

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Общие правила работы.
Сжатые газы. Растворители. Перегонка.
Кристаллизация. Возгонка.
Справочная и реферативная литература
по органической химии.
Примеры синтезов*

ВЫПУСК ВТОРОЙ

Допущено Министерством высшего
образования СССР в качестве
учебного пособия для высших
учебных заведений

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1957

*Печатается по постановлению
редакционно-издательского совета
Московского университета*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Второй выпуск сборника «Практические работы по органической химии», несколько запоздавший выходом в свет, составлен в соответствии с программой практикума по органической химии (см. предисловие к первому выпуску) для студентов химических факультетов университетов.

Глава I выпуска включает разделы, излагающие правила работы в лаборатории органической химии, работы при пониженном давлении и пользования сжатыми промышленными газами из баллонов.

В эту главу включены также необходимые сведения об очистке наиболее употребительных органических растворителей, высушивании жидких органических соединений, очистке твердых веществ кристаллизацией и проверке показаний термометра.

Глава II посвящена изложению принципов перегонки как одного из важнейших методов выделения и очистки органического вещества (по лекции, читаемой в курсе «Синтетические методы органической химии», — см. предисловие к первому выпуску) и приводятся примеры практических работ на разделение смесей органических жидкостей при помощи фракционированной перегонки.

В главе III приводятся минимально необходимые сведения об основной реферативной и справочной литературе по органической химии и правилах пользования ею.

В главе IV приведены форма и основа содержания рабочего журнала, рекомендуемая практикантам для ведения записей работ, выполняемых в практикуме по органической химии.

Что касается глав V—XIII, то они составляют препаративную часть сборника с описанием примеров получения органических

соединений по методикам, проверенным в практикуме, дополняющим имеющиеся в других руководствах и характерным для каждого из следующих методов органического синтеза: нитрование, сульфирование, галогенирование, восстановление ароматически связанной нитрогруппы, diaзотирование, ацилирование, алкилирование, гидролиз, аминирование и окисление.

Все критические замечания по материалу второго выпуска сборника будут с благодарностью приняты его составителем.

Г Л А В А I

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Во время работы в лаборатории соблюдайте чистоту, тишину, порядок, точность и правила техники безопасности.

Беспорядочность, поспешность или неряшливость в работе часто приводят к повторению работы и даже к несчастным случаям с тяжелыми последствиями.

Поэтому запрещается посещение студентов, работающих в лаборатории, посторонними лицами или отвлечение посторонней работой.

2. Не пейте в лаборатории воду, не принимайте пищу, не курите.

3. Экономьте газ, электричество и реактивы; не превышайте установленных норм расхода реактивов. Не оставляйте без надобности горящими газовые горелки или включенными электрические приборы.

4. По окончании пользования газом, водой и электричеством немедленно закрывайте краны и выключайте электроприборы.

5. Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей, сернистых соединений, огнеопасных жидкостей и т. п. Сливайте указанные вещества в предназначенные для них специальные склянки.

6. Не бросайте в раковины бумагу, песок и другие твердые вещества.

7. При неисправностях электрической проводки, газо- или

Меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев

водопроводной сети, лабораторной аппаратуры, приборов, аналитических весов, вакуум-насосов, тяги и т. п. немедленно сообщайте дежурному лаборанту или руководителю группы о замеченной неисправности.

8. Бережно и аккуратно обращайтесь с посудой и предметами оборудования.

9. Не переносите из лаборатории в лабораторию имущество, принадлежащее лаборатории (приборы, аппараты и т. п.), не получив на то разрешение старшего лаборанта.

10. Приступайте к каждой работе только с разрешения руководителя. План работы должен быть записан в рабочем журнале и утвержден подписью руководителя. Запрещается производить в лаборатории какие бы то ни было работы, не связанные непосредственно с выполнением полученных заданий.

11. Перед производством каждой операции тщательно осмотрите аппаратуру и посуду и убедитесь в правильности сборки установки или прибора и в соответствии взятых химических веществ с веществами, указанными в описании работы.

12. Не приступайте к работе до полного уяснения всей техники ее выполнения. Настоятельно рекомендуется перед проведением работы с большими количествами веществ испытать реакцию в пробирке с минимальными их количествами.

13. Нельзя нагревать закупоренными никакие сосуды или аппараты, кроме специально предназначенных для такого нагревания.

14. Во время нагревания в пробирках (или колбах) жидкостей или твердых тел не направляйте устье пробирки (или колбы) на себя или на соседей; не заглядывайте в пробирки или колбы сверху, так как в случае возможного выброса из пробирки нагретого вещества могут быть несчастные случаи.

15. Запаянные трубки вынимайте (защитные очки!) из печи после охлаждения вместе с железной предохранительной муфтой и вскрывайте только после полного охлаждения. При вскрывании направляйте их в ту сторону, где нет людей, чтобы в случае взрыва никто не пострадал. Если предохранительных муфт нет, то вскрытие трубок производите в самой печи, не вынимая трубок.

16. Рабочее место содержите в чистоте и порядке, не загромождайте рабочее место посудой, бумагой и материалами.

17. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта.

18. Категорически запрещается работать в лаборатории одному.

19. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли газ, вода и электричество.

При работе по синтезу органических препаратов даже незначительные **неосторожность и неосмотрительность** могут легко привести к несчастным случаям с тяжелыми последствиями. Вероятность несчастных случаев при осмотрительной и продуманной работе может быть сведена до минимума, если соблюдаются все необходимые меры предосторожности. Эти меры должны применяться не только в целях личной безопасности, но они являются долгом по отношению к товарищам по работе.

Никогда не следует приступать к работе, прежде чем все стадии реакции и техника их выполнения не будут уяснены с предельной отчетливостью, поэтому рекомендуется также предварительное испытание реакции в пробирке с минимальными количествами реагентов.

Особую осторожность следует соблюдать при работе со следующими, часто применяемыми в синтезе, веществами: **синильной кислотой, цианистым калием, цианистым натрием, фосгеном, диметилсульфатом, хлорангидридами простейших кислот, хлором, бромом, окисью углерода, окисью и двуокисью азота**. Если их применяют в больших количествах, то следует работать в отдельном специальном помещении; работу с малыми количествами можно проводить в общей лаборатории, но обязательно в хорошо действующем вытяжном шкафу.

Особую осторожность надо соблюдать также при работе с амидом натрия, металлическим натрием и металлическим калием.

Галоидные соединения жирного ряда: бромистый этил, хлороформ, бромформ и др., если они не находятся в растворе, нельзя приводить в соприкосновение с металлическим натрием или калием (например, сушить их, так как при толчках могут произойти очень сильные взрывы).

Особенное внимание уделяйте защите глаз; пользуйтесь защитными очками

Работа с взрывоопасными веществами и приборами

1. При всех работах с металлическими натрием и калием, едкими щелочами, кислотами, взрывчатыми веществами или взрывчатыми смесями, при работах под уменьшенным давлением (перегонка в вакууме, эвакуирование эксикатора), или работах при повышенном давлении, например при работах в запаянных стеклянных трубках, в закрытых бутылках, в автоклавах, а также при всех других работах, связанных с опасностью для

глаз, включая растирание едкого кали или натра, надевайте на глаза защитные очки со стеклами триплекс.

2. При всякой работе с металлическим натрием или калием соблюдайте особую осторожность. Неосторожное обращение с металлическим натрием или калием не раз приводило к несчастным случаям с тяжелыми последствиями.

3. Храните металлический натрий и калий с большой осторожностью. Ни в коем случае не допускайте соприкосновения натрия или калия с водой, так как результатом этого будет сильный взрыв, пожар и несчастный случай.

4. Натрий и калий следует хранить под слоем сухого керосина или ксилола в банке, закрываемой корковой пробкой (ни в коем случае нельзя закрывать притертой стеклянной пробкой).

5. Нельзя брать натрий и калий руками, а только пинцетом или щипцами.

6. Отвешивать натрий и калий надо в сухом керосине, лигроине, бензоле, толуоле, ксилоле или абсолютном эфире.

Очистку металла от корки и разрезание на куски следует производить вдали от других работающих в лаборатории и вдали от приборов с действующими холодильниками или водоструйными насосами. **Надевайте защитные очки!**

7. Нельзя бросать обрезки натрия или калия в раковины или мусорные ящики—это может повлечь за собой несчастный случай.

8. Нельзя оставлять обрезки натрия и калия лежать на столе открытыми. Обрезки или негодные кусочки натрия и калия также должны храниться под слоем сухого керосина или ксилола в предназначенных для них банках, закрываемых корковыми пробками.

9. Небольшое количество (0,3—0,5 г) обрезков натрия или калия растворяют маленькими порциями в большом количестве метилового спирта (30—50-кратное количество).

Остатки металлического натрия или калия, приставшие ко дну колбы, растворяйте также большими количествами метилового спирта, приливая его сразу столько, чтобы остатки металла были полностью покрыты спиртом; под конец, когда видимые частички натрия исчезнут, можно прилить немного воды.

Студентам, работающим в лаборатории, категорически воспрещается растворять в спирте значительные количества остатков натрия. Эти остатки с той посудой, в которой они находятся, сдаются лаборанту.

Помните, что для роговицы глаз особенно опасна щелочь! Надевайте защитные очки!

10. При работе с металлическим натрием или калием в колбе, снабженной обратным холодильником, удаляйте капельки воды, стекающие с муфты холодильника (конденсация влаги воздуха

на холодной поверхности) при помощи фильтровальной бумаги или сухим кусочком хлопчатобумажной ткани.

11. Избегайте проводить реакции с металлическим натрием или калием на кипящей водяной или паровой бане; даже при отгонке эфира над металлическим натрием применяйте воздушную, песчаную или масляную баню.

12. С особой тщательностью надо заботиться о плотности всех соединений в приборе и хорошем качестве его частей, так как всегда надо иметь в виду все возможные последствия, какие могут быть в случае применения холодильника с неплотной муфтой или при наличии трещины в трубке холодильника или в колбе.

Надевайте защитные очки!

13. Никогда не оставляйте кусочки натрия в пустых склянках из-под абсолютного эфира. Слив весь эфир, надо тотчас же перенести весь натрий в специальную банку с керосином (для остатков натрия). Несоблюдение этого правила может явиться причиной несчастного случая, так как натрий, покрытый белым налетом гидроокиси, легко спутать с хлористым кальцием и вызвать неизбежный взрыв, если налить воду в склянку.

Приборы и посуду, в которых можно подозревать присутствие частиц металлического натрия или калия, надо сначала промыть большим количеством спирта и только после того как весь металл будет растворен в нем, можно мыть водой.

Надевайте защитные очки!

14. Никогда нельзя работать без защитных очков со взрывчатыми веществами. Неизвестные вещества всегда надо испытывать на отношение их к нагреванию, внося очень маленькое количество их на металлическом шпатель в пламя горелки; основную массу вещества предварительно отставляют далеко в сторону.

15. Для защиты глаз от непредвиденных взрывов (что никогда не может быть полностью исключено) рекомендуется одевать в лаборатории простые очки, но **обязательно применять защитные очки во всех приведенных выше случаях работы.**

Работа с горючими веществами

1. При работах с этиловым эфиром, спиртом, бензолом, ацетоном, уксусноэтиловым эфиром, сероуглеродом, петролейным эфиром и другими горючими и легко воспламеняющимися жидкостями нельзя нагревать эти вещества на голом огне, на сетке или вблизи открытого пламени, или в открытых сосудах.

Такие жидкости нагревают и отгоняют на водяной или воздушной бане с электрообогревом со скрытыми нагревательными элементами и токоведущими частями.

2. Перед разборкой приборов, в которых содержатся воспламеняющиеся вещества, следует сначала потушить горелки, находящиеся поблизости.

3. Нельзя держать горящие горелки и т. п. вблизи горючих веществ. При наполнении газометров горючими газами следует погасить горелки, выключить нагревательные приборы во всей лаборатории и обязательно включить тягу.

4. Нельзя хранить воспламеняющиеся или легко летучие вещества (эфир и эфирные растворы, бромистый этил, иодистый метил и др.) в теплом месте, вблизи работающего термостата или электропечи, нагретой батарее и т. п.

5. Нельзя хранить легколетучие жидкости (эфир, эфирные растворы, ацетон и т. п.) и выделяющие газы растворы или твердые вещества (растворы бисульфита натрия, некоторые хлорангидриды кислот, хлористый алюминий и др.) в тонкостенной посуде, плотно закрытой пробкой. Такие вещества следует хранить в реактивных склянках и банках.

Эфир следует сохранять в склянке, закрытой пробкой, в которую вставлена трубка, оттянутая в капилляр или хлоркальциевая трубка.

Необходимые химические реактивы следует хранить в рабочем столе только в соответствующей посуде с этикетками и с ясными надписями на них о содержимом.

6. Легко воспламеняющиеся вещества нельзя выливать в банки для мусора.

Тушение местного пожара и горящей одежды

1. При возникновении пожара немедленно выключите газ по всей лаборатории, уберите все горючие вещества подальше от огня, засыпьте песком или покройте войлочным, шерстяным или асбестовым одеялом очаг пожара.

Большое пламя тушат при помощи огнетушителей (можно применять также углекислоту, выпуская ее из баллона).

2. Если на ком-либо загорится одежда—тушите обливанием водой из душа или немедленно повалите на пол и накройте войлочным одеялом, которое не снимайте до тех пор, пока не погаснет пламя.

Если загорится одежда—не теряйтесь; можно потушить на себе пламя обливанием из душа, или, отбежав от горящего рабочего места, быстро лечь на пол и, перекатываясь по полу, погасить горящую одежду.

3. В лаборатории органической химии следует работать в

халатах, застегивающихся спереди; халат в случае воспламенения можно легко с себя сбросить.

4. О пожаре тотчас же сообщите дежурному пожарной охраны.

Первая помощь при ожогах, отравлении

1. При термических ожогах немедленно сделайте примочку в месте ожога раствором перманганата калия или этиловым спиртом и покрывайте его мазью от ожогов, например сульфидиновой эмульсией.

2. При ожогах кислотами сначала хорошо промойте обожженное место проточной водой, а затем раствором бикарбоната натрия.

3. При ожогах едкими щелочами хорошо промойте обожженное место проточной водой, а затем разбавленной уксусной кислотой. Особенно опасно попадание щелочи на роговицу глаз; при измелении твердой щелочи обязательно надевайте очки!

4. Если на кожу попадает разъедающее органическое вещество, то промывание водой в большинстве случаев оказывается бесполезным. Нужно промывать подходящим растворителем (спиртом или бензолом); применять их надо по возможности быстро и в больших количествах; органические растворители облегчают проникновение вредных веществ через кожу, а потому и надо избегать образования на коже концентрированных растворов.

5. При ожогах кожи бромом следует быстро смыть бром большим количеством спирта и смазать пораженное место мазью от ожогов.

6. В случае вдыхания хлора или паров брома следует вдыхать спирт, а затем выйти на свежий воздух.

7. перевязочные средства—вата, бинт, пластырь, необходимые растворы и медикаменты—всегда должны находиться в легко доступном и постоянном месте в аптечке. Растворы бикарбоната, аммиака и уксусной кислоты должны находиться на каждом рабочем столе.

8. При всех случаях ранений, ожогов и отравлений, после оказания первой помощи пострадавшему немедленно направляют его в поликлинику.

II. Пониженное давление и правила работы на вакуум-установках

Пониженное давление в приборах создается присоединяемыми к ним вакуум-насосами. Пары веществ, находящихся в эвакуируемых приборах, должны конденсироваться при охлажде-

нии в холодильнике или адсорбироваться и, как правило, не попадают в насос.

Простейшим вакуум-насосом является водоструйный насос. Создаваемый им вакуум обычно составляет 10—20 мм остаточного давления.

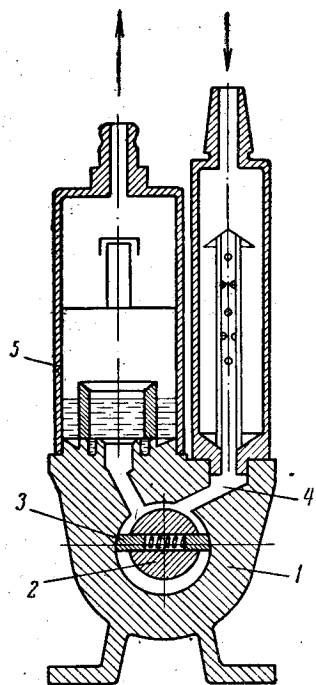


Рис. 1. Разрез вакуум-насоса

Вакуум в 0,05—0,1 мм остаточного давления достигается с помощью масляных вакуум-насосов, способных выкачивать несколько кубических метров в час. Такие насосы применяют для эвакуирования эксикаторов, а также при перегонках при уменьшенном давлении. При обычных работах в лаборатории органической химии приходится удовлетворяться 1—3 мм остаточного давления, так как практически нельзя предотвратить попадания части летучих паров в насос. Поэтому следует применять насосы, требующие небольшого количества масла и чаще заменять масло.

Обычно в лабораториях применяют масляные насосы ротационного типа. Наполненные свежим маслом, они дают разрежение до 0,05—0,1 мм/Hg (рис. 1).

В цилиндрической части корпуса насоса (1) вращается эксцентрично расположенный маленький цилиндр-ротор (2). Ротор имеет два паза, в которые вставляются две пластины—лопатки (3), прижимаемые пружинами к стенкам цилиндрической части корпуса насоса. При каждом обороте ротора его лопатки захватывают некоторый объем газа, поступающего из всасывающего клапана (4), соединяемого с эвакуируемым прибором. Захваченный лопатками объем газа выталкивается затем в атмосферу через нагнетательный клапан (5), покрытый маслом, налитым в насос.

Насос имеет спускной кран и обратный клапан, который должен действовать при случайной остановке мотора, а также грязеуловитель, расположенный на всасывающей трубе.

Если обратный клапан не вполне исправен, то при неожиданной остановке мотора или выключении мотора без предварительного впуска воздуха в систему масло может перебросить к всасывающему клапану и через него засосать в прибор.

Поэтому непосредственно у насоса помещают соединенный с ним предохранительный стеклянный шар (объем 1—1,5 литра), снабженный спускным краном и двумя трубками. Одна трубка, впаянная в шар и входящая почти до дна шара, соединяется с всасывающей трубой насоса, другая, припаянная к шару, присоединяется к эвакуируемому прибору. В этом шаре собирается масло при случайном перебросе.

Производительность насоса 2—4 м³ час. Нагнетание до 2 атм. Хорошим масляным насосом отечественного производства является насос типа ВН-461-М мощностью 0,37 квт, дающий вакуум порядка $1 \cdot 10^{-3}$ мм/Hg. Этот насос с успехом применяется также как форвакуумный насос при работе с диффузионными насосами для высокого вакуума.

Высокий вакуум—ниже 0,01 мм остаточного давления создается ртутным или паромасляным диффузионными насосами. Их производительность может составлять до 20 л/сек, но резко снижается при узких трубопроводах.

Правила работы на вакуум-установке

1. При работе на вакуум-установке (вакуум-перегонка, эвакуация воздуха из вакуум-эксикаторов и т. п.) **обязательно надевайте защитные очки.**

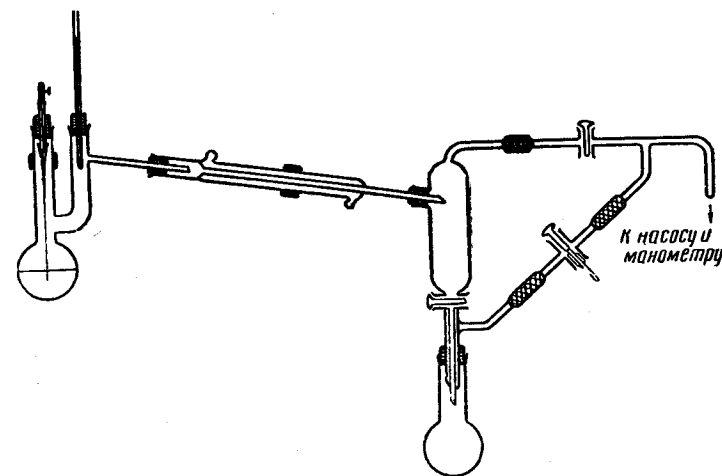


Рис. 2. Прибор для перегонки в вакууме

2. Перед наполнением перегонной колбы вакуум-прибора испытайте сначала не наполненный прибор, включив вакуум-насос. При испытании прибора в вакууме обязательно оберните полотенцем перегонную колбу и приемник (рис. 2).

При работе с вакуум-эксикатором обязательно оберните его полотенцем.

3. После испытания наполняйте колбу только через то горло, в которое вставляется термометр.

4. Не отгоняйте растворителей (эфир, спирт, бензол, толуол и др., особенно воду) на масляных вакуум-насосах. Отгоняйте полностью растворитель на водоструйном насосе и лишь тогда включайте масляный вакуум-насос.

5. Не перегоняйте на масляных вакуум-насосах вещества, при перегонке или частичном разложении которых выделяются кислые пары. Такие вещества перегоняют в вакууме водоструйных насосов.

6. Не создавайте вакуума в перегонной колбе, наполненной горячей жидкостью. После отгонки растворителя содержимое колбы сначала охлаждают и лишь тогда включают вакуум-насос.

7. Перед пуском вакуум-насоса переведите трехходовой кран в положение, сообщающее прибор и вакуум-насос с атмосферным воздухом. Включив мотор, перекройте краном сообщение с воздухом и откройте кран вакуум-манометра.

8. Начинайте подогревание перегонной колбы лишь после достижения постоянства разрежения в приборе.

9. При перегонке на голом пламени газовой горелкой не нагревайте колбу в одном месте, а непрерывно обводите колбу коптящим пламенем горелки.

10. Окончив перегонку на вакуум-установке и дав колбе охладиться, перекройте кран вакуум-манометра, а затем плавно и постепенно поверните трехходовой кран в положение, сообщающее прибор и вакуум-насос с атмосферой, и лишь тогда выключайте мотор. Нарушение этого правила—выключение вакуум-насоса без впуска в прибор воздуха—приводит к перетягиванию масла из насоса в предохранительные сосуды с поглотителями (натронная известь, хлористый кальций, активный уголь) и порче поглотительной системы.

III. СЖАТЫЕ ГАЗЫ И ПОЛЬЗОВАНИЕ ИМИ*

При работе в лаборатории органической химии часто приходится пользоваться сжатыми газами. Поэтому необходимо иметь представление об устройстве стальных баллонов для сжатых газов и степени сжатия в них различных газов, а также знать правила пользования сжатыми газами и обращения с баллонами.

* См. также Д. Л. Г л и з м а н е н к о. Обращение с баллонами для сжатых газов. Госхимиздат, М., 1943.

Известно, что многие газы, в том числе водород, кислород, азот, воздух, метан, остаются при обычной температуре в газообразном состоянии даже при очень значительном повышении давления; другие газы, например аммиак, угольный ангидрид (углекислота), сернистый ангидрид, а также пропан и бутан (из числа нефтяных газов), переходят в этих условиях в жидкое состояние.

Из широко применяемых сжатых газов горючими являются водород, ацетилен, метан, нефтяные газы (этан, пропан, бутан, этилен, пропилен), светильный газ. Эти газы горят на воздухе, и смеси их с воздухом, а в особенности с кислородом, взрывоопасны.

Кислород—сам не горючий, но энергично поддерживающий горение,—относят к числу огнеопасных газов.

Азот, угольный ангидрид (углекислота)—газы инертные. Углекислота с успехом применяется для тушения огня.

Хлор и фосген ядовиты и негорючи.

Сжатые и сжиженные промышленные газы

Сжатые или сжиженные газы продаются в стальных баллонах, окрашенных в условные цвета и снабженных отличительными надписями, а иногда и поперечными полосами. Данные о давлении и состоянии различных газов в баллонах, а также о стандартах окрасок и надписей на баллонах приведены в табл. 1.

Водород. Электролитический водород отличается высокой чистотой, содержит лишь следы кислорода и применяется для каталитического гидрирования (как при обычном, так и повышенном давлении) без какой-либо дополнительной очистки. Если нужен водород, совершенно свободный от следов кислорода, пропускают электролитический водород через нагретый платинированный асбест.

Водород, полученный из водяного газа, может содержать следующие примеси: непредельные и предельные углеводороды, кислород, азот, окись углерода, двуокись углерода, сероводород, мышьяковистый водород и влагу. Очистка такого водорода затруднена и, например, азот, насыщенные углеводороды и окись углерода практически удалить нельзя.

