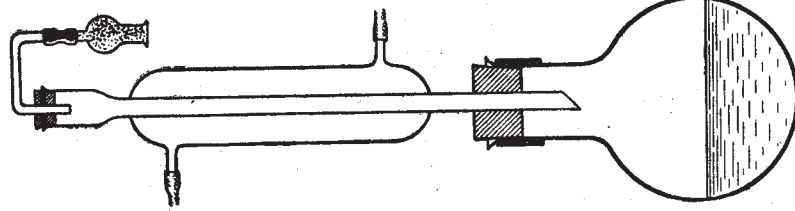


Рис. 16. Прибор для абсолютирования спирта

2 литра этилового спирта—ректификата и вносят 500 г свежeproкаленной окиси кальция.

Смесь энергично кипятят на водяной бане в течение 6—8 часов и оставляют стоять на ночь.

Затем заменяют обратный холодильник дефлегматором или насадкой, которая применяется при отгонке аммиака (чтобы при

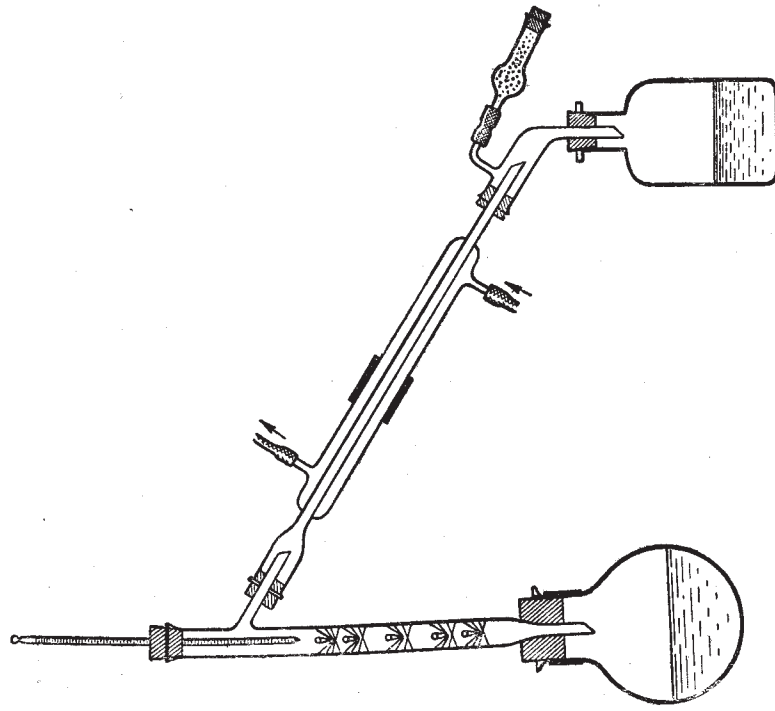


Рис. 17. Прибор для перегонки сухих растворителей

перегонке брызги спирта с тонко диспергированной известью не могли попасть в отводную трубку) и присоединяют нисходящий холодильник.

Приемником служит склянка, в которой будет храниться абсолютный спирт; приемник присоединяется к холодильнику при помощи алонжа с отводом, соединенным с трубкой с хлористым кальцием для предохранения от влаги воздуха, как показано на рис. 17.

При сборке прибора можно применять резиновые пробки.

Перегонку спирта производят на водяной бане, под конец перегонки—на кипящей. Первые 15—20 мл дистиллата отбрасывают.

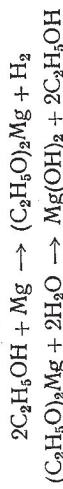
Содержание воды в полученном «абсолютном» спирте устанавливают путем определения его удельного веса и нахождения соответствующего ему состава по данным таблицы «Справочника химика».

Абсолютный спирт очень гигроскопичен и потому его следует хранить в склянке с притертой или хорошо пригнанной резиновой пробкой.

**Совершенно безводный этиловый спирт.** Можно привести много примеров органического синтеза (синтез малонового эфира, восстановление натрия в этиловом спирте и др.), иллюстрирующих хорошо известное химикам-органикам положение, что выход синтезируемого вещества, получаемого в среде «абсолютного» спирта, заметно повышается, если применяют 99,8%-ный или еще лучшего качества этиловый спирт.

Такой спирт можно получить дальнейшим обезвоживанием «абсолютного» спирта действием магния или натрия.

а) *Действие магния*

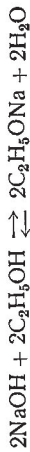


В круглодонную колбу на 2 литра, снабженную хорошо действующим обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г стружки магния, 0,5 г йода и приливают 70—75 мл абсолютного этилового спирта, то есть содержащего более 99% этанола. Смесь нагревают до тех пор, пока окраска йода не исчезнет: если, однако, водород выделяется не сильно, то прибавляют еще 0,5 г йода и продолжают нагревать, пока весь магний не превратится в этилат магния. Тогда вливают в колбу 900 мл «абсолютного» спирта и кипятят смесь в течение 30 минут. Затем охлаждают колбу, заменяют обратный холодильник нисходящим, присоединяют к нему приемник, как описано выше, и перегоняют. Если при перегонке соблагодались все меры предосторожности против влаги воздуха, то чистота спирта, полученного таким путем, превышает 99,95%. Такой совершенно сухой спирт чрезвычайно гигроскопичен.