Для очистки применяют:

- 1) одну промывалку с раствором едкого кали (1 : 1);
- 2) две промывалки с раствором марганцевокислого калия (для окисления сероводорода и мышьяковистого водорода);
- 3) одну промывалку с раствором гидросульфита натрия;
- 4) трубку для сожжения с медью или с платинированным асбестом (для удаления кислорода);

Давление и состояние газов в баллонах; стандарты окрасок и надписей на баллонах сжатых газов

Название газа	Окраска баллона	Дополнительные признаки отличия	Надписи на баллоне и цвет надписи	Максимальное давление газа в баллоне (в атм.)	Состояние газа в баллоне	Примечание
Водород	Темно-зеленая	Две красных полосы на верхней цилиндрической части баллона и одна красная полоса на нижней части баллона	Красными буквами Водород	150.	газообразный	горючий
Кислород	Голубая	Не делаются	Черными буквами Кислород	150.	газообразный	не горит; поддерживает горение
Азот	Черная	Одна коричневая полоса на верхней цилиндрической части	Желтыми буквами Азот	150.	газообразный	негорючий
Сжатый воздух	Черная	Не делаются	Белыми буквами Сжатый воздух	150.	газообразный	не горит; поддерживает горение
Аммиак	Желтая	Не делаются	Черными буквами Аммиак	30.	сжиженный	негорючий
Двуокись углерода (углекислота)	Черная	Не делаются	Желтыми буквами Углекислота	до 125	сжиженный	негорючий
Ацетилен	Белая	Не делаются	Красными буквами Ацетилен	до 20	растворен в ацетоне, пористую массу	горючий
Пропан, бутан	Красная	Не делаются	Белыми буквами надпись, соответствующая содержанию газа	до 30	сжиженный	горючий
Метан, этилен	Красная	Не делаются	Белыми буквами Метан; этилен	до 150	газообразный	горючий
Сернистый ангидрид	Черная	Не делаются	Белыми буквами Сернистый газ	6	сжиженный	негорючий; обладает удивительным запахом
Хлор	Защитная	Не делаются	Без надписи	до 30	сжиженный	удушающий, ядовитый, негорючий
Фосген	Черная	Не делаются	Без надписи	до 30	сжиженный	ядовитый, негорючий

5) склянку Тищенко (для сухого вещества) или U-образную трубку с хлористым кальцием;

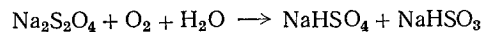
6) склянку Тищенко (для сухого вещества) или U-образную трубку с фосфорным ангидридом, перемешанным с кусочками пемзы или стеклянной ватой.

Кислород. Электролитический кислород содержит примесь водорода.

Для очистки применяется трубка для сжигания с раскаленной окисью меди или платинированный асбест: водород сгорает, давая воду (около 3%). Удаление примеси азота вряд ли возможно.

Азот. В качестве основной примеси азот содержит кислород (около 1%), а также примесь двуокиси углерода, благородных газов и влаги. Для полной очистки от кислорода азот пропускают через щелочной раствор перманганата калия, затем через две склянки с серной кислотой (для высушивания) и через трубку для сжигания с раскаленной медью (кусочки медной проволоки или колбаски из медной сетки). Высушивают, пропуская через две промывалки с концентрированной серной кислотой и через склянку Тищенко (для сухого вещества) с фосфорным ангидридом, перемешанным с кусочками пемзы или стеклянной ватой.

Обычная очистка от кислорода достигается пропусканием газа через щелочной раствор пирогаллола (15 г пирогаллола в 100 мл 50%-ного раствора едкого кали) или через щелочной раствор гидросульфита натрия, к которому в качестве катализатора прибавляется натриевая соль антрахинон- β -сульфоокислоты. В последнем случае к теплomu раствору 20 г едкого кали в 100 мл воды добавляют 2 г натриевой соли антрахинон- β -сульфоокислоты, затем 15 г продажного гидросульфита натрия и смесь перемешивают до полного растворения: кроваво-красный раствор применяют после охлаждения его до комнатной температуры. Указанный объем раствора способен поглотить 750 мл кислорода. Истощение раствора легко заметить по перемене окраски на бледно-красную или коричневую, или по выпадению осадка. Поглощение кислорода раствором гидросульфита идет по реакции:



Аммиак содержит воздух, органические примеси и влагу. Удалять органические примеси сложно и непрактично. Кислород связывается медью (в виде сетки из очень тонкой проволоки), находящейся в баллоне. Газообразный аммиак высушивают в колонках, наполненных кусочками едкого кали или едкого натра. Лучшим способом освобождения аммиака от влаги (для работ в жидком аммиаке) является сжижение его (при охлаждении твердой углекислотой со спиртом или эфиром) с последующим испарением (т. кип.—33,4°) и новым сжижением в реакционной колбе.

Двуокись углерода. Углекислота из баллонов содержит следующие примеси: кислород, окись углерода, иногда сероводород и сернистый ангидрид. Очень чистый углекислый газ можно получить из мрамора действием на него разбавленной (1 : 1) соляной кислоты.

Для многих целей (например, для получения кислот из магнийорганических соединений) применяют продажную твердую углекислоту—«сухой лед».

Метан из баллонов очень загрязнен и удаление примесей является очень сложным делом. Чистый метан можно получить действием воды на иодистый метилмагний (CH_3MgI).

Этилен из баллонов очищать не целесообразно. Высушивают пропусканием через охлажденную серную кислоту и фосфорный ангидрид.

Окись этилена. Техническая окись этилена (т. кип. +10,7°) в большинстве случаев применяется без особой очистки. От примеси ацетальдегида освобождаются пропусканием через трубку, наполненную кусочками едкого кали. Для высушивания применяют хлористый кальций.

Сернистый ангидрид содержит только следы воздуха, углекислоты и влаги. С первыми порциями выпускаемого из баллона газа уносится основная часть загрязнений.

Очистка газа, высушенного серной кислотой, может быть достигнута путем сжижения его в охлаждающей смеси (лед—соль). При последующем испарении (т. кип.—10°) очищенный сернистый ангидрид вводят в реакцию.

Хлор. Электролитический хлор содержит примесь кислорода, азота, окиси углерода, двуокиси углерода и хлористого водорода. Эти примеси обычно не мешают при работах по органическому синтезу. Для очистки от примесей хлор сжижают в сосуде, охлаждаемом смесью твердой углекислоты и спирта (или эфира), а затем снова испаряют (т. кип.—34,6°) и вводят очищенный хлор в реакцию.

Ацетилен. Для лабораторных целей можно получать ацетилен гидролизом карбида кальция. Во избежание местных перегревов рекомендуется применять такие генераторы, в которых карбид кальция при полном погружении вводится в сравнительно большой объем воды. Выделяющийся по реакции ацетилен загрязнен примесями кислорода, аммиака (меньше 0,15%), сероводорода (меньше 0,1%; главная масса его поглощается воднощелочной средой), водородистого кремния, фосфористого водорода (0,15—0,25%) и мышьяковистого водорода (меньше 0,0003%).

Гораздо удобнее применять для работы ацетилен из баллонов, который уже освобожден от большей части примесей и содержит их в таком незначительном количестве, что вполне пригоден для синтетических целей.

Ацетилен из баллонов всегда содержит примесь ацетона. Для очистки ацетилена от фосфористого и мышьяковистого водорода применяется щелочной раствор перманганата калия, а также концентрированная серная кислота; для очистки от кислорода—щелочной раствор гидросульфита натрия, содержащего небольшое количество антрахинон- β -сульфокислоты; для очистки от ацетона—40%-ный раствор бисульфита натрия; для очистки от сероводорода—раствор медного купороса.

Промывалки располагаются таким образом, чтобы последними были две промывалки с концентрированной серной кислотой, причем во избежание возможного загрязнения ацетилена двуокисью серы помещают вслед за ними колонку, наполненную кусочками натронной извести.

Баллоны для сжатых газов

Баллоны для сжатых газов представляют собой стальные цилиндрические сосуды большой прочности, выдерживающие нужное давление. Баллон (рис. 3) имеет слегка выпуклое днище: сверху корпуса баллона оттянута горловина, снизу на баллон насажен башмак с квадратным основанием, чтобы баллон мог стоять. В горловину баллона ввернут вентиль для впуска и выпуска газа. Ниже вентиля на горловину насажено кольцо с резьбой, на которое навертывается предохранительный колпак, защищающий вентиль от повреждения. Колпак имеет два отверстия для пломбировки баллона. Наиболее распространенными являются баллоны емкостью в 20 и в 40 литров*.

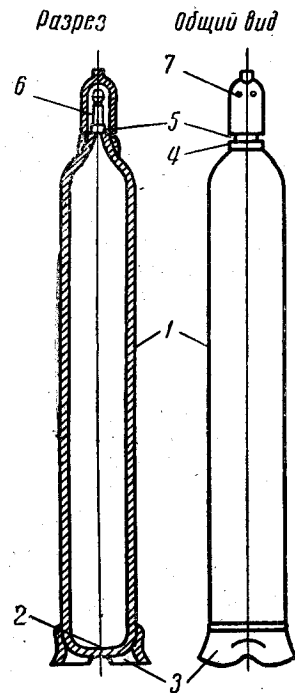


Рис. 3. Общий вид и разрез баллона для сжатых газов:

1—корпус, 2—днище, 3—башмак, 4—горловина, 5—кольцо, 6—вентиль, 7—колпак

На верхней сферической части баллона высекаются: марка завода-изготовителя, тип баллона, номер баллона, вес (в килограммах), месяц и год изготовления баллона, а также срок следующего испытания (обозначение 4—50—53 указывает, что баллон изготовлен в апреле 1950 г. и должен быть испытан в апреле

* Баллон емкостью в 40 л при давлении в 150 атмосфер вмещает, например, кислорода: $150 \times 40 = 6000$ л или 6 м^3 .

1953 г.), рабочее давление (Р) и пробное давление (П), емкость баллона (в литрах) и клеймо отдела технического контроля завода.

Баллоны для хлора (рис. 4) имеют вентиль, снабженный сифонной трубкой, доходящей почти до дна баллона. Следовательно, в вентиль баллона поступает не газообразный, а жидкий хлор, который испаряется уже в самом вентиле. Такое устройство затрудняет иногда регулировку тока хлора: при быстром

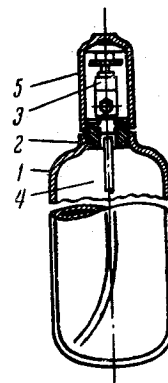


Рис. 4. Разрез баллона для хлора:
1—корпус, 2—горловина, 3—вентиль, 4—сифонная трубка, 5—колпак

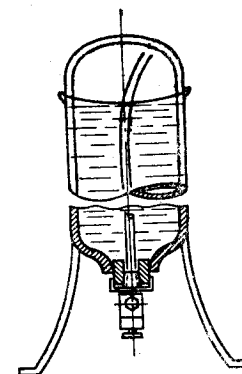


Рис. 5. Перевернутый баллон с хлором в стойке

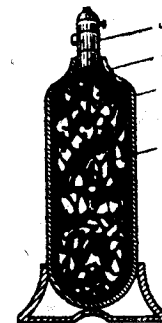


Рис. 6. Разрез ацетиленового баллона:
1—корпус, 2—горловина, 3—вентиль, 4—пористая масса

токе хлора вентиль сильно охлаждается, покрывается толстым слоем инея и испарение хлора замедляется. Чтобы избежать этого, следует перевернуть баллон с хлором вверх дном (рис. 5). При таком положении (допускающем удобную установку баллона в вытяжном шкафу) по сифонной трубке в вентиль поступает газообразный хлор и ток его можно точно регулировать.

Баллоны для ацетилена. При повышенном давлении ацетилен взрывает чрезвычайно легко от ничтожных причин. Чтобы уменьшить опасность взрыва ацетилена в баллонах, их заполняют кусочками пористой массы (рис. 6) (активированный уголь, пемза, инфузорная земля и т. п.), в очень тонких порах которой ацетилен безопасно сохраняется под давлением до 20—25 атм.

Пористую массу пропитывают ацетоном, в котором ацетилен и растворяется. Если где-нибудь внутри баллона даже и произойдет взрыв, то пористая масса не даст ему распространиться на весь газ и тем предохранит баллон от разрыва.

На верхней части баллона для ацетилена дополнительно высекаются: название завода, наполнявшего баллон пористой мас-

сой, дата заполнения пористой массой, тара баллона (вес баллона с вентилем и башмаком+пористая масса+ацетон).

Все баллоны для сжатых и сжиженных газов периодически проверяются и испытываются на заводах, производящих газы: баллоны для сероводорода—1 раз в год; для хлора—1 раз в 2 года, остальные баллоны—1 раз в 3 года.

Вентили к баллонам для сжатых газов

Баллоны для сжатых газов в зависимости от назначения снабжаются вентилями различных конструкций.

Вентили для баллонов с водородом, кислородом, азотом, углекислотой, сжатым воздухом и другими газами, находящимися в баллонах под высоким давлением, изготавливаются из латуни.

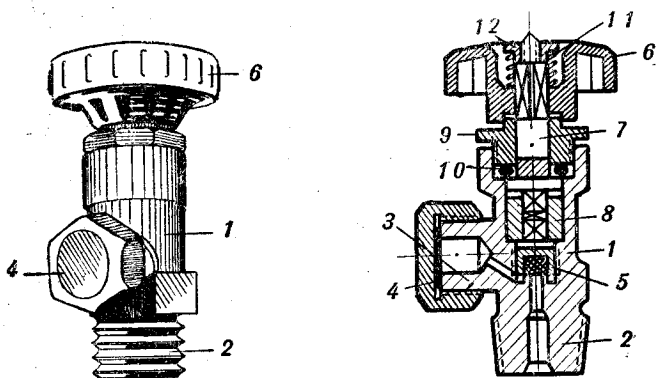


Рис. 7. Общий вид и разрез вентиля для газов высокого давления (кислорода, водорода, азота, воздуха, метана и др.):

1—корпус вентиля, 2—хвостовик, 3—боковой штуцер, 4—гайка-заглушка, 5—клапан, 6—маховичок, 7—шпindelь, 8—передаточная муфта, 9—сальниковая гайка, 10—фибровая прокладка сальника, 11—пружина, 12—гайка маховичка

В нижней конической части (хвостовике) вентиль (рис. 7) снабжен резьбой, с помощью которой он плотно ввертывается в горловину баллона. Вентиль открывается и закрывается поворотом маховичка, надетого на шпindelь (стержень) вентиля; шпindelь соединен с клапаном, запирающим газ в баллоне. Для выпуска и выпуска газа вентиль имеет боковой штуцер (отвод), снабженный резьбой и закрываемый предохранительной гайкой-заглушкой. Гайка-заглушка предохраняет резьбу от повреждения, а также от попадания в боковой штуцер пыли, грязи, масла.

Вентили для баллонов с горючими газами (водород, метан, этан, этилен, и др.), образующими с

кислородом и воздухом взрывчатые смеси, отличаются от всех других вентилях тем, что боковой штуцер вентиля имеет не обычную резьбу, а особую—левую резьбу (диаметром $1/2''$), и, следовательно, предохранительная гайка-заглушка на такой вентиль навинчивается поворотами налево и отвинчивается поворотами направо.

Боковые штуцеры вентилях для остальных газов (кислорода, азо-

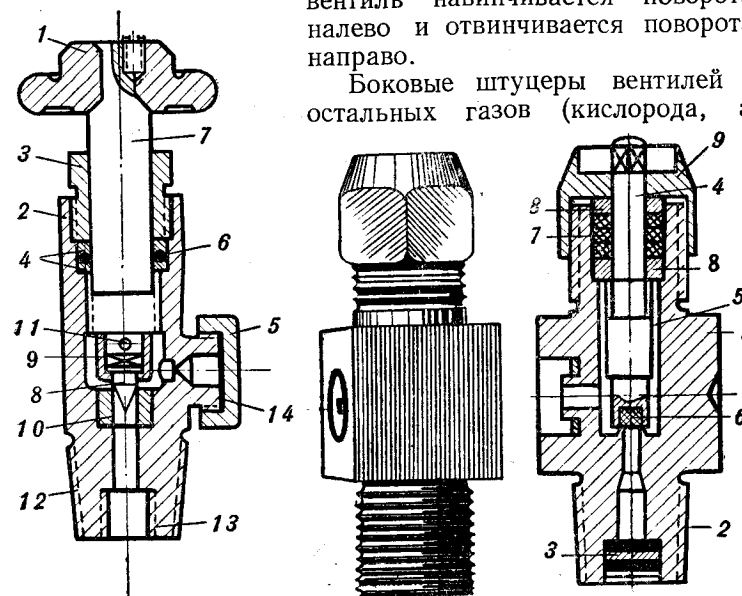


Рис. 8. Вентиль для хлорного баллона (разрез):

1—маховичок, 2—корпус, 3—сальниковая гайка, 4—кольцо, 5—гайка-заглушка, 6—сальниковая прокладка, 7—шпindelь, 8—клапан, 9—муфта, 10—седло клапана, 11—шпindelка, 12—хвостик, 13—резьба для ввертывания сифонной трубки, 14—прокладка

Рис. 9. Общий вид и разрез вентиля для ацетиленового баллона:

1—корпус вентиля, 2—хвостовик, 3—войлочный фильтр, 4—шпindelь, 5—резьба шпindelя, 6—эбонитовое уплотнение клапана, 7—уплотняющие кожаные кольца, 8—стальные кольца, 9—гайка сальника

та, углекислоты и др.) имеют обычную правую резьбу (диаметром $3/4''$).

Такое различие в типе резьбы бокового штуцера вентиля и величине диаметра штуцера устраняет возможность опасной ошибки как при наполнении баллонов, так и при работе со сжатыми газами.

Вентили для баллонов с хлором (рис. 8), аммиаком, а также ацетиленом (рис. 9) изготавливаются из стали и устроены проще. Вентиль для ацетилена не имеет маховичка и бокового штуцера; вентиль открывают торцовым ключом, надеваемым на наружный квадратный конец шпindelя.

Отбор газа из баллона

Хорошо установив и укрепив баллон на месте:
а) Снимают пломбу с колпака; отворачивают (ключом) и снимают колпак с баллона (нельзя ударять по колпаку ключом или молотком!).

б) Внимательно осматривают вентиль баллона, нет ли на нем следов жира или масла (наличие которых особенно опасно для кислородных баллонов), нет ли просачивания газа, не повреждена ли резьба бокового штуцера (отвода).

Неплотности в вентиле баллона или редукторе и просачивание через них газа можно определить только смачиванием их мыльной водой (по образованию пузырей в мыльной пленке) и категорически запрещается применять для этого открытое пламя (спички и т. п.).

Если вентиль имеет какие-нибудь недостатки, то пользоваться баллоном не разрешается, и баллон возвращают на завод-наполнитель с надписью: «полный, неисправен вентиль».

в) Если вентиль исправен, то продувают его, открывая вентиль быстрым поворотом маховичка на $\frac{1}{4}$ оборота влево и тотчас закрывая его.

При такой продувке нельзя находиться против бокового штуцера вентиля, а следует стоять сзади или сбоку.

Если газ горюч, то перед продувкой вентиля устраняют все источники огня в лаборатории (тушат горелки, выключают электроплитки и пр.) и включают тягу.

г) Осматривают накидную гайку редуктора и прокладку в ней, ослабляют регулировочный винт редуктора, поворачивая его налево и запирая таким образом редуктор, и присоединяют редуктор к вентилю, надежно закрепляя накидную гайку ключом.

д) Закрепив редуктор, начинают медленно и осторожно открывать вентиль баллона, поворачивая маховичок против часовой стрелки (рис. 12).

е) Когда манометр высокого давления на редукторе покажет давление газа в баллоне, то с помощью регулировочного винта редуктора начинают выпуск газа и устанавливают ток нужной скорости или нужное рабочее давление. Для этого осторожно ввертывают ослабленный ранее (пункт «г») регулировочный винт редуктора, поворачивая его направо и следя за счетчиком пузырьков, через который пропускают газ (см. ниже) или за показаниями манометра низкого давления.

Нельзя выпускать весь газ из баллона! Отбор газа прекращают, когда остаточное давление в баллоне составляет 1—1,5 атм.

По окончании работы вентиль плотно закрывают, поворачивая маховичок по часовой стрелке, то есть, вправо, дают снизиться давлению в манометре высокого давления редуктора и тогда

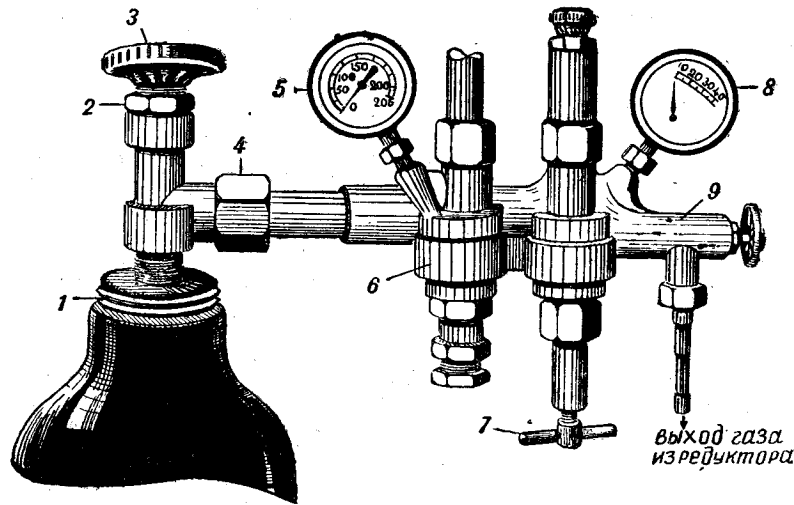


Рис. 10. Присоединение редуктора к баллону:

1—горловина баллона, 2—вентиль, 3—маховичок, 4—накидная гайка, 5—манометр высокого давления, 6—редуктор, 7—регулировочный винт, 8—манометр низкого давления, 9—запорный кран

Редукционные вентили для пользования газами из баллонов

В обычных условиях работы в лаборатории, когда не требуется высокого давления газа, последний выпускают из баллона при помощи редукционного вентиля (редуктора). В этом приборе, плотно навертываемом на боковой штуцер (отвод) баллона*, высокое давление газа понижается и давление выпускаемого газа автоматически поддерживается постоянным на определенном уровне (от 0 до 5 атм.). Редукционный вентиль (рис. 10) имеет два манометра: один манометр высокого давления (до 200—250 атм.), другой—низкого давления (до 5 атм.); первый служит для измерения давления газа в баллоне, второй—для измерения давления газа на выходе, то есть после редукционного вентиля.

Для всех газов, в том числе и для хлора, можно применять в качестве редукционных вентилях более простые «конические вентили» из стали или алюминиевой бронзы (рис. 11).

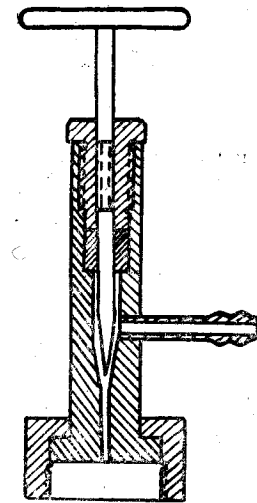


Рис. 11. Конический редукционный вентиль

* К баллону с ацетиленом редукционный вентиль присоединяется с помощью специального металлического хомута.

К баллону с ацетиленом редукционный вентиль присоединяется с помощью специального металлического хомута.

закрывают выход из редуктора, ослабляя регулировочный винт (поворачивая его налево).

После выпуска газа до остаточного давления в баллоне 1—1,5 атм. вентиль плотно закрывают, снимают редуктор, навертывают гайку-заглушку на боковой штуцер (отвод) вентиля, на-

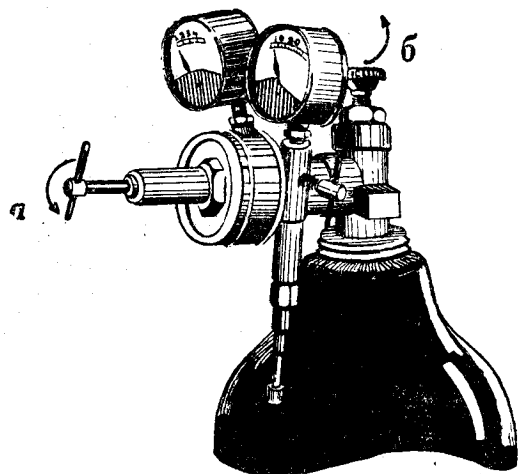


Рис. 12. Открывание вентиля баллона

вертывают на горловину баллона предохранительный колпак, и, сделав на баллоне мелом надпись «пустой», отправляют на завод-наполнитель.