б) *Действие натрия с последующей обработкой диэтиловым эфиром фталевой кислоты*

Натрий, в отличие от магния, прежде всего реагирует с водой, содержащейся в спирте. Образовавшийся едкий натр подвергается алкоголизу—обратному процессу, в котором устанавливается равновесие между едким натром и спиртом, с одной

стороны, и продуктами их взаимодействия—этилатом натрия и водой, с другой:



Следовательно, с помощью одного только натрия нельзя достичь полного удаления воды из абсолютного этилового спирта.

Однако образовавшийся едкий натр можно заставить необратимо реагировать с избытком высококипящего сложного эфира, например с диэтилфталатом (т. кип. 289,5° при 760 мм; 172° при 12 мм).

При последующей перегонке из колбы с небольшим дефлегматором этиловый спирт легко отгоняется от неизмененного сложного эфира.



Круглодонную колбу на 1,5—2 литра снабжают обратным шариковым холодильником, с которым при помощи изогнутой трубки соединяют нисходящий холодильник с присоединенным к нему, как описано выше, приемником (все пробки резиновые).

В колбу помещают один литр абсолютного спирта, то есть 99,5%-ного, и вносят 7 г чистого сухого натрия (в одном—трех кусках). После того как натрий прореагирует, приливают 30 г диэтилфталата и равномерно кипятят реакционную смесь в течение двух часов. Затем выпускают воду из муфты обратного холодильника и перегоняют спирт на водяной бане, используя в качестве насадки не охлаждаемый водой обратный холодильник.

Первые 25 мл дистиллата отбрасывают.

Полученный таким путем совершенно сухой спирт содержит не более 0,05% воды, он чрезвычайно гигроскопичен (см. выше).

в) *Действие натрия с последующей обработкой этиловым эфиром муравьиной кислоты*

Вместо высококипящего диэтилфталата можно применять низкокипящий этиловый эфир муравьиной кислоты т. кип. 54° 760 мм):



Образующийся в результате реакции формиат натрия лишь незначительно растворим в этиловом спирте и выделяется в виде осадка; что же касается оставшегося неизмененным этилформиата, то в присутствии этилата натрия он каталитически разлагается

при температуре кипения этилового спирта, образуя окись углерода и этиловый спирт:



Один литр абсолютного спирта, не ниже чем 99%-ной чистоты, помещают в прибор (см. стр. 48) и вносят 14 г чистого, сухого натрия (в нескольких кусках). После того как весь натрий прореагирует, прибавляют 40 г этилформата, кипятят смесь 2—3 часа и отгоняют сухой спирт (см. стр. 49). Первые 25 мл дистиллата отбрасывают. Такой очень сухой спирт 99,97%-ной чистоты должен сохраняться, как указано на стр. 50.

Чистый, безводный этиловый спирт кипит при 78,3° (760 мм). *Физиологическое действие этилового спирта.* Наркотик, вызывающий сначала возбуждение. При длительном хроническом воздействии может вызывать тяжелые заболевания нервной системы, пищеварительного аппарата, сердечно-сосудистой системы, печени и т. д.

\* \* \*

Для полного обезвоживания других спиртов (метилового, пропилового, изопропилового, бутилового, изобутилового, амиллового, изоамиллового, гексилового) с успехом применимы приведенные выше два метода: действие натрия с последующей обработкой соответствующим эфиром муравьиной или фталевой кислот, а также действие магния, активированного иодом.

**Абсолютный метиловый спирт.** Синтетический метанол отличается высокой степенью чистоты, но может содержать до 0,1% ацетона и до 1% воды (по весу).

Обработку окисью кальция для удаления воды, вызывающую большие потери, следует применять только в том случае, если содержание воды превышает 3—4%. На 1 литр метанола вводят не менее 250 г окиси кальция и обработку ведут, как описано, при этиловом спирте. При таком методе обезвоживания, при условии, что  $\frac{1}{10}$  часть метилового спирта отделиют в виде предгона и  $\frac{1}{10}$  часть оставят в остатке, получают метиловый спирт с содержанием воды в 0,1%.

Поскольку метиловый спирт, в отличие от этилового спирта, не образует с водой константнокипящую смесь, то наиболее целесообразным способом выделения сухого спирта является фракционированная перегонка с хорошо действующей колонкой. Чистый безводный метиловый спирт кипит при 64,7° (760 мм).

Метиловый спирт очень легко воспламеняется: температура вспышки 1°. Пары метилового спирта образуют с воздухом

взрывоопасные смеси: нижний предел взрываемости 5,5% по объему, верхний—21,0%. Поэтому при работе с метиловым спиртом должны применяться соответствующие меры предосторожности против пожара и взрыва.