Работа со сжатыми газами в лаборатории

При всех обычных работах с газами в лаборатории скорость тока газа контролируется пропусканием газа через счетчик пузырьков—небольшой сосудик, в котором газ пробулькивает через жидкость.

Счетчик пузырьков присоединяют к редуктору при помощи каучуковой трубки*.

При работе со всеми газами (за исключением аммиака) в счет-

* Через редуктор производится также промывка и наполнение газом приборов низкого давления—до 2,5 атм. Для этого пользуются длинным медным капилляром, который плотно присоединяют к штуцеру прибора и штуцеру редуктора при помощи накидных гаек; за наполнением прибора газом следят по манометру низкого давления.

При работе в автоклавах при высоких давлениях медным капилляром плотно соединяют непосредственно автоклав и баллон (то есть без редуктора), открывают затем вентиль баллона и за впуском газа до нужного начального давления следят по манометру высокого давления на автоклаве, регулируя выпуск газа коническим вентилям автоклава.

чик пузырьков наливают концентрированную серную кислоту; при работе с аммиаком—50%-ный раствор едкого кали.

Для одновременного измерения скорости тока газа и высушивания его применяют в качестве счетчика пузырьков промывную склянку и лучше всего склянку Тищенко (обычные промывалки с широкими притертыми пробками непригодны для этой цели). После окончания работы промывную склянку отъединяют от редуктора, во избежание засасывания серной кислоты в редуктор; при работе со склянкой Тищенко этого можно не делать.

Если требуется тщательное высушивание газа, то после промывной склянки с серной кислотой присоединяются 1—2 склянки Тищенко для сухого вещества (или U-образные трубки), наполненные кусочками пемзы (или стеклянной ватой), перемешанной с фосфорным ангидридом*.

Аммиак высушивают пропусканием через склянку Тищенко для сухого вещества или колонку, наполненную кусочками едкого кали или смесью едкого кали и окиси кальция.

Стеклянный лабораторный прибор, присоединяемый к баллону со сжатым газом, должен всегда иметь сообщение с атмосферой, так как в наглухо закрытом приборе давление быстро возрастает и прибор взорвется.

Если нужно только несколько повысить давление газа в приборе (на доли атмосферы), то между хорошо собранным прибором и редуктором помещают тройник: к свободному концу тройника присоединяют стеклянную трубку, которую опускают в измерительный сосуд с водой или ртутью. Излишнее давление газа в приборе будет устраняться выпуском газа в атмосферу через слой воды или ртути.

В таких случаях часто удобнее пользоваться газом из прибора Киппа или из газометра, наполненного газом из баллона.

Перед началом работы следует рассчитать потребное для реакции количество газа. Это предотвратит излишний расход газа и бесполезное пропускание его в реакционную смесь, в которой реакция уже закончилась.

Основные правила техники безопасности при работе с баллонами со сжатыми газами

При работах со сжатыми газами: водородом, кислородом, хлором, метаном, ацетиленом, аммиаком и др. — следует соблю-

* Помещать после серной кислоты поглотители с хлористым кальцием неправильно и бесполезно, так как концентрированная серная кислота является более эффективным осушителем, чем гранулированный хлористый кальций.

дать особую осторожность. Опасность работы обусловлена возможностью взрыва, пожара или отравления, что может повлечь за собой тяжелые несчастные случаи, увечья или даже человеческие жертвы.

При соблюдении всех мер предосторожности работа со сжатыми газами безопасна.

1. Устанавливайте баллоны в специальных стойках, исключая возможность падения баллона, или прикрепляйте баллоны к столам железными хомутами.

При падении баллон может взорваться, что может привести к человеческим жертвам.

2. Предохраняйте баллоны со сжатыми газами от нагревания, толчков, ударов, падения. Категорически запрещается ударять как по наполненным, так и по пустым баллонам молотком, гаечным ключом и т. п.

3. При перестановке баллонов в лаборатории перекачивайте их осторожно вручную в наклонном положении. При переносе баллонов в другое помещение пользуйтесь носилками или тележками.

Нельзя переносить баллоны на плечах, так как можно уронить баллон и вызвать взрыв его.

4. Устанавливайте баллоны возможно дальше от источников тепла (термостатов, электропечей, батарей парового отопления); предохраняйте баллоны от нагревания солнечными лучами.

5. Все баллоны с газами должны быть снабжены редукторами или коническими вентилями для понижения давления на выходе газа.

За исправным состоянием редукторов и конических вентиляей должно следить специальное лицо.

6. Вентиль баллона открывайте руками медленно и осторожно. Избегайте по возможности применения ключей и других приспособлений при открывании вентиля баллона.

7. При пользовании баллонами с кислородом тщательно следите за тем, чтобы трубопровод, вентиль, руки, одежда и другие соприкасающиеся с кислородом предметы были без малейших следов жира, масел и других горючих веществ во избежание самовоспламенения их и взрыва баллона.

8. Следите, чтобы не было просачивания газа в вентиле, горловине баллона, а также во всех газопроводах, соединительных трубках и пробках.

9. При обнаружении просачивания газа через сальник вентиля баллона следует быстро открыть вентиль на $1/2$ — $3/4$ оборота маховика и закрыть. Если такой продувкой просачивание газа устранить не удастся, то плотно закройте вентиль и сообщите о неисправности баллона специальному лицу, в ведении которого находится баллонное хозяйство.

10. **Запрещается самостоятельно исправлять вентиль.**

11. **Запрещается пользоваться редукторами с неисправными манометрами.**

12. **Запрещается подтягивать ключом резьбовые соединения на вентиле, редукторе и трубопроводах, находящихся под давлением газа, так как можно сорвать резьбу.**

13. По прекращении отбора газа из баллона плотно закройте вентиль баллона и ни в коем случае не оставляйте его открытым.

14. Приступая к работе со сжатыми газами, прежде чем пустить газ, надлежит:

а) убедиться по окраске баллона и надписи на нем, что в баллоне находится именно тот газ, с которым предстоит работать;

б) убедиться в прочности закрепления баллона в стойке или у стола;

в) проверить исправность редукционного вентиля;

г) просмотреть цельность и надежность трубопровода, по которому газ будет следовать в прибор;

д) если газ горюч и им наполняют газометр, устранить сначала все источники огня в лаборатории (потушить горелки, выключить электроплитки и т. д.) и пустить в ход тягу.

Соблюдение всех указанных мер обеспечит безопасность в работе со сжатыми и сжиженными газами.

IV. КАЛИБРИРОВАНИЕ ТЕРМОМЕТРОВ

Термометры с длинной шкалой, применяемые в учебных лабораториях, градуируются на заводах при полном погружении ртутного столбика в пар или жидкость. При обычных определениях температур кипения или плавления ртутный столбик термометра не бывает полностью окружен парами или полностью погружен в жидкость. Выступающая часть столбика ртути находится в более холодном воздухе лаборатории, она расширена меньше, чем основная масса (шарик) ртути, а вследствие этого термометр всегда показывает температуру ниже истинной. Ошибка эта незначительна при температурах, не превышающих 100° , но может достигать до 3 — 5° при 200° и 6 — 10° при 250° . Ошибка показаний термометра может быть исправлена прибавлением «поправки на выступающий столбик» термометра.

Поправка на выступающий столбик термометра (в градусах) вычисляется по формуле:

$$\Delta T = Kn(t_1 - t_2),$$

где K —коэффициент видимого расширения ртути в стекле; n —длина выступающего столбика ртути, отсчитанная по числу градусов, то есть длина столбика ртути, не нагреваемого до температуры нагрева шарика ртути;

t_1 — наблюдаемая температура;
 t_2 — средняя температура выступающего столбика, определяемая вспомогательным термометром, помещенным сбоку так, чтобы его шарик приходился посередине выступающего столбика (рис. 13).

Значение K для нормального стекла равно: 0,000158 от 0° до 150°; 0,000159 при 200°; 0,000161 при 250°; 0,000164 при 300°.

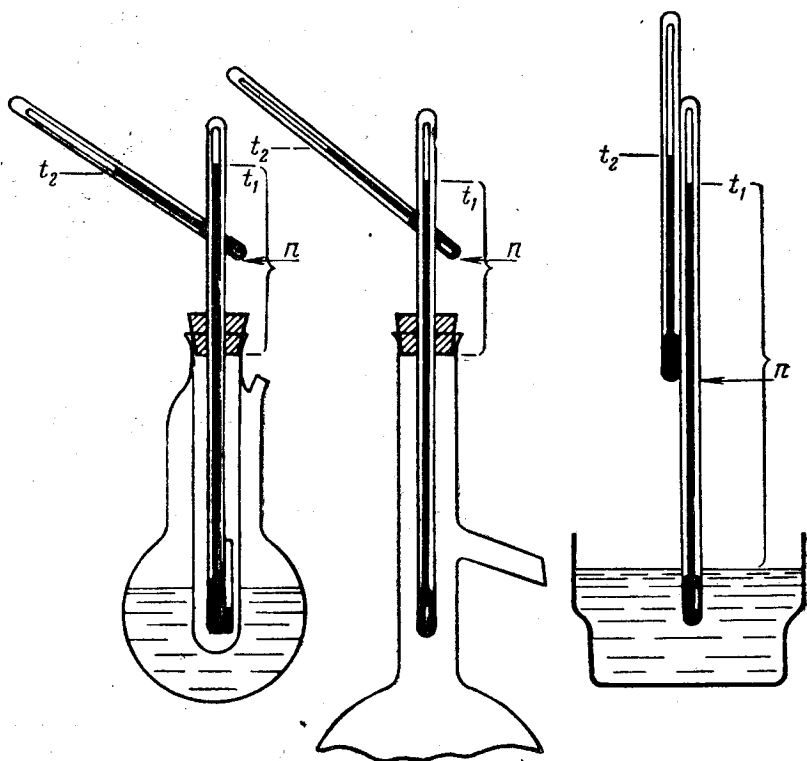


Рис. 13. Поправка на выступающий столбик термометра

Поскольку t_2 определяется приближенно, то указанную поправку на выступающий столбик термометра нельзя вводить при точных измерениях температур кипения или плавления вещества, но для всех обычных определений она является вполне удовлетворительной.

Обычные химические термометры с длинной шкалой дают также ошибку в показаниях из-за неправильной формы капилляра, а иногда из-за не вполне точной градуировки шкалы.

Поэтому следует проверить термометр при нескольких температурах по точке плавления чистых твердых веществ или температуре кипения чистых жидкостей.

Если термометр проверен таким путем, то поправку на выступающий столбик термометром делать не нужно. Кривую градуировки наносят на миллиметровую бумагу с указанием даты ее получения. Температуры в интервале $\sim 20^\circ$ откладываются на абсциссе, а поправки, которые следует прибавить

Таблица 2

Вещества—эталон для калибрования термометров по точке плавления

Название соединений	$t_{\text{пл.}}^\circ\text{C}$
Вода—лед	0,0°
α -Нафтиламин	50
Дифениламин	53,0
Этиловый эфир <i>n</i> -нитробензойной кислоты	56
Бензойнофениловый эфир	69
Фенилуксусная кислота	76,5
8-оксихинолин	76
<i>m</i> -Динитробензол	89,5
Бензил	95
α -Нафтол	96
Пирокатехин	105
Резорцин	110,7
Бензойная кислота	122
β -Нафтол	123
Бензидин	127
Мочевина	132,7
Фенилмочевина (моно)	147
Адипиновая кислота	152
Салициловая кислота	159
Гидрохинон	170,3
<i>n</i> -Толилмочевина (моно)	181
Янтарная кислота	185
3,5-динитробензойная кислота	205
<i>n</i> -Нитробензойная кислота	240
<i>n</i> -Хлорбензойная кислота	242
<i>симм</i> -Дифенилмочевина	242
<i>симм</i> -Ди- <i>n</i> -толилмочевина	268
<i>симм</i> -Ди- α -нафтилмочевина	298
Диацетил- <i>n</i> -фенилендиамин	303
Флуоресцеин	330

или вычсть,—на ординате. Точки, полученные таким путем, соединяют плавной кривой. Тогда поправку к термометру при любой температуре находят непосредственно на кривой.

Поправка на выступающий столбик термометра не нужна при работе с укороченными термометрами (иногда их называют термометрами Аншютца), а также и в тех случаях, когда весь ртутный столбик погружен в жидкость или пар.

Термометры, предназначенные к употреблению при перегонке, градуируют обычно при погружении на 75—80 мм, тогда как термометры, служащие для определения температуры плавления, градуируют при погружении на 25—30 мм.

В табл. 2 и 3 приводится список веществ, пригодных в качестве эталонов для калибрования термометров по точкам

Таблица 3

Вещества—эталон для калибрования термометров по точкам кипения.

Название соединений	Т. кип. °С при 760 мм	dt/10 мм* °С
Сероуглерод	46,3	0,42
Ацетон	56,4	0,39
Бензол	80,2	0,43
Вода	100,0	0,37
Толуол	110,6	0,42
Дибромэтилен	131,7	0,48
Хлорбензол	132,0	0,49
Бромбензол	156,2	0,53
Анилин	184,4	0,51
Нитробензол	210,9	0,48
Нафталин	217,9	0,58
Хинолин	238,0	0,59
Дифенил	255,5	0,6
Бензофенон	305,9	0,6

*dt/10 мм—изменение точки кипения на каждые 10 мм давления ртутного столба при 760±20 мм.

плавления или кипения. Из группы веществ, объединенных скобкой, выбирается какое-нибудь одно вещество. Следует особо подчеркнуть, что для калибрования термометров можно пользоваться лишь веществами высокой степени чистоты.

Показания термометра, с которым работают в общем практике органической химии, обязательно проверяются в двух точках: при температуре кипения воды и при температуре таяния льда.

Пары кипящей воды при 760 мм имеют температуру 100°;

при изменении атмосферного давления температура кипения изменяется. Поэтому, прежде чем начать проверку термометра, отсчитывают по барометру атмосферное давление, находят по таблицам температуру кипения воды при данном давлении и записывают эти данные в лабораторном журнале. После этого приступают к проверке термометра, которую проводят, как описано ниже.

А. В колбу Вюрца на 100 мл с высоко припаянной отводной трубкой наливают воду (до 1/3 объема), помещают несколько маленьких кусочков пористой глиняной тарелочки (кипятильники) и правильно укрепляют термометр в шейке колбы при помощи корковой пробки (рис. 14): верхний край шарика ртути термометра должен находиться не менее чем на 0,5 см ниже нижнего края отверстия отводной трубки колбы; шарик ртути термометра не должен касаться стенок колбы.

После того как вода закипит, пар начнет выходить через отводную трубку и ртутная нить термометра установится на определенном уровне, делают отсчет и записывают показание термометра в журнале.

Разность между показанием термометра и температурой кипения воды, найденной из таблиц, является поправкой термометра при температурах, близких к 100°.

Аналогичным образом, соединив колбу с нисходящим холодильником, определяют поправки термометра при других температурах, перегоняя чистые вещества с известными температурами кипения (см. табл. 3).

Б. Нулевую точку термометра проверяют, поместив термометр в тающий лед. Для этого мелко истолченный и промытый чистый лед (из дистиллированной воды) помещают в довольно большую воронку (диаметром 100—120 мм) для фильтрования, вставляют в него термометр так, чтобы был виден ноль, и делают отсчет, когда из носика воронки начнет равномерно капать вода и установится постоянная температура (рис. 15). Разность между показанием термометра и 0° представляет собой поправку термометра при температурах, близких к 0°.

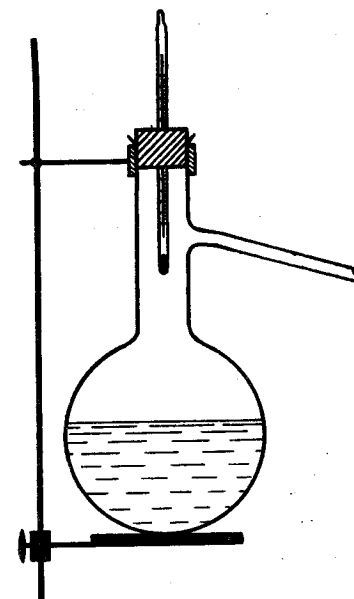


Рис. 14. Определение показания термометра при температуре кипения воды

Наиболее удобным и точным способом калибрования термометров является сравнение с укороченным термометром, проверенным Палатой мер и весов. Для точных определений в исследовательской работе рекомендуется иметь два набора укороченных термометров, один из которых должен быть проверен Палатой мер и весов; тогда с ним сверяют непроверенный набор и пользуются последним при всех обычных работах. Набором термометров, проверенных Палатой мер и весов, следует пользоваться не чаще одного раза в год.

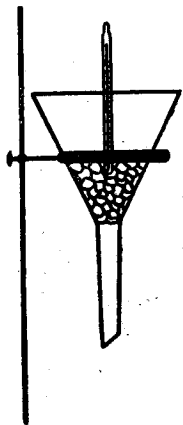


Рис. 15. Определение нулевой точки термометра

V. ВЫСУШИВАНИЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЛИ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Высушивание жидких органических соединений или растворов их в органических растворителях производится обычно твердыми неорганическими осушителями. Выбор осушителя определяется рядом условий, причем хороший осушитель должен удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) осушитель не должен химически взаимодействовать с высушиваемым органическим соединением;
- 2) осушитель не должен катализировать самоокисление, полимеризации и конденсации высушиваемых органических соединений;
- 3) осушитель не должен заметно растворяться в органической жидкости;
- 4) осушитель должен высушивать быстро и эффективно;
- 5) осушитель должен быть доступным веществом.

Относительная эффективность осушителей зависит от давления паров системы вода—осушитель.

При высушивании жидких органических соединений или растворов их в органических растворителях всегда следует брать небольшое количество осушителя, чтобы избежать потерь от адсорбции вещества осушителем. Лучше всего встряхивать жидкость с осушителем до тех пор, пока не прекратится его действие. Если количество воды, удаляемой из жидкости, велико, и вследствие этого выделяется небольшой слой водного раствора осушителя (например, с хлористым кальцием, едким натром, или другими осушителями), то следует этот водный раствор отделить, а жидкость обрабатывать дальше новой порцией осушителя при встряхивании. Даже в том случае, когда после такой обработки осушителем жидкость будет казаться сухой, сле-

дует отфильтровать ее и оставить на ночь с новой порцией осушителя.

Перед перегонкой высушенную жидкость обычно отфильтровывают от осушителя через складчатый фильтр. Это особенно необходимо в тех случаях, когда применялись осушители, действие которых основано на способности к образованию гидратов (безводные серноокислый натрий, серноокислый магний, хлористый кальций); при повышенных температурах давление пара над солью становится заметным, и если соль не была отфильтрована, то большая часть воды, если не вся вода, может снова оказаться в полученном при перегонке дистиллате.

Некоторые осушители (металлический натрий, окись кальция, окись бария, пятиокись фосфора) при взаимодействии с водой дают в качестве продуктов реакции вполне устойчивые гидраты, а потому фильтрование высушенной ими жидкости не является обязательным.

Ниже приводится описание обычно употребляемых осушителей с указанием их осушительной способности и случаев их применения.

Безводный хлористый кальций (CaCl_2), благодаря своей доступности, дешевизне, простоте приготовления и высокой осушительной способности, широко применяется в качестве осушителя. Он очень хорошо адсорбирует воду, так как при температурах, не превышающих 30° , образует $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако хлористый кальций не относится к числу быстродействующих осушителей и для высушивания им требуется продолжительное время. Медленность действия обуславливается тем, что поверхность твердого хлористого кальция покрывается тонким слоем его раствора в извлекаемой воде; при стоянии вода поглощается с образованием твердого низшего гидрата, который в свою очередь также является осушителем.

В процессе приготовления безводного хлористого кальция (выпаривание насыщенного раствора и последующее прокаливание*) обычно, хотя и в незначительной степени, происходит гидролиз соли. Вследствие этого осушитель всегда может содержать небольшое количество гидрата окиси кальция или основной соли кальция. Поэтому нельзя применять хлористый кальций для высушивания кислот или кислых жидкостей.

Хлористый кальций образует соединения со спиртами, фенолами, аминами, аминокислотами, амидами и нитрилами кислот, кетонами, некоторыми альдегидами и сложными эфирами, а потому его нельзя употреблять для высушивания таких веществ.

* Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, М.—Л., 1947, стр. 221.

Безводный сернокислый магний ($MgSO_4$) является очень хорошим нейтральным осушителем. Высушивает быстро, химически инертен, а потому может применяться для высушивания наибольшего числа соединений, включая и те, для которых хлористый кальций не применим.

Гранулированный безводный сернокислый магний получают осторожным нагреванием $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ сначала при $150-175^\circ$ в муфельной или какой-либо другой печи до тех пор, пока не будет удалена большая часть гидратной воды, а затем при красном калении.

Можно получить безводный сернокислый магний и более быстро, но с меньшей осушительной способностью, нагревая в чашке на голом пламени горелки тонкий слой кристаллической соли. Вещество при этом частично плавится и обильно выделяет пары воды.

Твердый остаток (кусочки и порошок) растирают в ступке в порошок и хранят в плотно закрытой банке. Если при прокаливании размешивать кристаллическую соль стеклянной палочкой, то сразу получают только сухой порошок.

Безводный сернокислый натрий (Na_2SO_4)—нейтральный, дешевый осушитель, обладающий высокой способностью к адсорбции воды: при температуре ниже $32,4^\circ$ он образует гидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Его можно употреблять почти во всех случаях, но высушивает он медленно и не до конца. Безводный сернокислый натрий следует применять для предварительного удаления больших количеств воды. Он не пригоден как осушитель для таких растворителей как бензол и толуол, растворимость которых в воде мала; в этих случаях лучше применять безводную сернокислую медь. Безводный сернокислый натрий нельзя применять как осушитель при температурах выше $32,4^\circ$ —температуры разложения декагидрата ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

Безводный углекислый калий (K_2CO_3) обладает умеренным осушающим действием, он образует дигидрат $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$. Применяется для высушивания кетонов, нитрилов, сложных эфиров некоторых кислот. Иногда, например, при высушивании аминов им заменяют едкое кали и едкий натр, если хотят избежать действия сильной щелочи. Углекислый калий нельзя употреблять для высушивания кислот, фенолов и других кислых соединений.

Безводный углекислый калий часто применяется для высаливания растворенных в воде спиртов, гликолей, кетонов, простых эфиров и аминов.

Во многих случаях безводный углекислый калий можно заменять безводным сернокислым магнием.

Едкий натр ($NaOH$) и **едкое кали** (KOH) применяются главным образом для высушивания аминов (для этой цели можно

также применять окись кальция, окись бария и натронную известь). Иногда лучше применять едкое кали, чем едкий натр. Большую часть воды можно сначала удалить встряхиванием с концентрированным раствором едкого кали. Едкий натр и едкое кали реагируют в присутствии воды со многими органическими соединениями (кислотами, фенолами, сложными эфирами, амидами) и растворяются в некоторых органических жидкостях, а потому находят лишь весьма ограниченное применение в качестве осушителей.

Окись кальция (CaO) применяется обычно для высушивания спиртов, обладающих низким молекулярным весом. Действие окиси кальция может быть усилено предварительным нагреванием окиси до $700-900^\circ$. Окись кальция и образующийся гидрат окиси кальция не растворимы в высушиваемой жидкости, устойчивы к нагреванию и практически не летучи, а потому нет надобности отделять осушитель перед перегонкой. Окись кальция (из-за ее сильной щелочности) нельзя применять для высушивания кислых соединений и сложных эфиров; последние предпочтительнее бы омыление. Спирты, высушенные перегонкой над натронной известью или окисью кальция, все же не вполне сухи; последние следы влаги из них можно удалить перегонкой над металлическим кальцием, амальгамой магния или алюминия, или обработкой небольшим количеством натрия и высококипящим сложным эфиром (см. стр. 48—52).

Окись бария (BaO) применяют в тех же случаях, что и окись кальция.

Окись бария препарат более дорогой, чем окись кальция. **Сильный яд!**

Окись алюминия (Al_2O_3), приготовленная из гидрата окиси алюминия, может адсорбировать воду в количестве до 15—20% от своего веса. Активность использованной окиси алюминия может быть восстановлена нагреванием при 175° в течение 7—8 часов и заметно не снижается при повторном употреблении. Применяется как осушитель в эксикаторах.

Пятиокись фосфора (P_2O_5)—исключительно эффективный и быстродействующий осушитель. Однако пятиокись фосфора дорогой препарат и к тому же неудобный в обращении; при употреблении ее поверхность быстро покрывается густым сиропом. Поэтому необходимо предварительно высушивать жидкость безводным сернокислым магнием или другим подобным осушителем. Пятиокись фосфора следует употреблять только в тех случаях, когда требуется исключительное высушивание. Ее применяют, например, для высушивания углеводов, простых эфиров, алкил- и арилгалогенидов и нитрилов, но нельзя использовать для осушки спиртов, кислот, аминов и кетонов. Пятиокись фосфора применяется иногда также как осушитель в эксикаторах.

Рекомендуемые осушители для различных классов органических соединений

Классы органических соединений	Рекомендуемые осушители
Парафиновые, циклопарафиновые, этиленовые и ароматические углеводороды; простые эфиры	Безводный хлористый кальций; безводный сернокислый натрий или магний; металлический натрий; пятиокись фосфора
Галоидопроизводные алифатического и ароматического ряда	Безводный хлористый кальций; безводный сернокислый натрий или магний; пятиокись фосфора
Спирты	Безводный углекислый калий; безводный сернокислый натрий или магний; окись кальция, сернокислая медь
Альдегиды	Безводный сернокислый натрий или магний
Кетоны	Безводный сернокислый натрий или магний
Органические основания (амины)	Твердые едкое кали и едкий натр; окись кальция (окись бария), безводный углекислый калий
Органические кислоты	Безводный сернокислый натрий или магний

Металлический натрий (Na) применяется для высушивания парафиновых, циклопарафиновых, этиленовых и ароматических углеводородов, а также простых эфиров. Предварительно большую часть воды из жидкости или раствора удаляют безводным хлористым кальцием или сернокислым магнием. Применение натрия наиболее эффективно в виде тонкой проволоки, которую выдавливают прямо в жидкость при помощи специального пресса; таким путем создается большая поверхность для соприкосновения с жидкостью. Нельзя применять натрий для высушивания таких соединений, с которыми он реагирует, которым может быть вредна образующаяся щелочь или когда высушиваемое соединение может восстанавливаться водородом, выделяющимся при обезвоживании. Следовательно, нельзя применять натрий для высушивания спиртов, кислот, сложных эфиров, органических галогенидов, альдегидов, кетонов и некоторых аминов.

При работе с натрием следует соблюдать особую осторожность (см. стр. 7—9).

Концентрированная серная кислота (H₂SO₄) применяется, например, для высушивания брома, с которым она не смешивается. Для высушивания брома, бромистого этила и некоторых других галогеналкилов, встряхивают их в делительной воронке с небольшими количествами концентрированной кислоты до тех пор, пока не прекратится ее действие.

Концентрированная серная кислота широко используется в качестве осушителя в эксикаторах.

Гигроскопическая вата—отличный осушитель для так называемых «хлоркальциевых трубок», то есть осушительных трубок, которыми закрывают капельные воронки, обратные холодильники и т. п., чтобы предохранить их от влаги воздуха.

Гигроскопическая вата более удобна для этой цели, чем хлористый кальций. Перед употреблением вату следует высушить в сушильном шкафу при 100°.

В табл. 4 указывается, какие осушители следует применять для высушивания органических соединений различных классов.

Высушивание при перегонке. В большинстве случаев перегонка влажных, невысушенных органических препаратов, является очень грубой ошибкой. Однако иногда высушивание растворителей или жидкостей, практически нерастворимых в воде, осуществляется в самом процессе перегонки. Это происходит в результате образования двойных и тройных смесей с минимумом температуры кипения. Так, если перегоняют влажный бензол, то первая фракция состоит из смеси бензола и воды (константно-кипящая смесь с т. кип. 69,25° содержит 9% воды); после удаления всей воды перегоняется сухой бензол. Ряд других растворителей—четырёххлористый углерод, толуол, ксилол, гексан,

гептан, петролейный эфир и дихлорэтан—также могут быть высушены подобным образом. При таком способе высушивания собирают сухой растворитель в приемник лишь после того, как будет отогнано примерно 10% всего количества растворителя, так как необходимо так же удалить и всю влагу, адсорбированную стенками колбы и холодильника.

Если перегонять влажный анилин (т. кип. анилина 184,4°) или влажный нитробензол (т. кип. нитробензола 210,9°), то влага быстро удаляется с первой порцией дистиллата и затем перегоняется сухая жидкость.

Иногда сырые препараты, обладающие плохой растворимостью в воде, высушиваются прибавлением не смешивающегося с водой растворителя, обычно бензола, с последующей перегонкой смеси. Так, при перегонке смеси *n*-валериановой кислоты (3,3 г *n*-валериановой кислоты растворяются в 100 г воды при 16°), воды и бензола сначала переходит смесь бензола с водой (т. кип. 69,3°), затем сухой бензол (т. кип. 80,2°) и, наконец, сухая *n*-валериановая кислота (т. кип. 186°). Этот способ может применяться для высушивания продажных *n*-валериановой, *n*-капроновой, изокапроновой, каприловой и других кислот. С этой целью прибавляют бензол в количестве около 40% по весу и перегонку ведут до тех пор, пока температура отходящих паров не достигнет 100°.

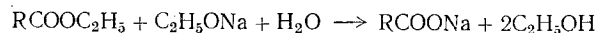
Другим примером использования двойных смесей для удаления воды может служить обезвоживание кристаллической щавелевой кислоты перегонкой с CCl_4 или получение пинакона из пинаконгидрата.

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° (25 г).

Чистый пинакон плавится при 43°, но под действием влаги воздуха температура плавления его постепенно понижается до 23—30°, а затем поднимается до 45—46°, 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°), затем переходит двойная смесь спирт—бензол (т. кип. 68,24°); 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.

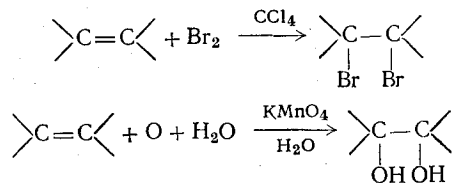
Петролейный эфир, бензин, лигроин. Реактивная промышленность выпускает в продажу следующие препараты петролейного эфира, бензина и лигроина: петролейный эфир: а) т. кип. 30—50° ($d=0,640$), б) т. кип. 40—60° ($d=0,666$), в) т. кип. 45—70° ($d=0,685$); бензин с т. кип. 70—90°; лигроин с т. кип. 90—110°. 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 насквозь 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 концентрированной 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 полотенце.

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 растворителях.

Однако, как правило, после удаления непредельных 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 предохранения от влаги воздуха.

Перегонку петролейного эфира производят на водяной электрической бане.

Если требуется особенно сухой растворитель, то оставляют его стоять с проволокой 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.**

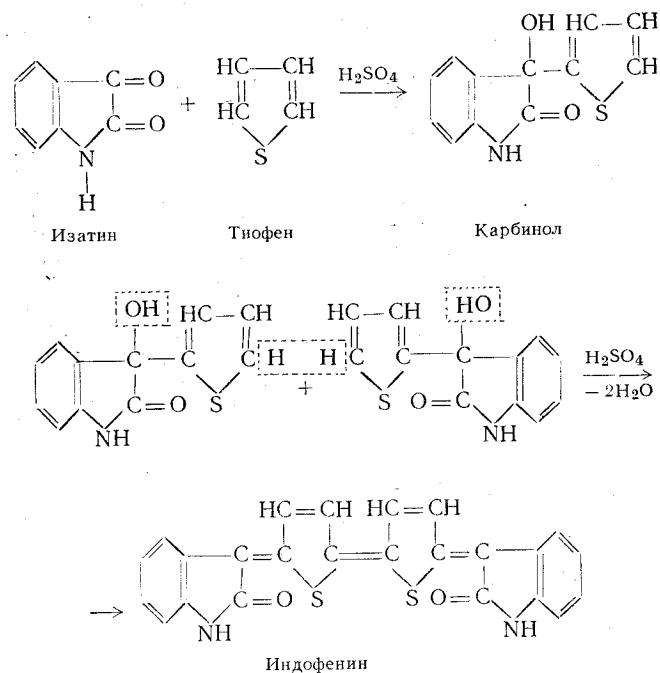
Физиологическое действие. В большой концентрации пары петролейного эфира, бензина, лигроина действуют одурманивающим образом и оказывают вредное для здоровья действие. При легком отравлении—свежий воздух, при сильном—искусственное дыхание и свежий воздух.

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

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.

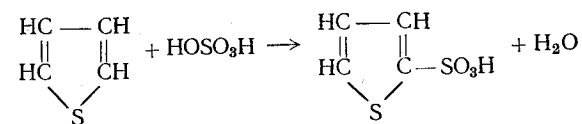
Продажный технический бензол содержит около 0,05% тиофена (C_4H_4S —т. кип. 84°), который нельзя отделить от бензола ни фракционированной перегонкой, ни фракционированной кристаллизацией (бензол: т. пл. $5,5^\circ$; тиофен: т. пл. 30°).

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:



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

а) Сульфирование тиофена



Для сульфирования бензола применяют обычно олеум, содержащий 8—20% серного ангидрида, тиофен же сульфруется 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 кислотный слой не будет оставаться бесцветным или слабо желтым, а проба на тиофен не станет отрицательной.

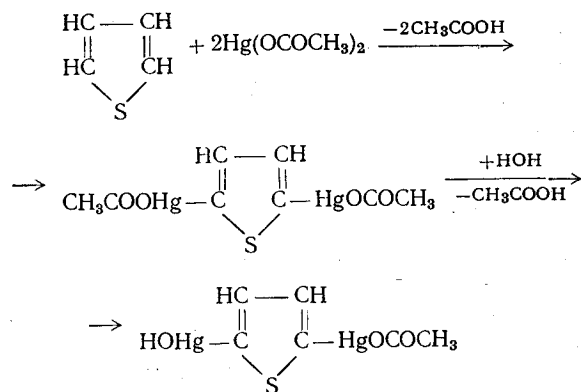
Встряхивание производят в склянке с притертой пробкой (см. стр. 42) или в делительной воронке. Встряхивание можно заменить энергичным размешиванием механической мешалкой. После встряхивания или размешивания с каждой новой порцией кислоты смеси дают отстояться, после чего отделяют нижний кислотный слой.

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 фильтрования (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. $80—81^\circ$. 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 препарат выдавливают 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

2-оксимеркур-5-ацетоксимеркуртиофен— $C_4H_2S(HgOCOCH_3)(HgOH)$:



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), отделяют от воды, высушивают безводным хлористым кальцием и перегоняют, как указано при описании очистки серной кислоты.

Примечание. 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 притертой 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 отравлениях 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 проволокой 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_5H_4S , 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 сульфурится 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 потребуется. 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° .

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° . 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. Рекомендуется 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 закрывающуюся банку.

Продажную окись кальция рекомендуется 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.

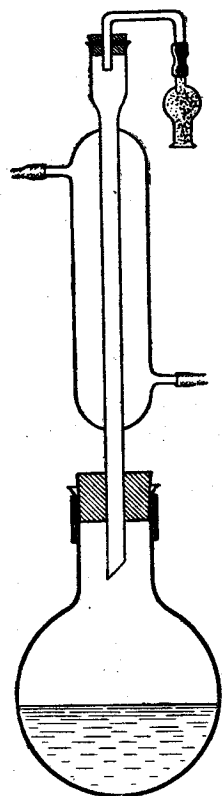


Рис. 16. Прибор для абсолютирования спирта

2 литра этилового спирта—ректификата и вносят 500 г свежепрокаленной 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, какая применяется при отгонке аммиака (чтобы при

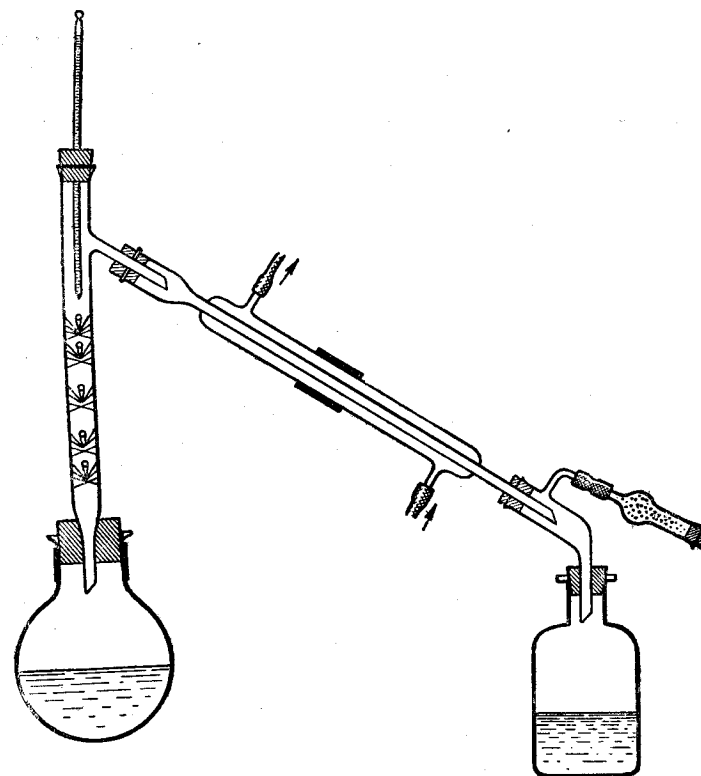


Рис. 17. Прибор для перегонки сухих растворителей

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.

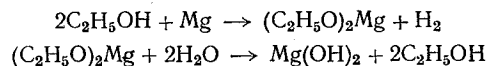
Содержание воды в полученном «абсолютном» спирте устанавливают путем определения его удельного веса и нахождения соответствующего ему состава по данным таблицы «Справочника химика».

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 натрием 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

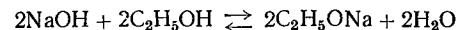
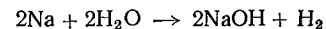


В круглодонную колбу на 2 литра, снабженную хорошо действующим обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г стружки магния, 0,5 г иода и приливают 70—75 мл абсолютного этилового спирта, то есть содержащего более 99% этанола. Смесь нагревают до тех пор, пока окраска иода не исчезнет: если, однако, водород выделяется не сильно, то прибавляют еще 0,5 г иода 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 соблюдались 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—обратимому процессу, в котором устанавливается равновесие между едким натром и спиртом, с одной

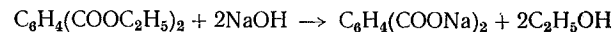
стороны, и продуктами их взаимодействия—этилатом натрия и водой, с другой:



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).

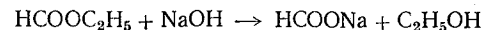
В колбу помещают один литр абсолютного спирта, то есть 99,5%-ного, и вносят 7 г чистого сухого натрия (в одном—трех кусках). После того как натрий прореагирует, приливают 30 г диэтилфталата и равномерно кипятят реакционную смесь в течение двух часов. Затем выпускают воду из муфты обратного холодильника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

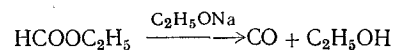
в) Действие натрия с последующей обработкой этиловым эфиром муравьиной кислоты

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 этилформиата, 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, изоамилового, гексилового) с успехом применимы приведенные выше два метода: действие натрия с последующей обработкой соответствующим эфиром муравьиной или фталевой кислоты, 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).

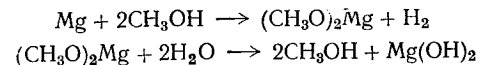
Обработку окисью кальция для удаления воды, вызывающую большие потери, следует применять только в том случае, если содержание воды превышает 3—4%. На 1 литр метанола вводят не менее 250 г окиси кальция и обработку ведут, как описано, при этиловом спирте. При таком методе обезвоживания, при условии, что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



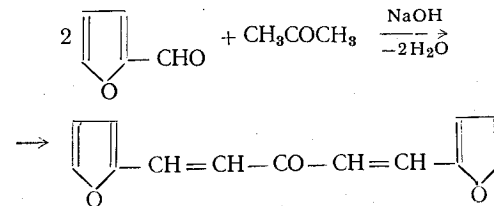
В круглодонную колбу на 1,5—2 литра, снабженную обратным хорошо действующим холодильником с хлоркальциевой трубкой, наполненной кусочками хлористого кальция или гигроскопической ватой, помещают 5 г чистого сухого магния в стружках, 0,5 г иода и вливают через обратный холодильник 60—75 мл метилового спирта. 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.

Фурфурол, 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.

Физиологическое действие 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 тяжелое 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 тяжелыми 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 объему, 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 оксиэтила $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{O}-\text{OH}$, 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 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ и, возможно, перекись этилидена $\left(\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}\right)$, 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.

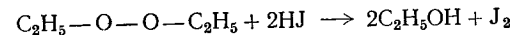
Следует подчеркнуть, что все простые эфиры могут образовывать перекиси, особенно легко дает их диизопропиловый эфир.

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 полученной с его помощью вытяжки, то и в этом случае в конце отгонки эфира, когда перекиси концентрируются в остатке, может произойти сильный взрыв.

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

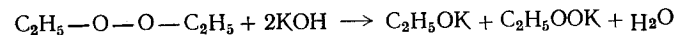
Поэтому прежде чем начать работу с эфиром надо провести испытание на присутствие перекисей и если они присутствуют, то удалить их.

Присутствие перекисей можно обнаружить по выделению иода из подкисленного раствора иодистого калия. Пробу эфира (2—3 мл) встряхивают в пробирке с равным объемом 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:



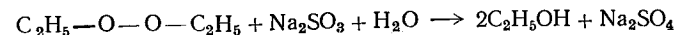
Удаление перекисей из эфира можно произвести действием едких щелочей или действием восстановителей—сульфита натрия или соли закиси железа.

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 абсолютирование описано ниже.

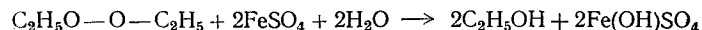
б) Восстановление сульфитом натрия



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 сернокислой 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 материальную 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 перегонка.

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 темное 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 дистиллат 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 летуч 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-

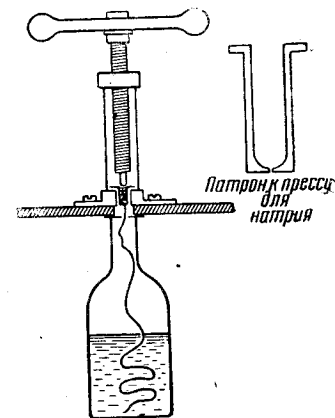


Рис. 18. Пресс для натрия

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

Вставив в гнездо пресса чистый и сухой патрон, помещают в него кусочки чистого и сухого натрия. Наполнив больше половины патрона вдвигают 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.

Выдавлив 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.

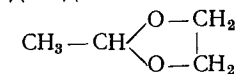
Ди-н.-бутиловый эфир. Технический ди-н.-бутиловый эфир почти не содержит перекисей, если только он не хранился в течение длительного времени. Тем не менее следует обязательно производить испытание на присутствие перекисей и если они имеются, то удалять их, как описано для диэтилового эфира. После очистки 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

этиленацетата ацетальдегида



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 этиленацетата ацетальдегида разбавленной соляной кислотой и перегонке.

В круглодонную колбу на 1,5—2 литра, снабженную обратным холодильником и газоприводной 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 выделившийся 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%.

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°. Эту фракцию помещают в колбу, снабженную хорошо действующим обратным холодильником, добавляют 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 обесцвечивания 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 магниорганическими 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°, 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-

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 смесью льда и соли (—8—10°), 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° (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°. Пары уксусной кислоты образуют с воздухом взрывоопасные смеси: нижний предел взрываемости 4% по объему.

Чистая безводная уксусная кислота кипит при 118,5° (760 мм) и плавится при 16,6°.

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 смывать 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°. 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-

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 $77,15^{\circ}$ (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 $210,9^{\circ}$ (760 мм).

Применяется он как растворитель для перекристаллизации соединений, не растворяющихся заметно в обычных растворителях. Полученные кристаллы необходимо хорошо отжимать и тщательно промывать каким-нибудь 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. $92,6^{\circ}$.

Чистый пиридин кипит при $115,5^{\circ}$ (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. $113-117^{\circ}$, 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 воспаление (дерматиты) с сильным жжением.

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

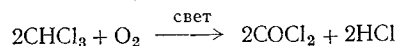
Примесь спирта удаляют, встряхивая хлороформ на механической качалке с половинными объемами воды, сменяемыми пять-шесть раз. Отделив хлороформ от воды, встряхивают его затем повторно с концентрированной серной кислотой (5% по

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.

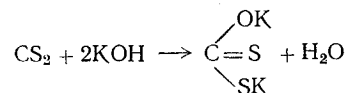
Нельзя сушить хлороформ натрием—происходит взрыв.

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 отравление 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 огнетушители, содержащие этот растворитель.

Четыреххлористый углерод не воспламеняется. При соприкосновении с пламенем или нагретыми 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° . 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.

ГЛАВА II

ПЕРЕГОНКА. ПРИНЦИПЫ ПЕРЕГОНКИ

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

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

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

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

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

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

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

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

Температурой кипения жидкости называется температура, при которой давление пара жидкости в каждой точке над ее поверхностью равно внешнему давлению.

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

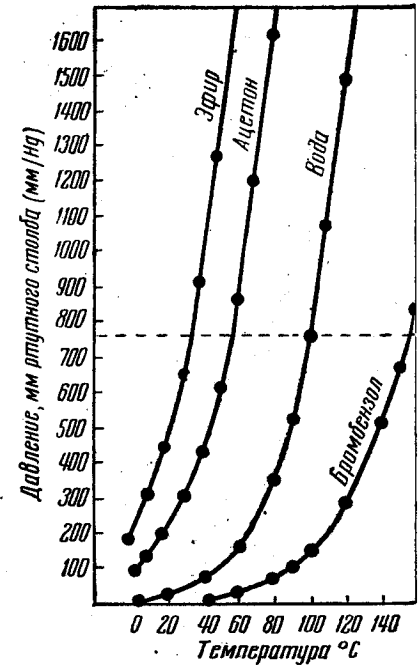


Рис. 19. Кривые зависимости давления пара от температуры

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

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

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

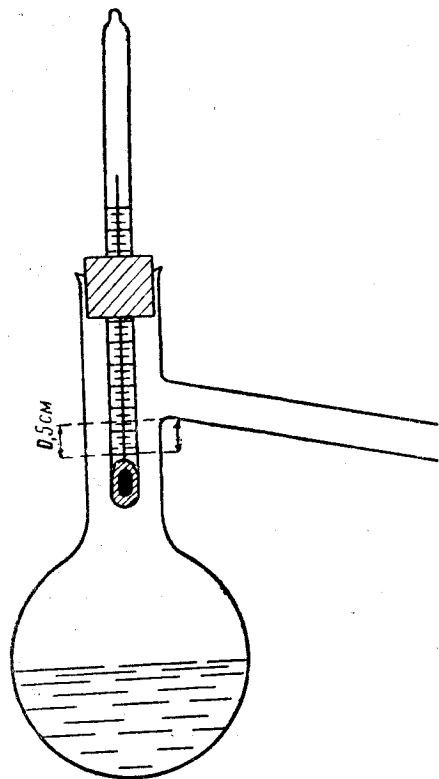


Рис. 20. Правильная установка термометра в перегонной колбе

Перегонка чистого (индивидуального) вещества характеризуется тем, что во все время перегонки показания термометра остаются постоянными (вода—т. кип. 100°; этиловый спирт—т. кип. 78,3°; бензол—т. кип. 80,2°; анилин—т. кип. 184,4°).