**Совершенно безводный метиловый спирт** можно легко получить из метилового спирта, обработкой его магнием; образовавшийся метилат магния реагирует с водой, давая гидроксид магния и метиловый спирт:



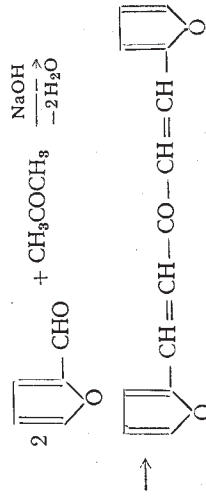
В круглодонную колбу на 1,5—2 литра, снабженную обратным хорошо действующим холодильником с хлоркальциевой трубкой, наполненной кусочками хлористого кальция или гипоскопической ватой, помещают 5 г чистого сухого магния в стружках, 0,5 г иода и вливают через обратный холодильник 60—75 мл метилового спирта. Смесь нагревают на водяной бане; поскольку при этом происходит энергичное выделение водорода, то горелки, расположенные поблизости, должны быть потушены. Если водород выделяется слабо, то прибавляют еще 0,5 г иода и нагревают смесь до тех пор, пока весь магний не превратится в метилат магния.

Тогда приливают в колбу 900 мл абсолютного метилового спирта и кипятят смесь в течение 30 минут. Затем охлаждают колбу, заменяют обратный холодильник нисходящим (заранее подготовленным) и перегоняют метиловый спирт, отбрасывая первые 25 мл дистиллата. При перегонке принимают все меры предосторожности против влаги воздуха, как указано при этиловом спирте и показано на рис. 17.

Если ацетона содержится до 1% и надо удалить его, то метиловый спирт обрабатывают фурфуролом и щелочью.

В круглодонную колбу на 2 литра, снабженную обратным холодильником, помещают 1 литр метилового спирта, 50 мл свежеперегнанного фурфуrolа, 120 мл 10%-ного раствора едкого натра и кипятят смесь в течение 10—12 часов.

Фурфуrol, взятый в избытке по отношению к ацетону, вступает с ним в реакцию, образуя дифурфуральацетон и другие высококипящие вещества, оседающие в виде смолоподобной массы:



После этого метиловый спирт перегоняют с хорошо действующим дефлегматором или на колонке, отбрасывая первые 15—20 мл, в которых содержатся следы формальдегида.

*Физиологические действия метилового спирта.* Пары метилового спирта при вдыхании действуют одурманивающим образом и ядовиты (повреждение зрения, которое может привести к слепоте, судороги, потеря сознания, перебои сердца). Особенно опасным является прием метанола внутрь: 5—10 г вызывают тяжёлое отравление, большие и повторные дозы метилового спирта приводят к слепоте и смерти.

**Абсолютный диэтиловый эфир.** Одним из наиболее употребительных растворителей в лаборатории органической химии является диэтиловый эфир. Он применяется столь часто и в столь разнообразных случаях, что работа с ним кажется привычной и обыденной, а меры предосторожности, которые всегда надо принимать при обращении с эфиром, не столь необходимыми. А между тем эфир является причиной многочисленных несчастных случаев с тяжёлыми последствиями, которые происходят только потому, что забывают об элементарных правилах работы с эфиром или пренебрегают ими.

Диэтиловый эфир чрезвычайно легко воспламеняется даже при сильно пониженной температуре: температура вспышки —41°. Пары эфира образуют с воздухом очень взрывоопасные смеси: нижний предел взрываемости 2,3% по объёму, верхний 7,7%. Особая огнеопасность диэтилового эфира заключается в способности его паров, которые в два с половиной раза тяжелее воздуха, распространяться, «ползти» по горизонтальной поверхности рабочего стола, что приводит к воспламенению эфира от пламени горелки, находящейся на расстоянии 1,5—3 метров от места работы с эфиром.

Продажный технический эфир ( $d$  0,720) содержит обычно примесь воды и этилового спирта, но может содержать также различные нестойкие и взрывоопасные перекиси: гидроперекись оксэтила  $\text{CH}_3\text{CHON}-\text{O}-\text{OH}$ , перекись этила  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  (т. кип. 64° при 760 мм), перекись диоксидиэтила  $\text{CH}_3\text{CHON}-\text{O}-\text{O}-\text{CHONCH}_3$  и, возможно, перекись этилидена  $\left(\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}\right)$ , являющуюся продуктом их дальнейшего окисления.

Эти в высшей степени взрывчатые перекиси образуются в результате самопроизвольного окисления эфира кислородом воздуха (аутооксидация), если эфир хранился некоторое время в соприкосновении с воздухом и на свету. Эфир, который подвергался ранее очистке, но сохранялся затем в течение нескольких месяцев на свету в частично наполненной склянке, то есть

в соприкосновении с воздухом, также может содержать перекиси.

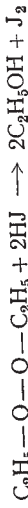
Следует подчеркнуть, что все простые эфиры могут образовывать перекиси, особенно легко даёт их диизопропиловый эфир.

Присутствующие в эфире перекиси являются причиной чрезвычайно сильных взрывов, которые происходят в конце перегонки неочищенного эфира, и особенно при попытке отогнать эфир досуха, когда менее летучие, чем эфир, перекиси концентрируются в перегонной колбе. Если неочищенный от перекисей эфир был применен для экстракции и его отгоняют затем от порционной эфира, когда перекиси концентрируются в остатке, может произойти сильный взрыв.