Следует подчеркнуть, что малоопытному работнику свойственно стремление к концу перегонки (когда в перегонной колбе остается мало вещества) усилить нагревание, тогда как, наоборот, следует даже несколько ослабить нагревание, чтобы избежать накаливания стенок колбы и перегрева паров. Приме-

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

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

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

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

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

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

и при дальнейшей отгонке растворителя выделяет твердую соль.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ПЕРЕГОНКА СМЕСИ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ. ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

а состав пара выражается отношением:

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

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

Тогда:

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

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

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

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

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

Таблица 5

Примеры веществ, перегоняемых с паром

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

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

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

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

Давление паров смеси воды и бромбензола

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

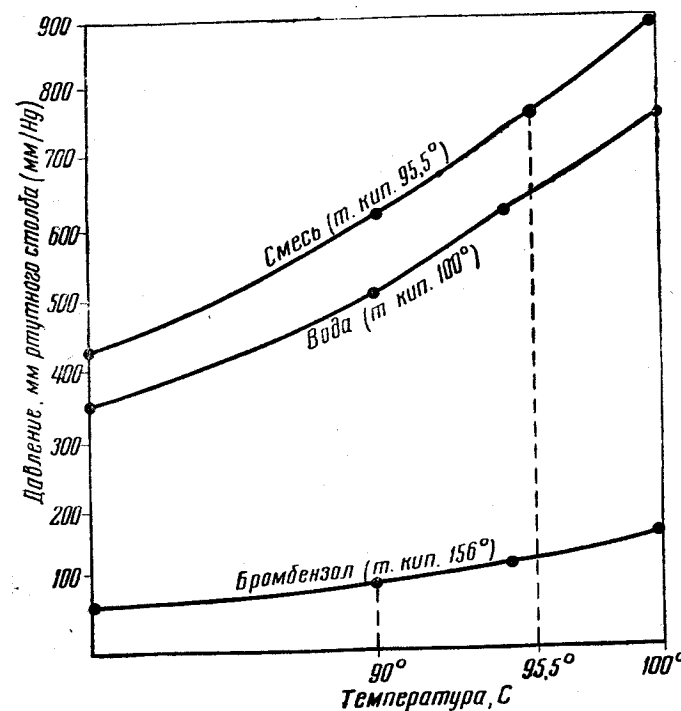


Рис. 21. Давление пара смеси бромбензола и воды

эти значения в уравнение (3) находим:

$$\frac{\omega_A}{\omega_B} = \frac{646 \times 18}{120 \times 157} = \frac{6,2}{10}$$

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

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

Таблица 7

Давление паров смеси анилин—вода

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

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

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

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

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

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

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

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

Перегонка смесей жидкостей, смешивающихся во всех отношениях

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

выражения:

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

Тогда общее давление пара над смесью равно

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

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

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

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

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

Из уравнения (9) следует:

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

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

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

Общее давление пара над смесью будет равно:

$$P = p_A + p_B = 90 \text{ мм/мм}$$

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

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

а молярная доля вещества Б составляет:

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

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

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

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

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

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

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

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

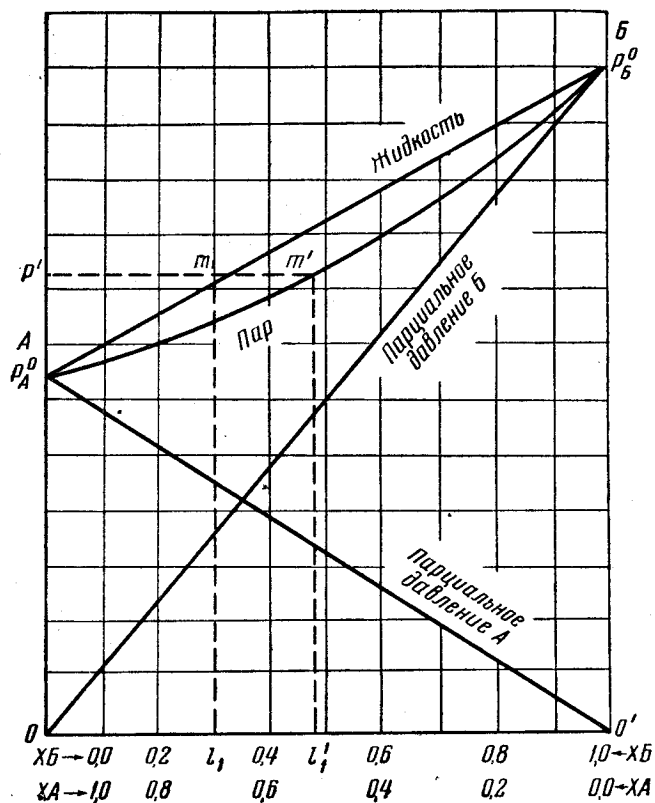


Рис. 22. Кривая «состав—давление пара» для смеси веществ А и В

На рис. 22 точка А отвечает давлению пара чистого компонента А; точка Б отвечает давлению пара чистого компонента В.

По уравнениям (6) кривые парциальных давлений паров компонентов в смеси являются прямыми линиями: линия АО' показывает изменение парциального давления паров первой жидкости в смесях в зависимости от их состава; линия БО' показывает аналогичные изменения для второй из жидкостей.

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

Тогда жидкость состава l_1 , давление пара которой p_1 , обозначенное точкой t , находится в равновесии с паром состава l_1' . Так как рассматриваемая смесь представляет собой идеальный раствор двух жидкостей, то давления паров аддитивны и кривая «давление пара жидкости—состав» А т Б в этом случае представляется прямой линией. Состав пара, находящегося в равновесии с различными смесями, дается кривой А т' Б, лежащей ниже линии «давление пара жидкости—состав». Рис. 22 ясно показывает, что пар, находящийся в равновесии с идеальным раствором, богаче более летучим (то есть более низкокипящим) компонентом, чем сам раствор; отсюда следует, что компоненты такой смеси можно разделить дробной перегонкой.

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

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

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

Парциальные давления паров бензола и толуола вычисляются по уравнению 6:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

По уравнению 10 находим:

$$\frac{x_6^n}{x_T^n} = \frac{0,512 \cdot 554,2}{0,488 \cdot 204,2} = 2,85,$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

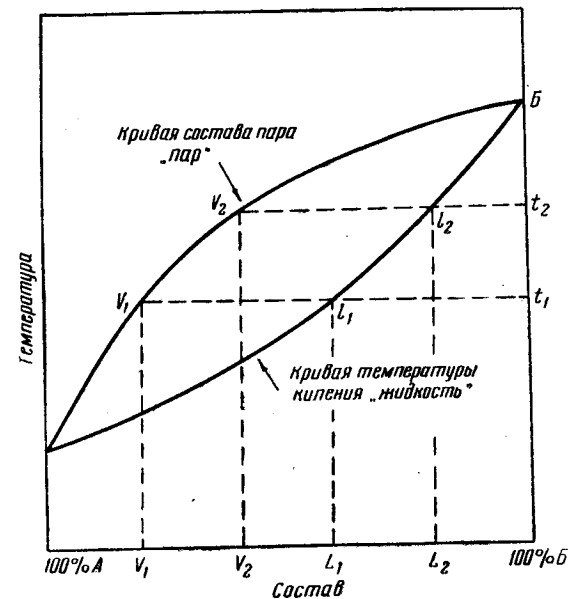


Рис. 23. Кривая «Температура кипения—состав»

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

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

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

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

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

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

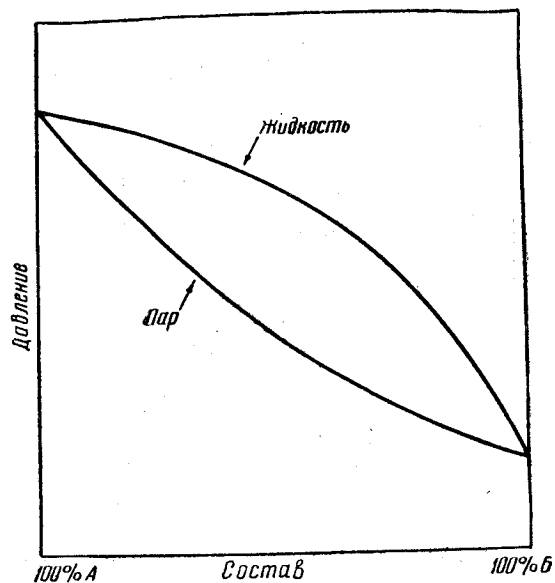


Рис. 24. Кривая «давление пара—состав»

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

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

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

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

Следовательно, из раствора с начальной концентрацией L_1 получают дистиллат, состав которого выражается примерно $\frac{v_1+v_2}{2}$,

и остаток состава L_2 . Разумеется, что чем круче наклон кривой температуры кипения, тем больше разница в составе жидкости и пара, то есть чем больше вещества, находящиеся в смеси, различаются по температуре кипения, тем легче их разделить перегонкой.

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

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

Разделение смесей при помощи повторной перегонки обозначают термином ректификация.

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

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

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

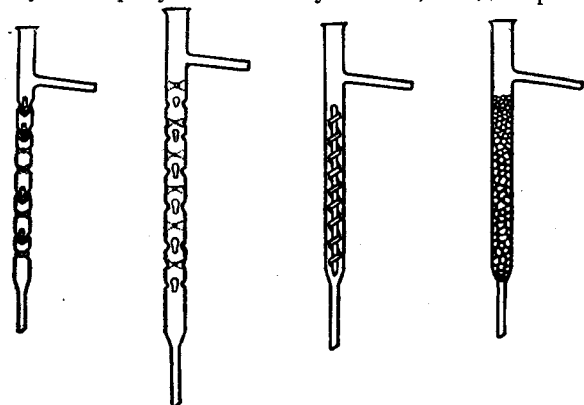


Рис. 25. Дефлегматоры

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

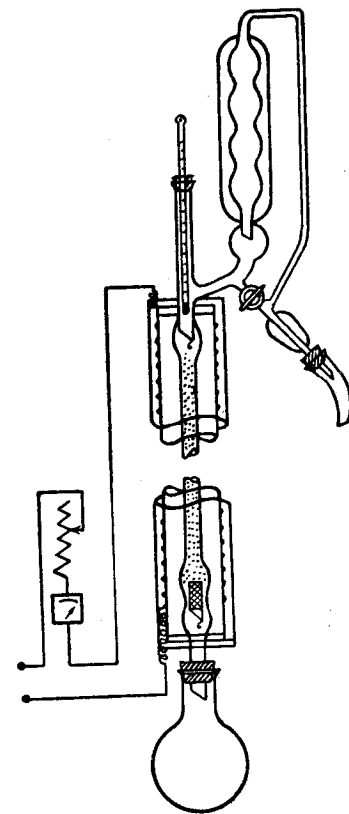


Рис. 26. Ректификационная колонка

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

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

Перегонка смесей двух жидкостей с максимумом или минимумом температуры кипения

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

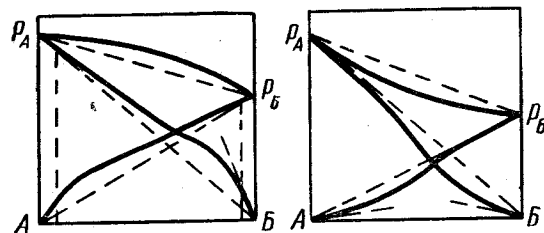


Рис. 27. Положительные отклонения от закона Рауля

Рис. 28. Отрицательные отклонения от закона Рауля

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Если нагревать раствор состава L_1 , то давление пара возрастает до тех пор, пока в точке l_1 оно не станет равным атмосферному, и раствор закипит при температуре t_1 . Состав пара, перегоняющегося вначале, v_1 . По мере перегонки температура повышается от t_1 до t_2 и в это время собирается погон, состав

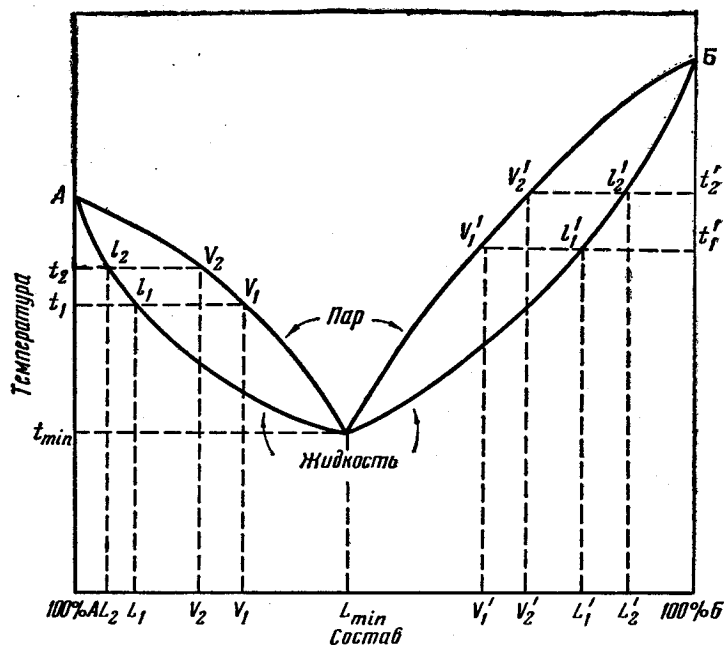


Рис. 29. Кривая «температура кипения—состав» для смесей с минимумом температуры кипения

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

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

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

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

Смеси, перегоняющиеся без изменения состава называются «азеотропными смесями» (по-гречески—к и п е т ь не изменяясь).

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

Таблица 8
Азеотропные смеси с минимумом температуры кипения *

I компонент и его т. кип. (°C)		II компонент и его т. кип. (°C)		Т. кип. смеси (°C)	Содержание I компонента в смеси (весовые %)
Вода	100,0°	Этиловый спирт	78,3°	78,15°	4,4
»	100,0	н-пропиловый спирт	97,2	87,72	28,3
»	100,0	Изопропиловый спирт	82,4	80,38	12,1
»	100,0	Пиридин	115,5	92,6	43,0
Метилловый спирт	64,7	Иодистый метил	44,5	39,0	7,2
Этиловый »	78,3	Иодистый этил	72,3	63,0	13,0
» »	78,3	Этилацетат	77,15	71,8	31,0
Вода	100,0	Пропионовая кислота	140,7	100,0	17,7
»	100,0	н-Масляная кислота	163,5	99,4	18,4
Бензол	80,2	Циклогексан	80,8	77,5	55,0
Этиловый спирт	78,3	Бензол	80,2	68,24	32,4
» »	78,3	Толуол	110,6	76,65	68,0
Метилловый спирт	64,7	Хлороформ	61,2	53,5	12,5
Этиловый »	78,3	Хлороформ	61,2	59,4	7,0
» »	78,3	Метилэтилкетон	79,6	74,8	40,0
Уксусная кислота	118,5	Толуол	110,6	104,95	34,0

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

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

Таблица 9

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

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

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

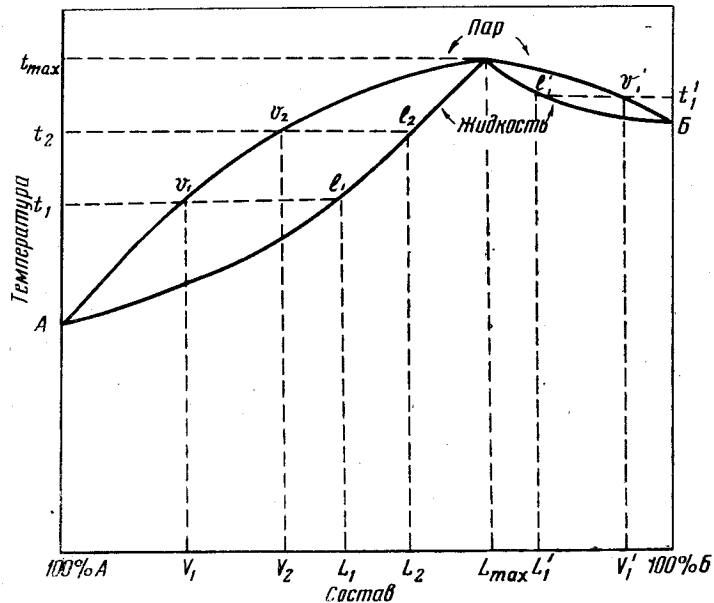


Рис. 30. Кривая «температура кипения—состав» для смесей с максимумом температуры кипения

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

давление пара возрастает до тех пор, пока в точке l' оно не станет равным атмосферному и раствор закипит при температуре t_1 . Состав пара, перегоняющегося вначале, v_1 . По мере перегонки температура повышается от t_1 до t_2 и отбираемый в это время погон имеет состав в пределах от v_1 до v_2 . Если полученный дистиллат подвергнуть новой перегонке, то будет получен погон, представляющий собой почти чистое вещество А и остаток состава L_{max} , который будет перегоняться без изменения состава при наивысшей температуре. Точно также смесь состава L'_1 при перегонке даст почти чистое вещество и остаток L_{max} , перегоняющийся нацело при той же наивысшей температуре.

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

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

Таблица 10

Азеотропные смеси с максимумом температуры кипения *

I компонент и его т. кип. (°C)	II компонент и его т. кип. (°C)	Т. кип. смеси, (°C)	Содержание II компонента в смеси (весовые %)	
Вода	Муравьиная кислота	100,8°	107,1°	77,5
»	Фтористоводородная к-та	19,4	120,0	37,0
»	Хлористоводородная к-та	—85	110,0	20,3
»	Бромистоводородная к-та	—67	126,0	47,5
»	Иодистоводородная к-та	—35,5	127	57,0
Ацетон	Хлороформ	61,2	64,5	79,5
Уксусная кислота	Пиридин	115,5	139,7	65,0
Хлороформ	Метилацетат	61,2	64,8	23,0
Фенол	Анилин	184,4	186,2	58,0

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ПРИМЕРЫ ФРАКЦИОНИРОВАННОЙ (ДРОБНОЙ) ПЕРЕГОНКИ

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

А. Проверка термометра.

Б. Разделение смеси двух жидкостей путем фракционированной перегонки.

В. Определение констант выделенных веществ.

А. Проверка термометра

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

Б. *Разделение смеси двух жидкостей путем фракционированной перегонки*

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

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

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

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

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

Примечание. Взвешивание производится на технических весах с точностью до 0,1 г.

Вся посуда должна быть чистой и сухой!

Первая разгонка

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

Правильность сборки прибора обязательно проверяется преподавателем.

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

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

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

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

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

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

Нельзя перегонять вещество досуха!

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

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

Т а б л и ц а

Результаты первой разгонки смеси бензол+толуол

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

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

Потери при разгонке...

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

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

Примечание 2. При первой и всех последующих разгонках в табл. 1,2 и т. д. в графе «Примечание» записывают барометрическое давление в мм/Нг. При заключительном выделении компонентов смеси в чистом состоянии барометрическое давление в мм/Нг записывают в скобках при температурах кипения выделенных веществ.

Вторая разгонка

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

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

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

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

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

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

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

Примечание 2. От перегонки к перегонке весовое количество средней фракции уменьшается, а крайних фракций—первой и третьей—увеличивается.

Третья и последующие разгонки

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

Остатки, собранные от всех перегонок, перегоняют отдельно из маленькой колбы Вюрца и присоединяют к последней фракции.

После каждой разгонки составляются соответствующие таблицы.

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

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

Выделение компонентов смеси в чистом состоянии

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

Выделенные индивидуальные вещества взвешивают и опре-

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

Примечание: При перегонке смеси толуол + ксилол фракция ксилола, представляющая собой смесь изомеров, перегоняется в интервале 136—140°. Константы такого ксилола не определяют.

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

а. Определение показателя лучепреломления производится на рефрактометре Аббе.

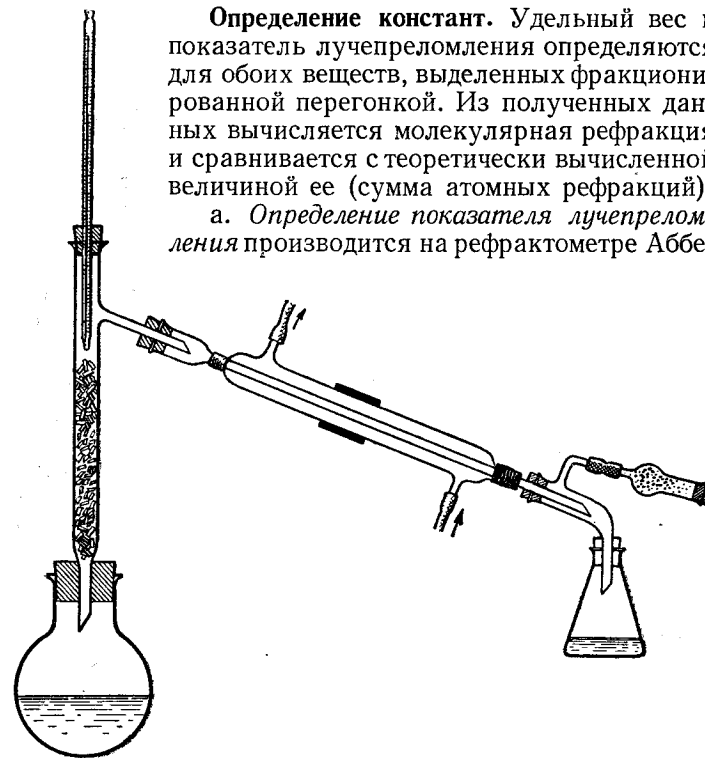


Рис. 31. Прибор для фракционированной перегонки

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

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

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

Для этого кипятят небольшое количество дистиллированной воды в стаканчике (для удаления воздуха) и, охладив воду, наполняют ею пикнометр (с помощью капиллярной пипетки), несколько выше метки. Затем на-

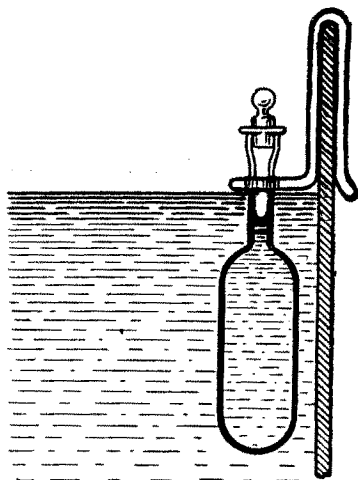


Рис. 32. Пикнометр в стакане с водой

полненный пикнометр погружают в стакан с водой либо на поплавке из корковой пробки, либо на крючке из проволоки так, чтобы метка пикнометра находилась под поверхностью воды (рис. 32). В стакан с водой опускают термометр и поддерживают температуру воды на определенном уровне (20°) в продолжение не менее 20-ти минут (приливая теплой воды или прибавляя кусочки льда). Тогда доводят уровень жидкости в пикнометре до метки (по нижнему мениску), отбирая лишнее с помощью капилляров или тонко нарезанных полосок фильтровальной бумаги. После этого пикнометр закрывают пробочкой, вынимают из воды, тщательно вытирают чистой тряпоч-

кой, относят к весам и через 25—30 минут взвешивают. От полученного веса воды в объеме пикнометра при данной температуре (при 20°) необходимо перейти к весу воды в объеме пикнометра при 4°. Для этого находят в таблицах вес 1 мл воды при 20°, а из пропорции:

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

находят «водную константу» пикнометра— x .

Для пикнометра это есть постоянная величина.

Отношение веса вещества в объеме пикнометра к величине «водной константы» пикнометра есть удельный вес вещества.

Для определения его пикнометр наполняют веществом, как описано выше. Температура воды в стакане, в который помещают наполненный пикнометр, должна быть обязательно такой же, при какой определялся показатель лучепреломления вещества. Это условие является необходимым, если хотят вычислить молекулярную рефракцию вещества. Как правило, показатель

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

Если, например, удельный вес определялся при 20° и оказался равным 0,8874, то записывают это следующим образом: d_{20}^4 0,8874.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ГЛАВА III

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ВОЗГОНКА

Кристаллизация в узком смысле этого слова представляет собой процесс, при котором твердое вещество переводится в раствор путем нагревания в каком-нибудь растворителе и при последующем охлаждении раствора вновь выделяется в твердом состоянии (твердое → растворенное → твердое).

Этот вид кристаллизации используется как метод очистки твердых органических соединений от небольших количеств примесей, образующихся в результате побочно протекающих процессов и загрязняющих основное вещество, выделяемое непосредственно из реакционной среды. Он находит широкое применение как в промышленности, так и в лабораторной практике.

Для очистки вещества путем кристаллизации растворяют его при нагревании в подходящем растворителе, прибавляя иногда адсорбент (обесцвечивающий уголь) для освобождения от окрашенных примесей, фильтруют горячий раствор, охлаждают и отделяют выделившиеся кристаллы от маточного раствора, в котором остаются примеси.

Однако в ряде случаев очистка твердого органического вещества от примесей удается лишь в результате многократной кристаллизации, что вызывает большие потери вещества, иногда же и повторная кристаллизация не приводит к цели. Поэтому прежде чем приступить к очистке путем кристаллизации следует попытаться применить другие методы возможной окончательной или хотя бы предварительной очистки и прежде всего методы перегонки—фракционированную перегонку при обычном или пониженном давлении, перегонку с водяным паром—обычным или перегретым, а также метод экстракции холодным растворителем в приборе Сокслета.

Кристаллизация как метод очистки твердого вещества от примесей основывается на различии их растворимости в опре-

деленном растворителе. Пренебрегая взаимным влиянием компонентов смеси на растворимость каждого из них, рассмотрим два теоретически и практически возможных случая разделения кристаллизацией бинарной смеси твердых веществ—основного продукта реакции—вещества А и примеси—вещества Б (допускается, что содержание последней не велико и, как это обычно бывает, не превышает 5%).

Возможны два случая:

1. Растворимость примеси Б больше растворимости основного вещества А, которое подлежит очистке. В этом случае после повторной кристаллизации основное вещество А получается в чистом виде, а примесь Б остается в маточных растворах.

2. Растворимость примеси Б меньше растворимости основного вещества А, подлежащего очистке. В этом случае применяется такое количество растворителя, чтобы примесь Б осталась в растворе и не выпадала в осадок при охлаждении. Основное вещество А получается в чистом виде, но довольно значительная часть его теряется, оставаясь в маточном растворе.

Не редки также случаи, когда растворимость примеси Б и основного вещества А одинаковы. Тогда очистка кристаллизацией затруднена, приводит к очень большим потерям вещества и ей следует предпочесть другие методы разделения смесей твердых веществ.

Растворитель, применяемый для очистки твердого вещества кристаллизацией, должен удовлетворять следующим требованиям:

а) быть химически индифферентным к веществу как при комнатной температуре, так и температуре кипения. Так, например, кристаллизация из спирта кислот может сопровождаться этерификацией; перекристаллизация из спирта эфиров—перэтерификацией; кристаллизация из хлороформа веществ основного характера—разложением растворителя или очищаемого вещества;

б) хорошо растворять очищаемое вещество при повышенной температуре и возможно плохо—при комнатной или пониженной температуре;

в) с трудом или в очень малой мере растворять примеси;

г) выделять хорошо образованные кристаллы;

д) легко удаляться с поверхности кристаллов при отмывке и высушивании.

Такой, наиболее подходящий растворитель находят экспериментальным путем, принимая во внимание следующие общие положения, касающиеся растворимости органических соединений:

Наиболее общепотребительные растворители, применяемые для кристаллизации

Растворитель	Т. кип., (°С)	Высушивается с помощью	Примечание
Вода (дистиллированная)	100°	—	Растворяет карбоновые кислоты, многие альдегиды, фенолы, аминосоединения. Следует применять всякий раз, когда это возможно
Петролейный эфир	30—50 40—60 45—70	CaCl ₂ Na*	Очень легко воспламеняются. Хорошие растворители для низкоплавких индифферентных веществ, для жироподобных веществ и жиров
Бензин	70—90	CaCl ₂ , Na*	Легко воспламеняется. Хороший растворитель для жироподобных веществ
Лигроин	90—110	CaCl ₂ , Na*	Воспламеняется. Хороший растворитель для жироподобных веществ
Бензол	80,2	CaCl ₂ , Na*	Легко воспламеняется. Растворитель для углеводов, спиртов, альдегидов, кетон, нитросоединений и др.
Толуол	110,6	CaCl ₂ , Na*	Воспламеняется. Применим, как и бензол, но обладает большей растворяющей способностью
Ксилол	136	CaCl ₂ , Na*	Воспламеняется. Применим, как бензол и толуол, но обладает большей растворяющей способностью
Метилловый спирт	64,7	CaO, BaO при кипячении	Воспламеняется. Ядовит. Широко применяемый растворитель. С водой смешивается
Этиловый спирт а) 95%—ный б) «абсолютный»	78	CaO, BaO при кипячении	Воспламеняется. Наиболее употребительный растворитель (главным образом 95%—ный). Смешивается с водой

1. Твердое вещество более всего растворимо в наиболее близком к нему по физическим и химическим свойствам растворителе.

2. Высшие члены в гомологических рядах по своей растворимости становятся все более подобными углеводородам, от которых их мысленно можно произвести.

В связи с этим твердые углеводороды перекристаллизуются из петролейного эфира, бензина, бензола, толуола; соединения, содержащие гидроксильные группы (спирты, простейшие сахара, алифатические и ароматические оксикислоты)—из воды или спирта; кислоты—из ледяной уксусной кислоты; аминосоединения (амины, аминокислоты, амиды кислот)—из воды или спирта и т. д.

Следует отметить, что растворимость вещества в гомологах данного растворителя часто бывает более высокой и потому оказывается более целесообразным применять лигроин вместо петролейного эфира или бензина; толуол, ксилол или тетралин—вместо бензола; изоамиловый, гексильный или октиловый спирт—вместо этилового; дибутиловый эфир—вместо диэтилового; метилэтилкетон—вместо ацетона.

К этому необходимо добавить, что высшие гомологи каждого из растворителей менее легко воспламеняются и потому работа с ними более безопасна.

В табл. 11 приводятся наиболее общепотребительные растворители, применяемые для кристаллизации твердых органических веществ.

Руководствуясь приведенными выше общими положениями об очистке твердых органических соединений кристаллизацией и требованиями, предъявляемыми к растворителю, выполняют следующие работы:

1. Находят экспериментальным путем наиболее подходящие растворители для нескольких веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений.

2. Производят очистку двух технических препаратов путем кристаллизации из невоспламеняющегося и воспламеняющегося растворителей.

3. Производят возгонку одного из препаратов.

4. Определяют температуры плавления очищенных кристаллизацией веществ.

Выбор растворителя

Получив по 1 г неочищенных препаратов нафталина, ацетанилида, *m*-динитробензола и салициловой кислоты, подыскивают наиболее подходящий растворитель для очистки каждого из них путем пробной кристаллизации. Из приведенных в табл. 11 растворителей испытывают в указываемом ниже порядке следующие растворители: дистиллированную воду, метиловый

Растворитель	Т. кип. (°C)	Высушивается с помощью	Примечание
Изоамиловый спирт	128—132	CaO, BaO при кипячении	Воспламеняется. Хороший растворитель. Мало растворим в воде
Диэтиловый эфир	34,6	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , KOH, Na*	Очень легко воспламеняется. Следует избегать применения. В воде мало растворим
Ди-н-бутиловый эфир	141	CaCl ₂ , Na*	Воспламеняется. Хороший растворитель. В воде не растворим
1,4-диоксан	101,5	KOH. Кипячение над твердым KOH и перегонка	Воспламеняется. Ядовит. Хороший растворитель. С водой смешивается
Ацетон	56,4	CaCl ₂ , K ₂ CO ₃	Легко воспламеняется. Хороший растворитель. С водой смешивается. Светочувствителен
Метилэтилкетон	79,6	CaCl ₂ , K ₂ CO ₃	Воспламеняется. Подобно ацетону является хорошим растворителем. В воде растворим
Уксусная кислота ледяная	118,5	Вымораживанием	Воспламеняется. Пары едки. Хороший растворитель, особенно для карбоновых кислот. С водой смешивается
Уксусноэтиловый эфир	77,15	MgSO ₄ , много Na ₂ SO ₄	Воспламеняется. Очень хороший растворитель. С водой не смешивается
Нитробензол	210,9	CaCl ₂ при нагревании на водяной бане; медленной перегонкой в вакууме	Ядовит. Применяется для растворения труднорастворимых веществ
Пиридин	115,5	KOH, BaOH	Применяется в особых случаях. С водой смешивается
Хлороформ	61,2	K ₂ CO ₃ ** , перегонка над P ₂ O ₅	Не горючий. Пары ядовиты. Отличный растворитель для галогенопроизводных и жиров. Светочувствителен

Растворитель	Т. кип. (°C)	Высушивается с помощью	Примечание
Четыреххлористый углерод	76,5	KOH, K ₂ CO ₃ , CaCl ₂ ***. P ₂ O ₅	Не горючий. Пары ядовиты. Обладает меньшей растворяющей способностью, чем хлороформ
Сероуглерод	46,5	CaCl ₂ , P ₂ O ₅	Крайне легко воспламеняется. Ядовит. Растворяет подобно хлороформу. Светочувствителен. Следует избегать применения не только из-за токсичности, но и особой взрывоопасности

* Натрий применяется в виде проволоки или чистых сухих, тонко нарезанных кусочков.

** Нельзя сушить калием или натрием—происходит взрыв. С хлористым кальцием, содержащим щелочь,—образование фосгена.

*** Нельзя сушить калием или натрием—происходит взрыв. Хлористый кальций не должен содержать щелочи.

спирт, этиловый спирт, ледяную уксусную кислоту, хлороформ (или четыреххлористый углерод), бензин, бензол, ацетон.

В небольшую пробирку (110×12 мм) помещают 0,1 г растертого в порошок вещества и постепенно по каплям прибавляют растворитель из калиброванной пипетки на 1—2 мл или капельницы, непрерывно встряхивая пробирку.

После прибавления 1 мл растворителя закрывают пробирку пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой длиной 120—150 мм—если растворитель воспламеняющийся—и нагревают смесь до кипения.

Если в 1 мл растворителя растворилась при нагревании только часть вещества, то постепенно прибавляют еще растворителя—по 0,5 мл,—нагревая каждый раз до кипения.

Растворитель считается непригодным:

- а) если вещество легко растворяется в 1 мл растворителя на холоду или при слабом нагревании и
- б) если вещество не растворяется в 3 мл растворителя при кипячении.

Испытание растворителя продолжают, если вещество полностью или почти полностью (из-за наличия нерастворимой примеси) растворяется в нем при кипячении: полученный горячий раствор охлаждают и замечают, как протекает кристаллизация. При наличии нерастворимой примеси профильтровывают горячий раствор в другую пробирку, пользуясь маленькими складчатым фильтром и воронкой с коротко

обрезанной отводной трубкой. **Горячий раствор должен быть прозрачным.**

Растворитель не пригоден, если кристаллизация не наступает при комнатной температуре или охлаждении (холодной водой, льдом, смесью лед—соль) и потирании стенок пробирки неоплавленной стеклянной палочкой.

Растворитель пригоден, если при охлаждении горячего раствора кристаллизация происходит. Тогда, определив приблизительно количество выделившихся кристаллов, а также количество использованного растворителя, оставляют пробирку с этой пробой и производят аналогично испытание других растворителей, чтобы найти наилучший. Найдя наилучший растворитель, возможно точнее устанавливают количественное отношение—вещество : растворитель.

Если одинаково пригодны два растворителя, то предпочтение отдают тому, который более удобен в обращении и в первую очередь менее огнеопасен.

Следует избегать применения эфира как растворителя для кристаллизации, так как он чрезвычайно огнеопасен и воспламеняется с необычайной легкостью (см. стр. 54). Кроме того, эфир способен ползти по стенкам сосуда и на них происходит выделение неочищенного вещества вследствие полного испарения растворителя.

Никогда не применяют сероуглерод, если можно его заменить другим растворителем: сероуглерод ядовит, а также исключительно огнеопасен и взрывоопасен (см. стр. 65).

Смеси растворителей. Смешивая растворители часто можно получить раствор, обладающий необходимыми для перекристаллизации качествами. Применение смеси растворителей необходимо в тех случаях, когда в одних растворителях вещество растворимо очень легко и не выделяется из них при охлаждении, а в других—не растворимо или почти не растворимо. В подобных случаях оказывается возможным провести кристаллизацию из смеси двух таких растворителей, причем большей частью применяют не готовую смесь, а растворяют вещество сначала в одном растворителе и затем для осаждения прибавляют второй.

Для этого вещество растворяют в том растворителе, в котором оно растворяется очень легко и к полученному раствору осторожно прибавляют горячий растворитель, в котором вещество почти не растворимо, пока не наступит слабое помутнение раствора. Эту муть растворяют, прибавляя небольшое количество первого растворителя, и дают смеси охладиться до комнатной температуры. Оптимальное соотношение растворителей устанавливается в предварительной пробе кристаллизации.

Таким образом, кристаллизация из смеси двух растворите-

лей производится при температуре, лежащей ниже температуры кипения растворителей. Из числа возможных пар растворителей, применяемых для такой кристаллизации, укажем следующие: этиловый спирт и вода (так называемая кристаллизация из разбавленного спирта); этиловый спирт и бензол; бензол и петролейный эфир или бензин; ледяная уксусная кислота и вода; ацетон и вода; ацетон и петролейный эфир и др.

Общие правила кристаллизации твердого органического вещества

а) Растворение вещества производят в конической колбе, снабженной обратным холодильником. В колбу помещают отведенное количество вещества, кипятильники и несколько меньшее, чем требуется, количество растворителя.

Если растворителем служит вода, то обратный холодильник не нужен.

При кристаллизации из всех других растворителей—легко воспламеняющихся и взрывоопасных, выделяющих едкие пары или ядовитых—обязательно снабжают колбу обратным холодильником.

Смесь в колбе кипятят и постепенно—устраняя каждый раз источник огня—прибавляют небольшие количества растворителя, нагревая вновь до кипения, пока не получится прозрачный раствор. Если предварительной пробой было установлено наличие нерастворимой примеси, то прибавляют растворитель до тех пор, пока не получится хорошо отделяющийся от осадка прозрачный раствор.

При работе с воспламеняющимися растворителями применяют электрические нагреватели (водяная баня или плитка) с закрытым обогревом.

б) Фильтрация горячего насыщенного раствора очищаемого вещества производят возможно быстрее.

При работе с воспламеняющимися растворителями все горелки, находящиеся поблизости, должны быть потушены, а электрические нагреватели с открытым обогревом—выключены.

Кипящий или горячий раствор фильтруют обычно через складчатый фильтр, предварительно смоченный растворителем и вставленный в воронку с коротко обрезанной отводной трубкой. Воронку заранее нагревают в воронке для горячего фильтрования (с закрытым электрическим обогревом, если растворитель воспламеняющийся).

Фильтрат собирают в коническую колбу или стакан. Выделившиеся на фильтре кристаллы переносят вместе с фильтром обратно в колбу, где производилось растворение, вновь растворяют и фильтруют.

в) Кристаллизацию растворенного вещества производят быстрым охлаждением колбы холодной водой или льдом при энергичном перемешивании; для получения крупных кристаллов колбу с горячим и совершенно прозрачным раствором закрывают стеклянным колпачком (стаканом) или часовым стеклом, обертывают полотенцем и оставляют медленно охлаждаться.

г) Отделение кристаллов от маточного раствора производят обычно через 30—40 минут после охлаждения, когда практически выделение кристаллов заканчивается. Кристаллы отфильтровывают, отсасывая их на воронке Бюхнера, хорошо отжимают плоской стороной стеклянной пробки и промывают небольшими количествами охлажденного растворителя, каждый раз отключая на короткое время от насоса колбу для отсасывания.

д) Высушивание вещества производят в подходящих для него условиях: на воздухе—между листами фильтровальной бумаги; в сушильном шкафу—при повышенной температуре; в вакуум-эксикаторе; в приборе для высушивания в вакууме при повышенной температуре.

е) Определение чистоты очищенного кристаллизацией вещества производят по температуре его плавления после высушивания.

Если вещество плавится ниже, чем указано в литературном источнике, то повторяют кристаллизацию, пока не получат вещество с указанной температурой плавления.

При идентификации вещества, в литературе не описанного, повторяют кристаллизацию до тех пор, пока температура плавления не перестанет изменяться—перестанет повышаться.

Очистка вещества от окрашенных примесей. При очистке твердых органических веществ кристаллизацией не редко получают окрашенные в темный цвет кристаллы. Причиной этого является частичная адсорбция ими растворенных окрашенных примесей или смолистых веществ; последние проходят часто через фильтр в виде легкой мути.

Такие примеси можно удалить обработкой раствора обесцвечивающим углем. После кипячения в течение 5—10 минут с тонким порошком обесцвечивающего угля (обычно с 1—2% от веса очищаемого вещества) и фильтрования получают прозрачный обесцвеченный раствор, выделяющий чистые кристаллы.

Нельзя прибавлять порошок обесцвечивающего угля к нагретому раствору—может произойти бурное вскипание и выброс части раствора.

Активированный древесный уголь широко применяется для указанной выше цели. Животный уголь (обычно костяной) содержит фосфат и другие соли кальция и потому порошок его сначала кипятят 2—3 часа с разбавленной соляной кислотой (1 : 1) и, разбавив еще горячей дистиллированной водой, отса-

сывают на воронке Бюхнера. Затем повторно промывают уголь кипящей дистиллированной водой до тех пор, пока в фильтрате не исчезнет кислая реакция. Отжав хорошо уголь, высушивают его в фарфоровой чашке, нагревая на песчаной бане при помешивании.

Следует применять минимально необходимые количества адсорбента, так как он может адсорбировать и кристаллизуемое вещество. Адсорбирующее действие обесцвечивающего угля в отдельных растворителях убывает в следующем порядке: вода > этиловый спирт > метиловый спирт > уксусноэтиловый эфир > ацетон > хлороформ > углеводороды.

Определение температуры плавления

Капилляр для определения температуры плавления вытягивают из тщательно вымытой и высушенной нетугоплавкой пробки или куска стеклянной трубки диаметром 10—12 мм.

Капилляр для определения температуры плавления должен иметь внутренний диаметр в 0,8—1 мм. Капиллярную нить разрезают острым напильником на кусочки длиной 35—40 мм, обращая внимание на то, чтобы поверхность среза была прямой, так как иначе наполнение капилляра будет сильно затруднено. Отбрав отрезки капилляров нужного диаметра, запаивают их с одного конца, осторожно внося сбоку в пламя горелки. Капилляр наполняют веществом так, чтобы плотный слой его занимал 2—2,5 мм. Для этого в кучку тонко растертого в агатовой ступке вещества погружают открытый конец капилляра и, набрав немного вещества, сдвигают его стеклянной нитью (вытянутой из стеклянной палочки) внутрь капилляра, а затем плотно утрамбовывают, бросая капилляр с веществом через вертикально поставленную на стол трубку высотой 90—100 см.

При определении температуры плавления следует пользоваться проверенным термометром (см. калибрование термометров).

Определение температуры плавления «пробы смешения». При наличии примеси постороннего вещества температура плавления твердого органического соединения понижается. Этим часто пользуются для идентификации полученного соединения по температуре плавления: тщательно смешивают в равных количествах (~ по 0,1 г) полученное и очищенное кристаллизацией вещество с предполагаемым идентичным ему соединением и определяют температуру плавления этой «пробы смешения».

Если «проба смешения» плавится при той же температуре, что и каждое вещество в отдельности, то идентичность веществ считается доказанной.

Если «проба смешения» обнаруживает депрессию (понижение) температуры плавления, то испытуемое вещество и заведомо известное—не идентичны.

В этом следует убедиться, определяя температуры плавления отдельно взятых чистых веществ и их бинарных смесей для одной из следующих пар соединений:

бензойная кислота (т. пл. 122°) и β-нафтол (т. пл. 122—123°); бензойная кислота (т. пл. 122°) и фенацил (т. пл. 121°); мочеви́на (т. пл. 133°) и коричная кислота (т. пл. 133°).

Очистка ацетанилида кристаллизацией из воды

В коническую колбу на 250 мл вносят 5 г технического ацетанилида, приливают 100 мл дистиллированной воды и нагревают почти до кипения: ацетанилид растворяется, а часть его из-за недостатка воды плавится, образуя на дне колбы слой масла. Перемешивая все время смесь и слегка кипятя ее, прибавляют постепенно небольшие порции горячей воды (из мерного цилиндра) до тех пор, пока все твердое вещество не растворится (или почти полностью растворится—если присутствует нерастворимая примесь).

Если получится окрашенный раствор, то несколько охлаждают его (до 50—60°), прибавляют 0,2—0,25 г растертого в порошок обесцвечивающего угля и кипятят 5—10 минут, чтобы удалить окрашенные примеси. Кипящий раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр, пользуясь воронкой с коротко обрезанным отводом, нагреваемой в воронке для горячего фильтрования. Фильтрат собирают в коническую колбу на 250 мл. Профильтровав весь раствор, покрывают колбу с горячим фильтратом стеклянным колпачком или часовым стеклом и быстро при перемешивании охлаждают холодной водой или льдом. После 30—40-минутного стояния при охлаждении выделение кристаллов заканчивается.

Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера (с отсасыванием), дважды промывают холодной дистиллированной водой (по 5 мл) и хорошо отжимают на воронке плоской стороной стеклянной пробки. Затем вынимают воронку из колбы для отсасывания, опрокидывают ее на сложенный вдвое лист фильтровальной бумаги и переносят на него кристаллы. Разровняв вещество по бумаге, кладут на него стеклянную палочку и, покрыв листом фильтровальной бумаги с проделанными в нем мелкими дырочками, высушивают сначала на воздухе, а затем в фарфоровой чашке на водяной бане. После высушивания взвешивают чистый ацетанилид и определяют его температуру плавления.

Для решения вопроса о чистоте препарата можно быстро высушить ~ 0,1 г вещества, отжимая его сначала на сложенных вместе листах фильтровальной бумаги или на пористой пластинке, а затем поместив на часовом стекле в сушильный

шкаф, нагретый до 80—90°. Если препарат окажется недостаточно чистым (т. пл. на несколько градусов ниже указанной в литературе), то следует еще раз его перекристаллизовать. Чистый ацетанилид плавится при 113—114°.

Таким же путем можно провести перекристаллизацию из воды 3,0 г технической бензойной или салициловой кислоты.

Очистка нафталина кристаллизацией из спирта

В коническую колбу на 150 мл помещают 5 г продажного технического нафталина, прибавляют 25 мл этилового спирта, 2—3 кусочка пористой глиняной тарелки (кипятильники) и при помощи корковой пробки укрепляют в горле колбы обратный холодильник. Колбу нагревают на водяной бане, пока растворитель не закипит, а затем постепенно, устраняя каждый раз источники огня поблизости от прибора, небольшими порциями (по 2—3 мл) прибавляют спирт (из отмеренного заранее количества) и осторожно кипятят после каждого прибавления, пока весь нафталин не растворится (или почти полностью растворится—если присутствует нерастворимая примесь).

Если раствор окажется окрашенным, то несколько охлаждают его (до 40—50°), прибавляют 0,2—0,25 г растертого в порошок обесцвечивающего угля, осторожно перемешивают и кипятят смесь 5—10 минут.

Горячий раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр, вставленный в воронку с коротко обрезанной отводной трубкой и лучше всего нагретую в воронке для горячего фильтрования (**Предосторожность! Все горелки поблизости должны быть потушены**).

Фильтрат собирают в коническую колбу на 100 мл, покрывают ее стеклянным колпачком или часовым стеклом и охлаждают колбу холодной водой, перемешивая или встряхивая содержимое колбы. Через 30—40 минут после охлаждения отфильтровывают выделившиеся кристаллы, отсасывая их на небольшой воронке Бюхнера и смывая в нее кристаллы из колбы небольшими количествами маточного раствора. Отжав кристаллы на воронке плоской стороной стеклянной пробки, прерывают отсасывание и промывают кристаллы 5 мл холодного этилового спирта, после чего вновь отсасывают растворитель. Промыв дважды спиртом и каждый раз хорошо отжав кристаллы, вынимают воронку из колбы для отсасывания и переносят кристаллы на сложенный вдвое лист фильтровальной бумаги, опрокидывая на него воронку. Покрыв очищенный нафталин листом фильтровальной бумаги, высушивают его на воздухе, а затем взвешивают и определяют его температуру плавления.

Если препарат недостаточно чист (т. пл. на несколько градусов ниже указанной в литературе), то следует перекристаллизовать его еще раз.

Чистый нафталин плавится при 80°.

Таким же путем можно провести перекристаллизацию других неочищенных веществ из иных воспламеняющихся растворителей: бензойной кислоты (5 г) из метилового спирта (30 мл) с последующим промыванием кристаллов 50%-ным метиловым спиртом, ацетанилида (5 г) из толуола; β -нафтола (3 г) из толуола.

Возгонка

Процесс, при котором нагреваемое твердое вещество переводится в газообразное состояние, а отводимые пары сгущаются при охлаждении в твердое вещество (твердое \rightarrow газообразное \rightarrow твердое), называется возгонкой. Возгонка происходит ниже температуры плавления и, конечно, ниже температуры кипения; в этом заключается сходство с испарением и отличие от перегонки.

Возгонка применима особенно в тех случаях, когда очистка твердого органического вещества от смолистой и трудно отделимой примеси путем кристаллизации очень затруднена или не удается вовсе, а прибегнуть к перегонке нельзя, так как вещество разлагается при температуре кипения и даже плавления. Возгонка применяется также после предварительной очистки вещества кристаллизацией, но иногда позволяет избежать повторной кристаллизации. Возгонка производится как при атмосферном, так и при пониженном давлении.

Для возгонки небольшого количества вещества помещают его на часовое стекло или в небольшую фарфоровую чашку и накрывают их кружком фильтровальной бумаги с мелкими отверстиями, проколотыми иглой. Поверх фильтра накладывают часовое стекло того же размера—выпуклой стороной вверх—и осторожно нагревают маленьким пламенем горелки.

Пары возгоняющегося вещества охлаждаются на часовом стекле, на котором и собираются кристаллы. Перегородка из фильтровальной бумаги предохраняет кристаллы от падения обратно в зону нагрева. Часовое стекло можно охлаждать смачиваемым время от времени кусочком фильтровальной бумаги.

Для возгонки больших количеств вещества пользуются фарфоровой чашкой большего размера, которую поверх фильтра (см. выше) накрывают опрокинутой стеклянной воронкой. Отводную трубку воронки плотно закрывают тампоном из стеклянной ваты. Чашку с веществом нагревают на маленьком пламени горелки или на песчаной бане, охлаждая воронку, как указано

выше, если она становится горячей. Когда возгонится большая часть вещества, нагревание прекращают.