Весьма вероятно, что причиной необычайно сильных взрывов является главным образом перекись этилидена.

Поэтому прежде чем начать работу с эфиром надо провести испытание на присутствие перекисей и если они присутствуют, то удалить их.

Присутствие перекисей можно обнаружить по выделению иода из подкисленного раствора иодистого калия. Пробу эфира (2—3 мл) встряхивают в пробирке с равным объёмом 2%-ного раствора иодистого калия, подкисленного несколькими каплями разбавленной соляной кислоты. Появление бурого окрашивания эфирного слоя или синего окрашивания с раствором крахмала указывает на присутствие перекисей:



*Удаление перекисей из эфира* можно произвести действием едких щелочей или действием восстановителей—сульфита натрия или соли закиси железа.

#### а) Действие едкого кали



Один литр эфира встряхивают некоторое время с 65—70 г порошкообразного едкого кали. После отстаивания отбирают небольшую пробу эфира и, убедившись в отсутствии перекисей, сливают эфир с едкого кали. Последующее абсолютное описание ниже.

#### б) Восстановление сульфитом натрия



Один литр эфира встряхивают с 20—25 мл насыщенного на холоду раствора сульфита натрия, разбавленного 50 мл воды.



После отстаивания отбирают небольшую пробу эфира и, убедившись в отсутствии перекисей, отделяют эфир. Последующее абсолютирование описано ниже.

в) *Восстановление солью закиси железа*



На один литр эфира применяют 10—20 мл концентрированного раствора соли закиси железа, содержащего соответственно 5—10 г сухой соли. Такой концентрированный раствор приготавливают из 60 г кристаллической сернокислотной соли закиси железа, 6 мл концентрированной серной кислоты и 110 мл воды или из 100 г хлористого железа, 42 мл концентрированной соляной кислоты и 85 мл воды.

Обычно очистку эфира от перекисей производят солью закиси железа: один литр эфира энергично встряхивают в большой делительной воронке с 10—20 мл указанного выше концентрированного раствора соли закиси железа, разбавленного 100 мл воды. После десятиминутного отстаивания отбирают небольшую пробу эфира и убеждаются в удалении перекисей. Тогда отделяют водный раствор соли и промывают эфир (при встряхивании) 100 мл воды\*.

**Абсолютирование эфира.** Очищенный от перекисей эфир для удаления из него примеси этилового спирта промывают при встряхивании сначала водой (100 мл на один литр эфира), а затем насыщенным на холоду раствором хлористого кальция (200 мл на один литр эфира). Промытый эфир переливают в мате-риальную склянку, вносят в нее 150 г безводного хлористого кальция и оставляют стоять не менее, чем на 24 часа, перемешивая время от времени содержимое склянки. **Склянку закрывают корковой пробкой.**

Затем фильтруют эфир через большой складчатый бумажный фильтр в чистую и сухую склянку, следя за тем, чтобы все горелки поблизости и на соседних столах были потушены. В склянку с эфиром вносят тонко нарезанные кусочки чистого сухого натрия или выдавливают в нее тонкую проволоку натрия (5—7 г) с помощью пресса для натрия (стр. 57). Склянку плотно закрывают корковой пробкой со вставленной в нее изогнутой под острым углом стеклянной трубкой, к которой на каучуке присоединяют хлоркальциевую трубку, наполненную кусоч-

\* При восстановлении перекисей могут образоваться следы альдегида. Если требуется эфир высшей степени очистки, то встряхивают его с 0,5%-ным раствором перманганата калия (окисление альдегида в кислоту), затем с 5%-ным раствором едкого натра и, наконец, с водой, после чего следует высушивание и перетонка.

ками хлористого кальция между тампонами из стеклянной ваты по концам трубки.

На следующий день, если пузырьки водорода больше не выделяются с поверхности натрия и последний по-прежнему имеет блестящую поверхность, закрывают склянку хорошей корковой пробкой (см. стр. 56). Склянку с эфиром ставят в теплое и холодное место, чтобы насколько возможно предохранить от образования перекисей.

Если, однако, поверхность натрия сильно изменилась (из-за недостаточного высушивания хлористым кальцием) и при добавлении чистых сухих кусочков натрия снова наблюдается выделение пузырьков водорода, то следует профильтровать эфир в другую склянку и повторить обработку натрием.

Можно дополнительно перегнать эфир над натрием, собирая дистиллят в склянку, присоединенную к холодильнику с помощью алонжа с отводной трубкой, к которой присоединяют трубку с хлористым кальцием (см. выше) для предохранения от влаги воздуха.

Чистый эфир кипит при 34,6°; 9 частей воды растворяют 1 часть эфира; 35 частей эфира растворяют 1 часть воды при обычной температуре.

Выше указывалось, что эфир крайне легко воспламеняется, исключительно легуч и пары его обладают способностью «ползти», то есть распространяться по горизонтальной поверхности. Поэтому следует всегда сугубо заботиться о том, чтобы не было огня поблизости от эфира, особенно когда его фильтруют или переливают. Как правило, наливать эфир следует при помощи небольшой воронки с широкой отводной трубкой; применение воронок с узкой отводной трубкой часто приводило к воспламенению эфира.