Описанным выше путем рекомендуется возгонять бензойную кислоту или нафталин.

Возгонка в вакууме. В широкую пробирку (150—170 мм \times \times 24 мм) с боковой отводной трубкой, которую присоединяют к вакуум-насосу, помещают вещество (0,1—0,2 г) и вставляют на резиновой пробке более узкую пробирку-холодильник (150—170 \times 14—16 мм и лучше с немного вдавленным внутрь дном). Эту пробирку закрывают резиновой пробкой с двумя трубками, одна из которых доходит до дна и служит для впуска воды, а другая оканчивается под пробкой и служит для выпуска воды.

Включив вакуум-насос и достигнув желаемого разрежения, осторожно нагревают пробирку с веществом, погрузив ее на 1—1,5 см в баню с подходящей жидкостью и с термометром. Возгоняемое вещество собирается на холодной поверхности пробирки-холодильника.

ГЛАВА IV

РАБОЧИЙ ЖУРНАЛ

для записи работ в практикуме органической химии

РАБОТА № _____

Синтез (получение) _____

Литературный источник _____
(фамилия автора, название руководства

или журнала, том, страница, год и место издания)

Работа начата _____
(число, месяц и год)

Реакция основная (по которой производится расчет) и промежуточные _____

Реакции побочные (все возможные)

(Тщательно продумать состав реакционной смеси в каждый момент работы)

Перерасчет количества реагентов для синтеза (если предлагается исходить из иных количеств, чем указано в руководстве).

Например, для получения нитробензола требуется по руководству:

1 г-мол., 78 г, 90 мл бензола; 140 г, 100 мл азотной кислоты (d 1,4) 230 г, 125 мл серной кислоты (d 1,84);

Следует взять:

0,3 г-мол., 26 г, 30 мл бензола; 47 г, 33 мл азотной кислоты (d 1,4) 77 г, 41,7 мл серной кислоты (d 1,84);

Расчет синтеза

Исходные вещества					Количества веществ									
названия и формулы	молекулярный вес	константы (по литературным данным)	концентрация (для кислот и щелочей)	свойства	требуется по методике			требуется по теории			избыток			
					в граммах			в граммах			в г-мол.	в граммах	в %	
					в г-мол.	100% концентрации	данной концентрации	в г-мол.	100% концентрации	данной концентрации				
		т. кип. т. пл. n d												

Примечание. Следует помнить о кристаллизационной воде и примесях, а также о необходимости обязательно проверять концентрации растворов кислот и щелочей!

План работы (мысленный эксперимент)

Подробно, по пунктам (за порядковыми номерами) записываются все без исключения последовательные операции, подлежащие выполнению при проведении синтеза, и даются объяснения к ним. В каждой стадии обязательно отмечаются количества применяемых веществ.

Обязательно проверяют концентрации растворов кислот и щелочей!

В конце плана работы приводятся константы получаемого вещества (молекулярный вес, т. кип., т. пл., показатель преломления, удельный вес) и отмечаются специфические свойства его (устойчивость, физиологическое действие, токсическое действие и др.).

Примечание 1. План работы ни в коем случае не должен являться копией методики, описанной в руководстве. 2. План работы иллюстрируется схемами приборов, в которых должны проводиться основные операции.

Подпись преподавателя, утверждающая расчет и план работы.

Отчет о выполнении синтеза

Сначала описывается очистка исходных веществ (если она производилась).

Затем приводится подробное описание проведения синтеза данного вещества: дается описание прибора и указывается количество каждого из реагентов, введшихся в реакцию (в граммах и в г-мол.), а также растворителей; указываются условия проведения реакции и характерные особенности ее течения.

Особо отмечают изменения, происходящие в реакционной смеси при реакции, и признаки, характеризующие течение реакции (изменение цвета, разогревание и т. п.).

Если были допущены отступления от намеченного в плане хода работы, то обязательно указывают на них и на последствия, вызванные этими отступлениями от методики.

Обязательно отмечают продолжительность отдельных операций и стадию, на которой работа была прервана до другого дня.

Особое внимание уделяют описанию способа выделения и очистки продукта реакции, указывая обязательно выход очищенного препарата.

При выделении жидкого продукта реакции указывают способ фракционировки с описанием прибора и указанием числа выделенных фракций, температуры их выкипания, весовых количеств их при каждой перегонке, потерь при перегонке, констант препарата на каждой стадии очистки, вплоть до получения вещества в чистом виде с константами, подтверждающими его чистоту.

При получении кристаллического вещества описывают способ его кристаллизации с указанием количества вещества, взятого для перекристаллизации и количества растворителя. Обязательно указывают температуру плавления вещества как неочищенного, так и после каждой перекристаллизации.

В отчет включается также и неудачно проведенная работа с указанием причины неудачи.

Примечание. Описание хода синтеза не должно быть простым пересказом методики из руководства, но продуманным детализированным и уточненным описанием способа получения данного органического соединения, руководствуясь которым можно было бы с успехом воспроизвести этот синтез.

Примеры детального описания хода синтеза органических соединений можно найти в Известиях Института чистых химических реактивов (ИРЕА).

Работа окончена (число, месяц и год).
 Затрачено . . . рабочих дней; рабочих часов.
 Препарат сдан

отметка и подпись преподавателя о зачете.

Константы и выход полученных веществ

Название вещества и формула	Константы вещества		Выход вещества		
	установленные в работе	по литературным данным (указать источник)	в граммах	в %	
				от теоретического	от указанного в руководстве
	т. кип. . . . т. пл. . . . <i>n</i> <i>d</i>	т. кип. . . . т. пл. . . . <i>n</i> <i>d</i>			

Общие примечания

1. Записи в рабочем журнале следует вести только на правой странице тетради, оставляя левую страницу для вычислений, схем приборов и пр.
2. Записи в журнале производят только чернилами.
3. Ведение черновиков журнала не допускается!

ГЛАВА V

ОСНОВНАЯ СПРАВОЧНАЯ И РЕФЕРАТИВНАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ПОЛЬЗОВАНИЕ ЕЮ

Общее количество химических журналов, а также журналов, в которых печатаются статьи химического характера, весьма велико (несколько тысяч). Чтобы облегчить ознакомление с этим огромным материалом издаются реферативные журналы, которые, являясь вторичным источником информации, ставят целью давать исчерпывающую сводку всей химической литературы в виде кратких рефератов, построенных по определенной системе и сгруппированных по определенным разделам. Наиболее полно и исчерпывающе реферируют химическую литературу *Chemisches Zentralblatt*, *Chemical Abstracts* и начатый изданием с 1953 года Реферативный Журнал «Химия».

Специальные систематические справочники химических соединений, например, Гмелина по неорганической химии (*Gmelin-Kraut's. Handbuch der anorganischen Chemie*) и справочник Ф. Ф. Бейльштейна по органической химии (*Beilstein's Handbuch der organischen Chemie*) также дают предельно сжатые исчерпывающие сводки литературных данных по каждому соединению, охватывая литературу до определенного года.

Пользуясь этими справочниками и реферативными журналами как вторичными литературными источниками, можно получить нужные, хотя и далеко не полные сведения по какому-либо вопросу и библиографические сводки оригинальных работ для дальнейшего детального изучения вопроса.

В настоящем руководстве рассмотрено построение лишь указанных выше крупнейших реферативных журналов и справочника Бейльштейна, знакомство с которыми, безусловно, необходимо каждому химику-органику при первых же шагах его в научной работе.

Подробные сведения о химической литературе можно почерпнуть в руководстве проф. А. П. Терентьева «Специальная химическая литература и пользование ею» (Госхимтехиздат, М.—Л., 1933), ставшем, к сожалению, библиографической редкостью. *Chemisches Zentralblatt*.

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

«Центральный химический листок. Полный обзор всех отделов чистой и прикладной химии» (*Chemisches Zentralblatt. Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie*). Начал издаваться в Германии в 1830 году под названием *Pharmazeutisches Centralblatt*; с 1850 года стал называться *Chemisch-Pharmazeutisches Zentralblatt* и, наконец, с 1856 года получил существующее ныне название (до 1897 года писалось *Centralblatt*, а затем *Zentralblatt*). Ссылки на этот журнал даются обычно так: С. 1920 III 738; С. 1931 I 1932, т. е. сначала сокращенное обозначение журнала, потом год (подчеркивается или жирным шрифтом), затем том (римской цифрой) и, наконец, страница. Вместо С может обозначаться: С. Z; Chem. Zentr; Cbl; Zbl; Z. До 1892 г. ежегодно выходил один том; с 1893 по 1918 г. по два тома в год; с 1919 по 1923 разделялся на четыре тома; с 1924 года ежегодно выходят два тома и в каждый из них включается по 26 номеров из выходящих за год 52 номеров журнала.

Содержание отдельного номера

Еженедельный номер Zbl (150—170 стр.) содержит рефераты, расположенные в систематическом порядке по отделам, список которых (с указанием номеров страниц) дается на обложке каждого номера:

История химии

А. Общая и физическая химия:

A₁—строение материи; A₂—электричество, магнетизм, электрохимия; A₃—термодинамика, термохимия; A₄—химия поверхностных явлений; коллоидная химия.

В. Неорганическая химия.

С. Химия минералов и геохимия.

Д. Органическая химия:

D₁—общая и теоретическая органическая химия; D₂—препаративная органическая химия; природные продукты: углеводы, гликозиды, алкалоиды, терпены, естественные красители, галленовые кислоты, стеринны, гормоны, витамины, протейны, другие природные продукты.

Е. Биологическая химия, физиология и медицина:

E₁—общая биология и биохимия; E₂—энзимология, брожение; E₃—микробиология, бактериология, иммунология; E₄—химия и физиология растений; E₅—химия и физиология животных; E₆—фармакология, терапия, токсикология, гигиена.

Г. Фармация, дезинфекция.

З. Анализ, лаборатории:

Элементы и неорганические соединения; органические соединения; биохимический анализ; медицинский и токсикологический анализ.

Н. Прикладная химия

- I. Общая химическая технология.
- II. Противопожарные и огнетушительные средства; борьба с отравлениями на производстве и в лабораториях.
- III. Электротехника.
- IV. Вода и сточные воды.
- V. Технология минеральных веществ.
- VI. Химия силикатов и строительных материалов.
- VII. Агрохимия, борьба с вредителями.
- VIII. Металлургия, металлография и переработка металлов.
- IX. Технология органических веществ.
- X. Технология крашения. Красящие органические вещества.
- XI. Краски, лаки, смолы, пластмассы.
- XII. Каучук, гуттаперча, баллата.
- XIII. Эфирные масла, парфюмерия, косметика.
- XIV. Сахар, углеводы, крахмал.
- XV. Технология брожения.
- XVI. Пищевые продукты.
- XVII. Жиры, мыла, моющие средства, воска и т. п.
- XVIII. Текстильные материалы, дерево, бумага, целлюлоза, искусственный шелк, линолеум и т. п.
- XIX. Горючие вещества, нефть, минеральные масла.
- XX. Взрывчатые и зажигательные вещества, газовые завесы.
- XXI. Кожа, дубильные вещества.
- XXII. Клей, желатина.
- XXIII. Чернила, гектографическая масса и другие специальные препараты.
- XXIV. Фотография.

На внутренней стороне обложки каждого номера печатается *указатель фамилий авторов статей*, рефераты которых помещены в данном номере (с указанием номеров страниц).

Размещение рефератов внутри отделов также систематизировано и, например, в отделе «D». Препаративная органическая химия» рефераты сгруппированы по жирным, изоциклическим и гетероциклическим соединениям. Такое расположение материала облегчает работу при систематическом просмотре каждого нового номера журнала, поступившего в библиотеку.

Типовой вид отдельного реферата. Автор (авторы, или юридические лица—для патентов), заглавие (полное заглавие оригинальной статьи), текст реферата, сноска на оригинал (помещается в конце реферата в скобках и содержит: сокращенное название журнала*, том, страница и год издания, место выполнения работы), фамилия референта.

Объем рефератов различен; наиболее кратки рефераты патентов. Теоретическая часть работы, как правило, реферирована очень сжато; более подробно приводятся экспериментальные

* Полное название журнала находят в указателе реферированных журналов.

данные. Из литературных сносок, имеющих в оригинале, приводятся наиболее важные.

Реферат из Zbl или другого реферативного журнала не может заменять подлинник. Только в том случае, когда подлинник (оригинальная статья) совершенно не доступен, ограничиваются знакомством с работой по реферату.

В рефератах широко применяются условные сокращения терминов и названий общепотребительных веществ (растворителей, осушителей и др.). Список сокращений, применяемых в Zbl (Abkürzungen im Texte), дается два раза в год вместе с указателями авторов и номеров патентов (см. ниже) и помещается перед указателем авторов.

На обороте листка со списком сокращений помещаются сокращенные обозначения патентов.

Монографии* в Zbl не реферированы; с 1927 года библиографические сведения о новых книгах приводятся в конце соответствующих специальных отделов и авторы монографий заносятся в общий указатель авторов.

Указатели Zbl, для обработки материала за год. Весь материал, приведенный в Zbl за год, сводится в четыре систематических указателя, что позволяет легко ориентироваться и быстро находить нужные справки**.

1. Указатель авторов (Autoren-Register).
2. Указатель номеров патентов (Register der Patentnummern)—выходит с 1925 года.
3. Предметный указатель (Sachregister).
4. Указатель органических соединений по формулам (Formelregister der organischen Verbindungen)—сводный за 1922—1924 годы и с 1925 года выходит ежегодно.

В этих указателях ссылки даются только на том и страницу за охватываемый указателем год.

1. **Указатель авторов.** Этот указатель дается два раза в год, к каждому тому отдельно. Под авторами разумеются не только действительные авторы, но и юридические лица, владеющие патентами, например: «I. G. Farbenindustrie», «Universal Oil Products Co» и др.

Если авторов несколько, то основная ссылка (с указанием заглавия реферата и номера страницы) дается на первую фамилию.

* Монографии—книги, написанные отдельными авторами по специальным вопросам и подытоживающие материал до определенного года, снабжаются сводкой литературных ссылок. Поэтому монографии являются обычно первым сводным источником для ознакомления с данной областью химии.

** До 1922 года выходил еще «Систематический указатель» (Systematisches Register)—подобие сборного оглавления.

лию; остальные авторы приводятся в указателе только со ссылкой на первого.

Фамилии авторов пишутся латинским шрифтом, причем в транскрипции русских фамилий часто имеет место путаница, например: Зелинский—Zelinsky и Selinsky; Залькинд, Спицын, Садиков, Слащев, Жуков—соответственно Salkind, Spizyn, Ssadikow, Sclaschtschew, Sukow (все на S); Целиков—Zelikow; Цебриков—Tsebricoff; Чичибабин—Tschitschibabin; Щукарев—Schtschukarew*.

Авторский указатель необходим, когда надо подобрать работы одного автора, или школы химиков, или патенты предприятия. Этот указатель с исчерпывающей полнотой приводит материал, охваченный в Zbl.

Указатель номеров патентов дается вместе с указателем авторов два раза в год, к каждому тому отдельно. Патенты сгруппированы по странам; при номере патента указывается страница Zbl, на которой помещен реферат патента. Буква «R», стоящая рядом со страницей, означает, что патент не реферруется. Звездочка —*, стоящая у номера патента (вместо указания страницы), обозначает, что патент взят повторно и его реферат уже был дан в Zbl; для нахождения реферата патента пользуются таблицами «указателя цитированных патентов» (Patent Rückzitate), которые прилагаются к каждому тому. В таблицах указываются номера патента, страна, где ранее взят патент, и номер его, ссылка на реферат в Zbl и отдел Zbl, к которому относится патент. Список условных сокращений названий стран (А. Р.—американский патент; G. Р.—германский патент и т. д.) помещается в начале перед авторским указателем.

Предметный указатель является самым большим и самым сложным, а потому требующим перекрестных справок, чтобы не пропустить нужную ссылку на реферат.

До 1923 года выпускался два раза в год, т. е. к каждому тому отдельно. С 1924 года выпускается один раз в год.

В 1925 году в систему предметного указателя были внесены изменения: принципы этой системы изложены в Zbl 1925 II 2581; 1926 II 3443; 1927 II 3135 и для правильного пользования указателем следует ознакомиться с ними.

Надо иметь в виду, что указатель дает сводки цитат как при отдельных веществах, так и классах соединений, а также при понятиях, например: «Адсорбция»; «Диэлектрические по-

* См. А. П. Терентьев. Специальная химическая литература и пользование ею. Госхимтехиздат, 1933, М.—Л., стр. 19.

стоянные»; «Комплексные соединения»; «Дубильные вещества»; «Углеводы»; «Энзимы»; «Окисление» и др.

Константы и физико-химические величины регистрируются в указателе не только при соответствующих соединениях, но и при определенных понятиях: атомный вес, момент электрический (дипольный), парахор, теплота образования, электропроводность и др.

Неорганические соединения называются по номенклатуре Штока; валентность металла обозначается римской цифрой, например: SnCl_2 , называется Zinn (II) Chlorid; SnCl_4 —Zinn (IV) Chlorid; $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ —Eisen (III) Cyanwasserstoffsäure.

Соли неорганических кислот помещаются при металлах; соли органических кислот—при кислотах.

Комплексные соединения помещаются при металлах комплексообразователях или в разделе «Комплексные соединения». Если в комплексы входят органические вещества, то указания на такие комплексы даются и при соответствующих органических соединениях.

Органические соединения помещаются в предметном указателе или как самостоятельные соединения (Stammkörper) или как производные этих соединений—функциональные производные или продукты замещения. Понятие «продукты замещения» толкуется весьма широко и к последним относят метил-, этил-, фтор-, хлор-, бром-, иод-, нитро-, циан-, карбоксил-, amino- и оксипроизводные, причем даже о таких соединениях, как анилин, фенол, даются указания при соответствующих углеводородах, например: Benzol-amino, s. Anilin (т. е. бензол-amino, см. анилин).

Приставка *Cyclo*, *Iso*, *Neo* и другие писались ряд лет курсивом перед названием соединения и не принимались во внимание при алфавитном расположении материала (Cyclo-Hexan; Iso-Oktan).

С 1927 года эти приставки пишутся обычным шрифтом и регистрируются в алфавите и потому Cyclo-Hexan находим уже в перечне названий на букву «С».

Справки о статьях аналитического характера—по веществу или элементу—приводятся в конце относящейся к нему сводки цитат.

Библиографические справки о новых книгах следуют за аналитическими и выделяются курсивом—«*Bibl*», например: «Analyse *Bibl*».

Звездочкой при ссылке обозначается патент.

Указатель органических соединений по формулам. Этот указатель был выпущен сначала в виде сводного указателя за 1922—1924 годы; с 1925 года дается ежегодно (один раз в год) и помещается вслед за предметным указателем.

Это исчерпывающий и очень удобный для пользования указатель органических соединений, позволяющий по валовой формуле (брутто-формуле) соединения ($C_xH_yO_zN$ и т. д.) легко и быстро находить нужную справку. В него включаются все органические соединения, о которых упоминается в рефератах за данный год.

В подавляющем большинстве случаев в указателе даются ссылки на том и страницу Zbl. Если при валовой формуле соединения помещено в скобках название, напечатанное курсивом, то под этим названием данное соединение можно найти в предметном указателе.

В указателе по формулам органические соединения располагаются по следующей системе:

1. Соединения группируются по количеству атомов углерода в них, то есть сначала с C_1 , затем с C_2 , C_3 и т. д.

2. Соединения с одинаковым количеством атомов углерода располагаются в порядке возрастания количества других элементов, связанных с атомами углерода. Эти элементы располагаются за атомами углерода в следующем порядке: H, O, N, Cl, Br, I, F, S, P и далее другие элементы по обычному алфавиту.

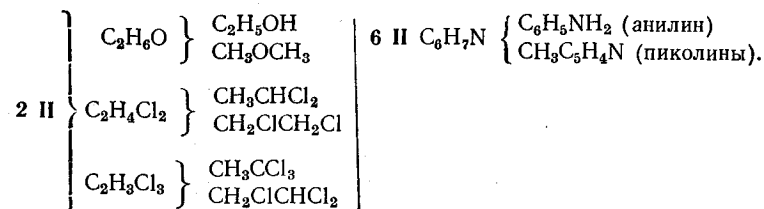
В наружном верхнем углу каждой страницы указателя помещаются две цифры и первая из них—арабская—указывает число атомов углерода, а вторая—римская—число других элементов (кроме углерода) в соединении.

Таким образом, чтобы найти нужное соединение надо составить валовую формулу его и входящие в его состав элементы расположить в этой формуле со своими индексами в указанном выше порядке.

Тогда например:

CH_4 (метан); CCl_4 (четырёххлористый углерод)	следует	
искать на страницах с пометками	1 I
C_2H_4 (этилен) и C_2H_6 (этан)	2 I
C_2H_4O (ацетальдегид);	}	2 II
C_2H_6O (этиловый спирт, диметиловый эфир);		
$C_2H_4O_2$ (уксусная кислота);		
C_2H_5Br (бромистый этил)		
C_6H_6 (бензол) и C_6H_{12} (циклогексан);	6 I
C_6H_5Br (бромбензол); $C_6H_{11}Br$ (бромциклогексан)	}	6 II
C_6H_6O (фенол); $C_6H_{12}O$ (циклогексанол);		
C_6H_7N (анилин, пиколины); $C_6H_{12}N$ (уротропин);		
$C_6H_{13}N$ (циклогексиламин)		
$C_6H_2O_7N_3$ (тринитрофенол); $C_6H_5O_2N$ (нитробензол)	}	6 III
$C_6H_{11}O_2N$ (нитроциклогексан)		
$C_6H_2O_6N_2Cl$ (тринитрохлорбензол);	}	6 IV
$C_6H_3O_4N_2Cl$ (динитрохлорбензол)		
$C_7H_6O_2$ (бензойная кислота);	}	7 II
$C_7H_{12}O_2$ (гексагидробензойная кислота)		

Под каждой валовой формулой в указателе в последовательном порядке приводятся все соединения, отвечающие этой формуле и структурно различающиеся между собой, например:



По названию, помещенному при формуле (тривиальному, рациональному или по женеvской номенклатуре—какое было дано соединению автором статьи) легко найти нужное соединение*.

Звездочкой при ссылке обозначается патент.

Следует помнить, что в указателе по формулам:

1. Сложные эфиры органических кислот помещаются при кислотах.
2. Соли аминов помещаются при аминах; соли четвертичных аммониевых оснований, сульфониевых и иодониевых оснований, соли диазония—при соответствующих основаниях.
3. Двойные и молекулярные соединения (за исключением хорошо известных и помещаемых как самостоятельные соединения) указываются при обоих компонентах.
4. Соли металлоорганических радикалов следует искать при соответствующих гидратах окисей.
5. Металлоорганические соединения рассматриваются как самостоятельные соединения, если металл связан с атомом углерода.

* Эта система была применена М. Рихтером в «Словаре органических соединений» (Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 1884 г.). Третье издание этого словаря 1910—1912 гг.) охватывает литературу по 1909 г. включительно; в нем даются процентный состав соединений, характерные константы веществ и литературные сноски; последняя из сносок без указания источника (например, —1,879) является ссылкой на 3-е издание «Бейльштейна», причем звездочка при такой ссылке указывает на дополнительные тома «Бейльштейна» того же издания.

С 1910 года Р. Штельднер при составлении Литературного указателя по Органической химии (Literatur Register der organischen Chemie) использовал эту удобную систему расположения органических соединений по формулам. Всего было выпущено пять томов литературного указателя [I—1910—1911; II—1912—1913; III—1914—1915; IV—1916—1918; V—1919—1921 гг.].

С 1922 года по этой системе стал издаваться указатель по формулам Zbl.

6. Металлопроизводные ацетилацетона, ацетоуксусного и малонового эфиров в виде исключения помещаются как самостоятельные соединения.

Сводные указатели Zbl для обработки материала за ряд лет. Чтобы облегчить обработку литературного материала за ряд лет, кроме ежегодных указателей, выпускаются сводные указатели (Generalregister): I за 1897—1901 гг.; II за 1902—1906 гг.; III за 1907—1911 гг.; IV за 1912—1916 гг.; V за 1917—1921 гг. Они состоят из двух частей: 1 часть—указатель авторов; 2 часть—указатели предметный и номеров патентов.

VI сводный указатель дает материал за 1922—1924 гг. и, кроме указателей авторов, предметного и номеров патентов, содержит уже указатель органических соединений по формулам.