**Ни при каких условиях нельзя перегонять эфир на открытом пламени.** Эфир перегоняют на нагретой водяной бане или водяной бане с закрытым электрическим обогревом, применяя хорошо действующий холодильник.

**Пресс для натрия** (рис. 18) состоит из массивного металлического кронштейна, прикрепляемого к столу винтами и имеющего внизу гнездо, в которое вставляются стальные патроны для натрия с отверстиями в дне для выдавливания натриевой проволоки нужного диаметра. В патрон плотно входит цилин-

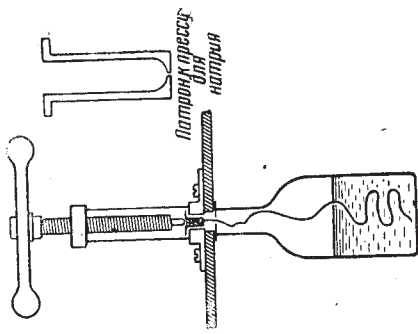


Рис. 18. Пресс для натрия



При длительном хранении диоксана или при соприкосновении его с воздухом в нем образуются перекиси. Поэтому прежде чем начать работу с диоксаном обязательно следует произвести пробу на присутствие перекисей и удалять их длительным кипячением (6—8 часов) с порошкообразным едким кали (65—70 г на литр диоксана) при механическом перемешивании в колбе с обратным холодильником.

Последующая очистка технического диоксана заключается в гидролизе этиленацетала ацетальдегида разбавленной соляной кислотой и перегонке.

В круглодонную колбу на 1,5—2 литра, снабженную обратным холодильником и газопроводной трубкой, доходящей до дна колбы, помещают один литр диоксана и 14 мл концентрированной соляной кислоты в 100 мл воды. Смесь кипятят в течение 6—12 часов, пропуская через нее слабый ток азота для удаления образующегося ацетальдегида.

Затем колбу охлаждают и добавляют при перемешивании кусочки едкого кали до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Отделив вышедший водный слой, переливают диоксан в склянку, в которой оставляют его на сутки над твердым едким кали, время от времени встряхивая содержимое склянки. После этого переносят диоксан в колбу с обратным холодильником и кипятят над натрием в течение 6—12 часов, пока реакция не прекратится и поверхность натрия будет оставаться блестящей. Тогда отгоняют диоксан над натрием, предохраняя его от соприкосновения с воздухом (см. при этиловом спирте). Чистый диоксан кипит при 101,5° (760 мм) и плавится при 12°.

При перегонке диоксана в зимнее время надо следить за тем, чтобы диоксан не закристаллизовался в трубке холодильника, омываемой холодной водой.

*Физиологическое действие.* Диоксан является наркотиком, опасным ядом для печени и почек. Пары диоксана вызывают раздражение слизистых оболочек.

При повторяющейся работе с диоксаном содержание его в воздухе, превышающее 1 мг/л, представляет очень большую опасность.

**Абсолютный ацетон.** Технический ацетон содержит примесь воды, метилового спирта и уксусной кислоты. Ацетон в высшей степени легко воспламеняется: т. вспышки—16,7°. Пары ацетона образуют с воздухом очень взрывоопасные смеси: нижний предел взрываемости 2,55% по объему, верхний—12,8%.

рический поршень—наконечник винта, проходящего через верхнюю часть кронштейна и снабженного большой двухсторонней рукояткой для заворачивания обеими руками.

Вставив в гнездо пресса чистый и сухой патрон, помещают в него кусочек чистого и сухого натрия. Наполнив больше половины патрона вдавливают в него поршень и плотно придавливают куски натрия. Вывинтив поршень, добавляют еще натрия и, наполнив им патрон, приступают к выдавливанию проволоки. Сначала медленно и с перерывами поворачивают винт пока из отверстия патрона не появится натрий.

Затем выдавливают весь натрий в виде проволоки в подставленную склянку прямо в эфир и закрывают склянку пробкой (см. стр. 56).

Вращение винта следует производить с перерывами, выжидая окончания выхода проволоки натрия после каждого поворота рукоятки. Это позволяет избежать очень сильного разогревания и окисления натрия, вызываемого сильным сжатием.

Выдавив всю проволоку натрия сейчас же выдвигают поршень и наливают в патрон спирт для растворения остатков натрия. Поршень для удаления с него остатков натрия опускают в стакан со спиртом.

Удалив таким путем натрий, промывают патрон и поршень еще раз спиртом и высушивают патрон в сушильном шкафу, а поршень—горячим воздухом.

**Ди-н.-бутиловый эфир.** Технический ди-н.-бутиловый эфир почти не содержит перекисей, если только он не хранился в течение длительного времени. Тем не менее следует обязательно произвести испытание на присутствие перекисей и если они имеются, то удалять их, как описано для диэтилового эфира. После очистки от перекисей ди-н.-бутиловый эфир высушивают безводным хлористым кальцием и перегоняют над натрием из колбы с дефлагматором, собирая фракцию с т. кип. 140—141° (760 мм).

Если при перегонке получается нижекипящая фракция из-за присутствия н.-бутилового спирта, то последний удаляют двукратной обработкой (при встряхивании) равными объемами 50%-ной серной кислоты или равными объемами концентрированной соляной кислоты. После этого эфир промывают (при встряхивании) водой, раствором щелочи, снова водой, высушивают безводным хлористым кальцием и перегоняют над натрием. Чистый ди-н.-бутиловый эфир кипит при 141° (760 мм).

*Физиологическое действие.* Пары ди-н.-бутилового эфира оказывают раздражающее действие на глаза и слизистые оболочки носа и гортани.

**Диоксан (1,4-диоксан).** Технический диоксан содержит обычно примесь воды, ацетальдегида и заметные количества

ром. Полученный дистиллат насыщают поташом (для высаливания ацетона), отделяют ацетон и высушивают его сначала кипячением с обезвоженным поташом, который удаляет также и следы сернистого ангидрида. После охлаждения переливают ацетон в колбу, высушивают хлористым кальцием и перегоняют над ним, как описано выше.

Очистку небольших количеств ацетона можно производить путем получения двойного соединения его с иодистым натрием ( $\text{NaI} \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), которое уже при слабом нагревании разлагается, выделяя ацетон.

В коническую колбу на 750 мл, снабженную хорошо действующим обратным холодильником, помещают 250 г продажного ацетона, вносят 58 г тонко растертого иодистого натрия и кипятят на водяной бане до полного растворения осадка. Затем охлаждают раствор смесь льда и соли ( $-8-10^\circ$ ), и через 20—30 минут отфильтровывают выделившиеся кристаллы на воронке Бюхнера. Затем быстро переносят кристаллы в сухую перегонную колбу, соединенную с нисходящим холодильником и приемником, и при слабом нагревании перегоняют ацетон в приемник. Чистый ацетон кипит при  $56,4^\circ$  (760 мм).

*Физиологическое действие.* Пары ацетона действуют раздражающим образом на верхние дыхательные пути. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,2 мг/л. Ацетон из лесохимического сырья содержит более ядовитые примеси и действует на организм более сильно.

*Ледяная уксусная кислота.* Чистая и чистая для анализа ледяная уксусная кислота вполне пригодны как растворители без дополнительной очистки их вымораживанием.

Безводная уксусная кислота легко воспламеняется; т. вспышки  $40^\circ$ . Пары уксусной кислоты образуют с воздухом взрывоопасные смеси: нижний предел взрываемости 4% по объему.

Чистая безводная уксусная кислота кипит при  $118,5^\circ$  (760 мм) и плавится при  $16,6^\circ$ .

*Физиологическое действие.* Пары уксусной кислоты действуют раздражающим образом на слизистые оболочки и кожу.

Ледяная уксусная кислота сильно обжигает кожу: при попадании ее на кожу следует смыть большим количеством воды.

*Уксусноэтиловый эфир.* Продажный уксусноэтиловый эфир 97%-ной чистоты; он содержит примесь воды, этилового спирта и уксусной кислоты.

Этилацетат легко воспламеняется: т. вспышки  $-4^\circ$ . Пары этилацетата образуют с воздухом взрывоопасные смеси: нижний предел взрываемости 2,18% по объему, верхний—11,5%.

Этилацетат образует с водой и этиловым спиртом константно-

Поэтому при работе с ацетоном должны приниматься меры предосторожности против пожара и взрыва.

\* \* \*

Один литр технического ацетона смешивают с водой в соотношении 3:1 и перегоняют (на водяной бане с электрообогревом) из круглодонной колбы на 2 литра с дефлегматором высотой 25—30 см, собирая фракцию, которая переходит до  $70^\circ$ . Эту фракцию помещают в колбу, снабженную хорошо действующим обратным холодильником, добавляя растертый в порошок перманганат калия из расчета 4—5 г на 1 литр ацетона и кипятят на водяной бане в продолжении 4—5 часов до обезвреживания раствора. Затем добавляют еще половинное количество перманганата калия и после часового кипячения, если раствор не обесцветится, заменяют обратный холодильник на нисходящий и отгоняют ацетон.

Полученный таким путем ацетон не содержит уже метилового спирта, но содержит воду. Для высушивания его помещают в колбу, снабженную обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, прибавляют безводного хлористого кальция (120 г хлористого кальция на 1 литр ацетона) и кипятят, дважды заменяя осушитель через каждые 5—6 часов. Переливание ацетона (после охлаждения) на свежий осушитель следует производить возможно быстрее, так как ацетон энергично поглощает влагу воздуха.

После этого заменяют обратный холодильник на нисходящий, к которому при помощи алонжа, имеющего отвод соединенный с хлоркальциевой трубкой, присоединяют склянку-приемник из коричневого стекла, охлаждаемый льдом, и перегоняют ацетон над хлористым кальцием.

Высушивание ацетона является наиболее ответственной операцией, так как он сильно поглощает и прочно удерживает влагу. Между тем наличие в ацетоне даже незначительных количеств влаги вызывает резкое снижение выхода (на 20—30%) продуктов реакции, получаемых, например, взаимодействием ацетона с магнийорганическими соединениями.

Для высушивания ацетона можно рекомендовать также обезвоженный поташ или сульфат магния.

Если требуются сравнительно небольшие количества чистого сухого ацетона, то очищают его путем перевода в бисульфитное производное. Ацетон встряхивают с избытком насыщенного раствора бисульфита натрия до полного завершения реакции, охлаждают до  $0^\circ$ , отфильтровывают бисульфитное соединение на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством эфира и высушивают на воздухе. Сухое бисульфитное соединение разлагают небольшим избытком раствора соды и перегоняют с па-

кипящие смеси; состав и температуры кипения этих смесей см. табл. 9 стр. 94.

Для очистки продажного этилацетата сначала промывают его (при встряхивании) равным объемом 5%-ного раствора соды, затем насыщенным на холоду раствором хлористого кальция, высушивают безводным сульфатом магния или большим количеством сульфата натрия и перегоняют, предохраняя от соприкосновения с влагой воздуха, как описано при этиловом спирте. Чистый этилацетат кипит при 77,15° (760 мм).

*Физиологическое действие.* Этилацетат обладает в некоторой степени наркотическим действием: его пары при вдыхании производят одурманивающее действие; мера противодействия — свежий воздух. Этилацетат оказывает также раздражающее действие на слизистые оболочки.

**Нитробензол.** Технический нитробензол может содержать динитробензол и другие примеси. Нитробензол горюч; т. вспышки 90°.

Для очистки нитробензола прибавляют к нему разбавленную серную кислоту и перегоняют с водяным паром. В полученном дистиллате отделяют нитробензол от воды, высушивают его безводным хлористым кальцием, нагревая на водяной бане с обратным воздушным холодильником (при частом встряхивании) до тех пор, пока жидкость не станет совершенно прозрачной, фильтруют и перегоняют.

Чистый нитробензол кипит при 210,9° (760 мм).

Применяется он как растворитель для перекристаллизации соединений, не растворяющихся заметно в обычных растворителях. Полученные кристаллы необходимо хорошо отжимать и тщательно промывать какимнибудь летучим растворителем (бензол, спирт или эфир), чтобы удалить нитробензол с их поверхности. Следует иметь в виду, что при температуре кипения нитробензол оказывает окислительное действие.

*Физиологическое действие.* Нитробензол является сильным ядом для крови и нервной системы.

При постоянной работе с нитробензолом частое вдыхание небольших количеств его паров вызывает синюшность, головокружение, рвоту, нарушение нервной деятельности. Непродолжительное вдыхание значительного количества паров нитробензола приводит к потере сознания и явлениям паралича. Предельная допустимая концентрация паров нитробензола в воздухе 0,005 мг/л. Нитробензол всасывается также через кожу; при попадании на кожу следует немедленно смыть большим количеством спирта.

**Пиридин.** Для получения совершенно сухого пиридина кипятят аналитически чистый препарат над кусочками едкого кали в колбе, снабженной обратным холодильником, закрытым проб-

кой с вставленной в нее трубкой с хлористым кальцием (см. рис. 16). Затем заменяют обратный холодильник нисходящим и перегоняют пиридин над едким кали, принимая все меры предосторожности, чтобы предохранить его от соприкосновения с влагой воздуха (см. стр. 49).

Лучше всего для удаления последних следов прочно удерживаемой влаги перегнать пиридин еще раз, добавив к нему несколько чистых сухих кусочков натрия. Пиридин реагирует с натрием (осадок черно-зеленого цвета), но с большей скоростью реагирует с ним вода, содержащаяся в пиридине.

Пиридин очень гигроскопичен; с водой образует гидрат (константнокипящая смесь)  $C_5H_5N \cdot 3H_2O$  с т. кип. 92,6°. Чистый пиридин кипит при 115,5° (760 мм).

Пиридин легко воспламеняется; т. вспышки 20°. Пары пиридина образуют с воздухом взрывоопасные смеси: нижний предел взрываемости 1,8% по объему, верхний — 12,4%.

Для получения чистого пиридина из технического сначала высушивают его нагреванием с твердым едким кали, как описано выше, а затем подвергают фракционированной перегонке с хорошо действующим дефлегматором или лучше с колонкой, отбирая фракцию с т. кип. 113—117°, которую обрабатывают затем кислым водно-спиртовым раствором хлористого цинка.

В коническую колбу на 1 литр вливают 183 мл воды, 87 мл концентрированной соляной кислоты и 173 мл этилового спирта и растворяют в этой смеси 212 г хлористого цинка. В этот раствор при непрерывном перемешивании прибавляют 250 мл полученной фракции пиридина. Кристаллический осадок продукта присоединения ( $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ ) отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают из абсолютного этилового спирта.

Для выделения пиридина разлагают продукт присоединения концентрированным раствором щелочи, прибавляя на каждые 100 г очищенного кристаллизацией вещества раствор 26,7 г едкого натра в 40 мл воды. Отделив пиридин от осадка фильтрованием, высушивают пиридин кипячением с кусочками едкого кали и перегоняют, предохраняя от влаги воздуха.

*Физиологическое действие.* Пары пиридина вызывают раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, першение в горле, кашель. Пиридин вызывает на коже воспаленная (дерматиты) с сильным жжением.

**Хлороформ.** Продажный хлороформ содержит около 1% этилового спирта, который прибавляется в качестве стабилизатора.

Примесь спирта удаляют, встряхивая хлороформ на механической качалке с половинными объемами воды, сменяемыми пять-шесть раз. Отделив хлороформ от воды, встряхивают его затем повторно с концентрированной серной кислотой (5% по

объему), заменяя кислоту свежей, пока кислота не перестанет быть окрашенной.

По отделении от кислоты тщательно промывают хлороформ водой (при энергичном встряхивании в делительной воронке), отделяют от воды, высушивают безводным поташом и перегоняют над небольшим количеством фосфорного ангидрида.

Чистый хлороформ кипит при  $61,2^{\circ}$  (760 мм).

Хлороформ светочувствителен, и потому все операции по его очистке следует проводить не на дневном свете или в коричневых склянках. Чистый, не содержащий спирта хлороформ следует хранить в темноте в коричневой склянке, чтобы предотвратить фотохимическое образование фосгена:

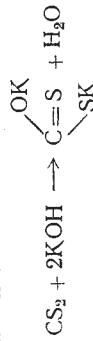


Не рекомендуется сушить хлороформ хлористым кальцием.

**Нельзя сушить хлороформ натрием—происходит взрыв.**

Хлороформ образует константнокипящие смеси с метиловым спиртом, этиловым спиртом, ацетоном, метилацетатом (см. стр. 93 и 95). Не горюч (в отсутствии пламени). Пары хлороформа не образуют с воздухом взрывоопасных смесей: при соприкосновении смеси паров хлороформа и воздуха с открытым пламенем образуется фосген.

*Физиологическое действие.* Наркотик, действующий также на обмен веществ и внутренние органы. Иногда при работе с хлороформом возможно оравление образующимся фосгеном. **Четыреххлористый углерод.** Технический четыреххлористый углерод может содержать до 4% сероуглерода; аналитически чистый препарат—не более 0,001%. Для очистки технического четыреххлористого углерода один литр его помещают в круглодонную колбу на 2 литра, снабженную мешалкой и обратным холодильником, и прибавляют раствор 114 г едкого кали в 114 мл воды и 100 мл этилового спирта. Нагревая реакционную смесь при  $50-60^{\circ}$ , энергично перемешивают ее в течение 30 минут. Сероуглерод реагирует с едким кали, образуя калиевую соль дитиоугольной кислоты:



Отделив щелочной слой, промывают четыреххлористый углерод водой (при встряхивании) и повторяют обработку половинным количеством водноспиртового раствора едкого кали. Затем отделяют четыреххлористый углерод, промывают его половинным объемом воды (при встряхивании) и небольшими количествами (5% по объему) концентрированной серной кис-

лоты, пока она не перестанет окрашиваться. Тогда тщательно промывают четыреххлористый углерод водой, высушивают безводным хлористым кальцием и перегоняют, предохраняя от влаги.

Чистый четыреххлористый углерод кипит при  $76,5^{\circ}$  (760 мм). **Нельзя сушить четыреххлористый углерод натрием—происходит взрыв.** Поэтому для тушения огня, возникающего от натрия, нельзя применять огнегасители, содержащие этот растворитель.

Четыреххлористый углерод не воспламеняется. При соприкосновении с пламенем или накаливаемыми предметами разлагается подобно хлороформу, образуя фосген.

*Физиологическое действие.* Четыреххлористый углерод подобно хлороформу является наркотиком. По сравнению с хлороформом вызывает более тяжелые изменения в организме.

**Сероуглерод.** При работе с сероуглеродом необходимо соблюдать предосторожности не только против токсичности этого ядовитого растворителя, но и в особенности против его исключительно легкой воспламеняемости.

Сероуглерод крайне огнеопасен: т. вспышки— $22^{\circ}$ . Сероуглерод также крайне взрывоопасен: он образует с воздухом смеси, нижний предел взрываемости которых лежит при 1% по объему, верхний—при 50%. Пары сероуглерода воспламеняются даже при соприкосновении с нагретой до  $160-200^{\circ}$  поверхностью.

**Поэтому перегонку сероуглерода следует производить на водяной бане, нагретой отдельно до  $55-65^{\circ}$ ; сероуглерод воспламеняется при перегреве на водяной бане.**

Для очистки технического сероуглерода встряхивают его в течение 3 часов (на механической качалке) с водным раствором перманганата калия (5 г на литр), сменяемым через каждый час, затем дважды по 6 часов встряхивают со ртутью и, наконец, с раствором сернистой ртути (2,5 г на литр). После этого сероуглерод высушивают безводным хлористым кальцием и фракционируют на водяной бане, нагретой до  $55-65^{\circ}$ . Чистый сероуглерод кипит при  $46,5^{\circ}$  (760 мм).

*Физиологическое действие.* При частом вдыхании небольших количеств паров сероуглерода он действует как сильный нервный яд, вызывая общее расстройство нервной системы с тяжелыми последствиями. Высокие концентрации паров сероуглерода очень опасны.

Сероуглерод обладает также наркотическим действием.