С 1925 года сводные указатели даются за пятилетия: VII—за 1925—1929 гг. и VIII за 1930—1934 гг. Эти последние указатели состоят из четырех частей: 1—указатель авторов, 2—указатель номеров патентов, 3—указатель по формулам и 4—предметный указатель.

В сводных указателях ссылки даются на определенный год, том и страницу Zbl, например: «06, I, 231» означает: год 1906, том I, страница 231; «26 II 1027» означает: год 1926, том II, страница 1027. Следовательно, первые две цифры (арабские) означают год, следующие за ними римские цифры (жирным шрифтом)—том и арабские цифры после него—страницу Zbl.

CHEMICAL ABSTRACTS

«Химические рефераты» (Chemical Abstracts) издается с 1907 года и выходит два раза в месяц. Выходящие за год 24 номера журнала составляют один том.

Сокращенные обозначения журнала: Chem. Abstr.; Ch. A. или A. (последнее сокращение легко спутать с «Ann. der Ch.»).

В Ch. A. реферировалось большинство химических журналов и многие физические журналы. Монографии* не реферировались, но регистрируются в предметном указателе.

Рефераты в Ch. A. более сжаты, чем в Zbl и распределяются в 30 отделах теоретической и прикладной химии, список которых (с указанием номеров страниц) приводится на первой странице каждого номера:

1. Аппараты и оборудование заводов и фабрик.
2. Общая и физическая химия.

3. Внутриаомные явления и радиохимия*.
4. Электрохимия.
5. Фотография.
6. Неорганическая химия.
7. Аналитическая химия.
8. Химия минералов и геохимия.
9. Metallургия и металлография.
10. Органическая химия.
11. Биологическая химия; микробиология, ботаника, физиология, патология, фармакология и т. п.
12. Пищевые продукты.
13. Общая техническая химия.
14. Вода, сточные воды и санитария.
- 15А. Почва и удобрения.
15. Промышленные яды.
16. Технология брожения.
17. Фармацевтическая химия; косметика, парфюмерия.
18. Кислоты, щелочи, соли и пр.
19. Стекло, глина, огнеупорные материалы, эмали.
20. Цемент и другие строительные материалы.
21. Топливо, газ, смола и кокс.
22. Керосин, смазочные масла и асфальт.
23. Целлюлоза и бумага.
24. Взрывчатые вещества.
25. Красящие вещества и текстильная промышленность.
26. Краски и лаки.
27. Жиры, масла, воска и мыла.
28. Сахар, крахмал, камеди.
29. Кожа, клей.
30. Каучук, резина и т. п. вещества.
31. Синтетические каучуки и пластические массы.

В начале каждого номера журнала, на страницах, пронумерованных римскими цифрами, после списка отделов журнала приводится список референтов и указатель авторов статей, рефераты которых помещены в данном номере (с указанием номеров страниц).

Вид отдельного реферата: заглавие (полное заглавие оригинальной статьи), автор (или авторы, или юридические лица—для патентов), место выполнения работы (в скобках), ссылка на оригинал (сокращенное название журнала, том, страница и год издания), ссылка на реферат предыдущей статьи, текст реферата, фамилия референта.

* С 1950 г. раздел 3 распределен на: 3. Электронные явления и спектры. 3А. Ядерные явления.

* Монографии—см. стр. 125.

В рефератах очень широко применяются условные сокращения терминов и названий общеупотребительных веществ (растворителей, осушителей, спиртов, альдегидов, кислот и др.). Список сокращений, применяемых в Ch. A. (Abbreviations used in Chemical Abstracts), помещается в конце тома после всех указателей.

Указатели Ch. A. для обработки материала за год

Весь материал, приведенный в Ch. A. за год, сводится в четыре указателя:

1. Указатель авторов (Author Index).
2. Предметный указатель (Subject Index).
3. Указатель по формулам (Formula Index)—с 1920 г.
4. Указатель номеров патентов (Numerical patent Index) с 1935 г.

За каждое десятилетие выпускаются сводные указатели: (1907—1916 г.; 1917—1926 г.; 1927—1936 г.; 1937—1946 г.).

В указателях Ch. A. при номерах страниц ссылок—справа, внизу—ставятся маленькие буквы (a, b, c, d, e, f, g, h, i), обозначающие в какой части указанной страницы журнала, разделенной на 9 частей, следует искать нужную ссылку. Например: 798 a означает, что ссылка находится вверху страницы, а 798 h—внизу страницы (с 1934 до 1947 года эти обозначения давались маленькими цифрами—справа, вверху).

Буква P, стоящая перед номером страницы, обозначает, что реферируется патент.

Указатель авторов. Фамилии авторов в указателе пишутся латинским шрифтом так, как они даны в оригинале. Следует заметить, что русское в передается V:

Виноградова—Vinogradova; ж—Zh: Жуков—Zhukov; з—Z: Золотухина—Zolotukhina; с—s: Сабина—Sabinina; я—Ja: Яичников—Yaichnikov*.

Для правильного пользования указателем авторов необходимо знать транскрипцию фамилии автора в оригинальной работе.

Если статья написана несколькими авторами, то основная ссылка с указанием страницы приводится только при первой фамилии; остальные авторы приводятся в указателе только со ссылкой на первого. Авторами считаются также и юридические

лица, владеющие патентами, например: «Oil Process Ltd», «Carbide and Carbon Chemicals Corp».

Предметный указатель Chemical Abstracts является самым большим и сложным. Материал в нем систематизирован по понятиям, классам соединений и отдельным соединениям, как, например: Высушивание (см. также дегидратация химическим путем; дегидратация физиологическим путем; высушивающие агенты; приборы для сушки; выпаривание и др.); Коррозия; Электрический момент; Перегруппировки; Скорость реакции; Металлургия; Краски; Циклические соединения; Углеводороды; Спирты; Кетоны; Кислоты; Алкалоиды и т. д. Вследствие этого необходимо прибегать к перекрестной системе поисков нужных справок.

Неорганические соединения помещаются под их обычными названиями без указания валентности элемента; вслед за названием соединений элементов с переменной валентностью приводятся формулы, например: Copper chlorides—CuCl и CuCl₂; Iron chlorides—FeCl₂ и FeCl₃; Iron carbonils—Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉ и др.; Iron oxides—FeO; Fe₃O₄; Fe₂O₃. Исключение делается только для очень употребительных названий соединений, например Carbon dioxide, Carbon monoxide.

Комплексные неорганические соединения, не имеющие точно характеризующих их названий, приводятся под названиями тех соединений, которые входят во внутреннюю сферу комплекса, например: тетрааминокобальтинитрит находят под заголовками «Cobalt compounds» и «Amino compounds».

Органические соединения, структурная формула которых не установлена, не приводятся в предметном указателе, но приводятся в указателе по формулам. Органические соединения, как правило, называются по номенклатуре, принятой в Ch. A*.

1. Название соединения определяется его главной функцией. Главная функция не может рассматриваться, как замещающая группа. Так, например: C₃H₇OH—пропиловый спирт, а не оксипропан; CH₃CN—ацетонитрил, а не цианометан.

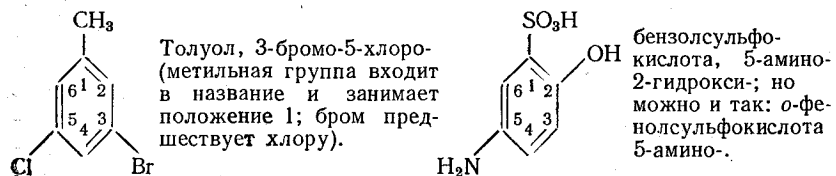
При наличии в соединении двух или большего числа функциональных групп—одна из них выбирается как «главная функция» и тогда она определяет название соединения, например: HO—C₆H₄—CN называется бензонитрил, гидрокси-, а не фенол, циано-; HOC₆H₄NH₂ называется фенол, амино-, а не анилин, гидрокси-.

2. Если в соединении имеется заместитель, то он ставится

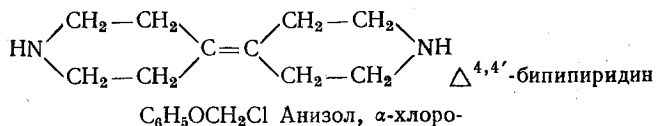
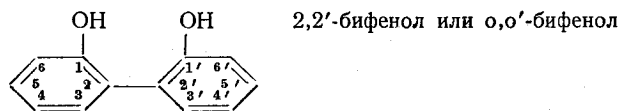
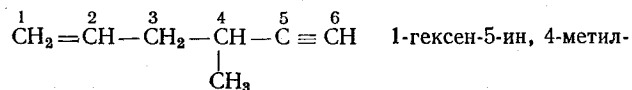
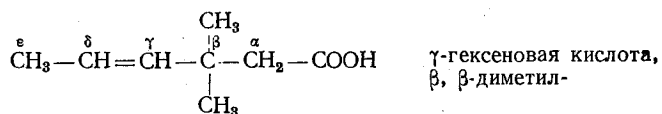
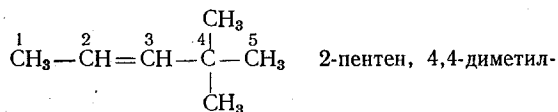
* На обороте третьего титульного листа 23-го номера журнала перед указателем авторов помещается русско-английский алфавит, применяемый в Ch. A.

* Подробности см. A. Patterson and C. Curran, Journ. Am. Chem. Soc., 39, 1623—1638 (1917), а также Ch. A 39, 5868—5975 (1945).

в конце названия. При наличии нескольких заместителей, их помещают в конце названия в алфавитном порядке: CH_2ClCOOH — уксусная кислота, хлоро-; $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ называется — пентан, 2-бromo-4-метил- (бром предшествует метилу по порядку алфавита).

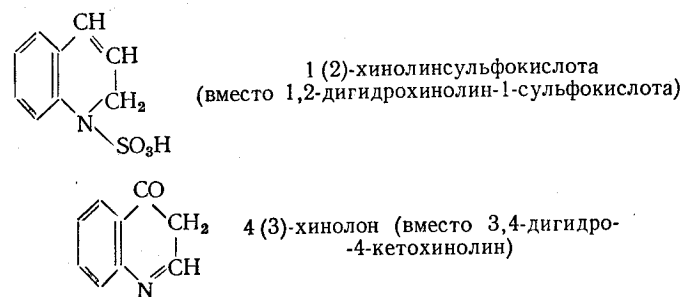


3. Если для данного соединения возможны несколько способов нумерации, то выбирается такая нумерация, при которой наименьший индекс дается «главной функции», если она имеется, затем для двойной связи, для тройной связи, для точки соединения, если молекула удвоена (в бициклических системах) и, наконец, для заместителей. Например:

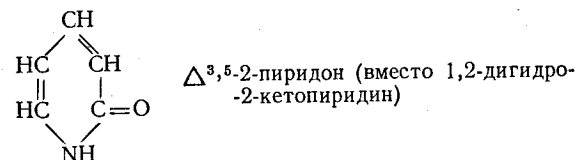


Если место функциональной группы должно быть обозначено индексом 1, то он опускается.

4. Цифры в скобках указывают положение атома водорода, определяющего структуру молекулы. Например:



В более простых циклических системах указывается положение оставшихся двойных связей. Например:



В рефератах *Ch. A.* соединения называются так, как они названы в оригинальных работах. Если название соединения было дано автором не по системе *Ch. A.* и не было изменено в предметном указателе, то в указателе после названия ставится звездочка*; если же поставлен знак кинжала †, то это означает, что название в указателе дано и не по номенклатуре автора и не по системе *Ch. A.* Очевидно, что в этом последнем случае соединение имеет не одинаковые названия в указателях — предметном указателе и указателе по формулам — и в реферате.

Предметным указателем пользуются большей частью для подбора литературы по общим вопросам, так как для нахождения органических и неорганических соединений удобнее и проще пользоваться указателем по формулам.

Для получения нужных справок по предметному указателю необходим перекрестный просмотр его по ряду понятий, например:

а) при подборе литературы по каталитическому гидрированию следует просмотреть, что содержится в указателе при понятиях восстановление (Reduction), гидрогенизация (Hydrogenation), катализ (Catalysis) и гидрогенолиз (Hydrogenolysis);

б) по конденсации — при конденсации химической (Condensation chemical), полимеризации (Polymerisation) и замыкании циклов (Ring closure);

в) по коррозии—при коррозии (Corrosion), кислотоупорных материалах (Acid-resistant Materials), щелочноупорных материалах (Alkali-resistant Materials), покрытиях (Coatings), облицовке (Lining), окраске (Paint), потускнению (Tarnishing), выветриванию (Weathering); по коррозии аппаратуры—при коррозии и названии металла, из которого аппаратура сделана.

Указатель по формулам выпускается с 1920 года. В него включаются не только все органические, но и неорганические соединения, которые систематизируются по металлам.

Неорганические соли органических кислот, а также продукты присоединения неорганических соединений к органическим приводятся при соединениях, производными которых они являются. Исключение—соли муравьиной, уксусной и щавелевой кислот, которые приводятся самостоятельно.

Полимеры неизвестной степени полимеризации приводятся при простейшей формуле. Гидратная вода в формулу не входит.

В валовых формулах (брутто-формулах) неорганических соединений элементы (со своими индексами) располагаются в алфавитном порядке, например: H_2O_4S (серная кислота); H_3O_4P (фосфорная кислота); BH_3O_3 (борная кислота); H_2O_4PRb (фосфат рубидия); H_2O_4Ti (титановая кислота); H_4JP_4 (йодистый фосфоний); HgO_4S (сульфат ртути).

В валовых формулах органических соединений сначала ставится С, затем Н и далее другие элементы в алфавитном порядке, например: $C_4H_5NO_3$ (малеинимид); $C_4H_9NO_2$ (нитробутан); $C_6H_7ClNO_2$ (нитрохлортолуол); $C_6H_4ClNO_5S$ (3-нитро-4-хлорбензолсульфокислота); $C_4H_6NiO_4$ (ацетат никеля).

На внешнем, верхнем углу каждой страницы указателя ставится валовая формула соединения, с которого эта страница начинается. *Чтобы найти какое-либо соединение надо сначала составить валовую формулу соединения. При составлении валовой формулы неорганических соединений элементы со своими индексами располагаются в алфавитном порядке. В валовых формулах органических соединений сначала ставится С, затем Н и далее все остальные элементы в алфавитном порядке.*

Указатель номеров патентов. В указателе номеров патентов, выпускаемом с 1935 года, номера патентов систематизированы по странам. В указателе приводится только номер патента и ссылка на страницу Ch. A., где находится реферат патента.

Для пользования указателем номеров патентов необходимо знать номер патента.

Журнал «Химия» основан в 1953 г. и начал издаваться со второй половины 1953 г.* Институте научной информации Академии наук СССР.

«Реферативный журнал Химия» охватывает литературу по химии с 1 января 1953 г. и выходит два раза в месяц. Сокращенное обозначение журнала: РЖХим.

В РЖХим реферируются периодические журналы, советские и зарубежные, и даются краткие сведения о новых книгах, монографиях, брошюрах и других неповторяющихся изданиях, о рецензиях на них, о диссертациях, о патентах.

РЖХим является наиболее полным по охвату химической литературы журналом; в нем обрабатывается до шести тысяч журналов и различных периодических изданий, в которых содержатся публикации по различным областям чистой и прикладной химии.

Рефераты в РЖХим распределяются по 14-ти основным разделам, каждый из которых имеет свои подразделы; список их (с указанием номеров страниц) приводится на внутренней стороне обложки каждого выпуска:

1. Методология химии. История химии. Общие вопросы.
2. Физическая химия.

Общие вопросы.

Строение вещества.

Атомное ядро.

Атом.

Молекула. Химическая связь.

Кристаллы.

Жидкости и аморфные тела. Газы.

Химия изотопов.

Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физикохимический анализ. Фазовые переходы.

Кинетика. Катализ. Механизм реакций. Горение.

Взрывы.

Фотохимия. Радиационная химия. Теория фотографического процесса.

Растворы. Теория кислот и оснований.

Электрохимия.

Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография.

Химия коллоидов. Дисперсные системы.

Физическая химия высокомолекулярных веществ.

3. Неорганическая химия. Комплексные соединения.
4. Космохимия. Геохимия. Гидрохимия.
5. Органическая химия.

* В 1953 г. вышло 6 номеров журнала.

- Теоретические и общие вопросы органической химии.
Синтетическая органическая химия.
Природные вещества и их синтетические аналоги.
Высокомолекулярные соединения.
6. Аналитическая химия.
Общие вопросы.
Анализ неорганических веществ.
Анализ органических веществ.
7. Общелабораторное оборудование. Контрольно-измерительные приборы.
8. Химическая технология. Химические продукты и их применение.
Общие вопросы.
Окислы. Кислоты. Основания. Соли.
Удобрения.
Пестициды.
Электрохимические производства. Электроосаждение.
Химические источники тока.
Силикаты. Стекло. Керамика. Вяжущие материалы.
Получение и разделение газов.
Подготовка воды. Сточные воды.
Переработка твердых горючих ископаемых.
Переработка природных газов и нефти. Моторное топливо.
Смазки.
- Промышленный органический синтез.
Промышленный синтез красителей.
Крашение и химическая обработка текстильных материалов.
Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы.
Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики.
Фотографические материалы.
Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика.
Каучук натуральный и синтетический. Резина.
Синтетические полимеры. Пластмассы.
Лаки. Краски. Эмали. Олифы. Сиккативы.
Лесохимические продукты. Целлюлоза и ее производные.
- Бумага.
Искусственное и синтетическое волокно.
Жиры и масла. Мыла. Воски. Моющие средства. Флото-реагенты.
Углеводы и их переработка.
Бродильная промышленность.
Пищевая промышленность.
Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки.
Прочие производства.
9. Коррозия. Защита от коррозии.

10. Процессы и оборудование химических производств.
11. Техника безопасности. Санитарная техника*.
12. Новые книги, поступившие в редакцию.
13. Авторский указатель.
14. Указатель держателей патентов.
Двухнедельный номер (выпуск) РЖХим включает 400—450 страниц текста. Страницы большого формата и потому разделены пополам по вертикали.

В отдельном выпуске журнала рефераты (описания публикаций) располагаются в систематическом порядке по указанным выше разделам, однако не все разделы обязательно представлены в каждом выпуске журнала. Внутри каждого из разделов установлен следующий порядок размещения материала: журнальные статьи, книги, рецензии, диссертации и патенты. Описание публикаций в РЖХим дается в виде реферата, аннотации или библиографического описания.

Каждое описание имеет свой порядковый номер. *Все ссылки в журнале и в указателях даются на эти номера, а не на страницы журнала.* Нумерация описаний принята сквозная в пределах одного года.

На обложке и на первой странице каждого выпуска журнала указываются первый и последний номер рефератов и других описаний, помещенных в этом выпуске.

Номера некоторых описаний (рефератов, аннотаций и др.) снабжены буквенными индексами, а именно: книги имеют после номера описания букву «К» (например, 120 К); рецензии—буквы «РЕЦ» (например, 130 РЕЦ); авторефераты или рефераты диссертаций—букву «Д»; описания патентов—букву «П» (например, 305 П). Эти буквы всегда присоединяются к номеру описания реферата, аннотации и др. (в указателях, при ссылках и т. д.).

Типовой вид отдельного реферата.

Заглавие—для иностранных публикаций в переводе на русский язык; фамилии авторов в русской транскрипции; заглавие в оригинальной транскрипции; фамилии авторов в оригинальной транскрипции; название журнала в сокращенном** виде, год (календарный), том, номер выпуска и страницы, на которых

* В 1953—1954 гг. каждый выпуск «РЖХим» содержал раздел «Биологическая химия», помещавшийся вслед за разделом «Органическая химия». С 1955 г. раздел «Биологическая химия» выходит отдельными выпусками журнала.

** Полный список журналов и других периодических изданий, обрабатываемых Институтом научной информации, будет опубликован отдельной книгой, где будут также указаны принятые в РЖХим сокращения названий этих журналов.

напечатан оригинал статьи; текст реферата; начальные буквы имени и фамилии референта.

При описании патентов указывается автор и фирма—владелец (юридическое лицо) или автор, фирма и организация, являющаяся держателем патента.

Объем рефератов различен. Наиболее кратки рефераты патентов. Теоретическая часть работы реферирована обычно кратко; экспериментальные данные приводятся более подробно, причем указываются константы описываемых соединений (данные анализа опускаются). Структурные формулы приводятся лишь в случае действительной необходимости. Из литературных сносок, имеющих в оригинальной статье, приводятся лишь наиболее важные.

Реферат из РЖХим или другого реферативного журнала не может заменять подлинника статьи. Если подлинника статьи в библиотеке не имеется, то выписывают из РЖХим фотокопию этой статьи.

В рефератах принята ограниченная система условных сокращений и обозначений, список которых приводится в конце каждого выпуска.

В РЖХим принята следующая система ссылок.

Ссылки *внутренние* (в тексте рефератов) даются с указанием серии, года и порядкового номера реферата; так, например, на реферат, помещенный в основном выпуске, дается ссылка следующим образом: «см. РЖХим, 1955, 283»; на реферат, помещенный в выпуске «Биологическая химия», — «см. РЖХим Бх, 1955, 723». Ссылки на оригинальные работы, цитируемые в тексте реферата, даются следующим образом: в скобках указывается автор (в оригинальной транскрипции), сокращенное название журнала, год, том, страница; если ссылка касается автора реферированной статьи, фамилия автора в скобках не приводится.

Ссылки *перекрестные* (в конце разделов) даются на номера рефератов, помещенных в других разделах этого выпуска журнала и имеющих отношение к данному разделу. Перекрестные ссылки оформляются следующим образом: на основной выпуск — на номер реферата; на выпуск «Биологическая химия» — на номер реферата, сопровождаемый буквами «Бх» (например: см. также 728, 1286, 128 Бх и т. д.).

В конце каждого выпуска РЖХим имеется авторский указатель к выпуску (отдельно в русской транскрипции и отдельно на языке оригинала) и указатель фирм—держателей патентов. Все годовые указатели (авторский, предметный, формульный и др.) будут даваться к годовому комплекту всего «Реферативного Журнала Химия», включающего основные выпуски и выпуски. «Биологическая химия».

Последний номер (№ 24) за 1954 г. РЖХим представляет собой объединенный авторский указатель ко всем ранее вышедшим выпускам журнала, то есть к № 1—6 за 1953 г. и № 1—23 за 1954 г.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ Ф. Ф. БЕЙЛЬШТЕЙНА

Кардинальным систематическим справочником, в котором описываются все органические соединения, является справочник Ф. Ф. Бейльштейна—Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie.

Первые три издания справочника были выпущены Ф. Ф. Бейльштейном, русским профессором и академиком: 1-ое издание (1881—1883 г.) было выпущено в двух томах; 2-ое издание (1887—1890 г.) — в трех томах; 3-е издание (1892—1906 г.) состояло из четырех основных и пяти дополнительных томов и охватывало литературу до 1900—1903 года.

С 1918 года начало выходить 4-е издание Бейльштейна, издаваемое Немецким химическим обществом**. Во всех основных томах этого издания литературный материал охвачен по 31 декабря 1909 года; в томах первого дополнения (Erstes Ergänzungswerk) с 1910 года по 31 декабря 1919 года и в томах второго дополнения (Zweites Ergänzungswerk) с 1920 года по 31 декабря 1929 года.

Принципы систематики справочника подробно изложены в специальном приложении—«System der organischen Verbindungen. Ein Leitfaden für Benutzung von Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie» (1929 г.), — заключающем в себе: 1) руководящие указания по систематике, 2) основные положения системы, 3) ключ к систематическим классам, 4) указатель обычных названий, 5) алфавитный указатель классов и пр.

Каждый приступающий к работе со справочником Бейльштейна должен прочесть введение к первому тому. В начале первого тома дается объяснение к пользованию справочником (стр. XIX—XXIV), список сокращенных обозначений литературных источников (стр. XXV), синоптическая таблица важнейших литературных источников (стр. XXVI—XXIX***) и список условных сокращений общеупотребительных терминов (стр. XXX). Далее приводится краткое перечисление содержа-

* Более подробные сведения о построении отдельных выпусков РЖХим можно найти в сообщении «От Редакции», помещенном в начале 1-го выпуска журнала за 1953 г.

** Julius Springer, Berlin и фотокопированное издание Edwards Brothers Inc., Ann Arbor, Michigan. U. S. A.

*** Более полные синоптические таблицы важнейших литературных источников приведены во втором дополнении.

ния всех разделов справочника (стр. XXXI—XXXV) и затем следует изложение основных положений, принятых в справочнике систематики (стр. 1—46).

В начале каждого тома даются таблицы сокращенных обозначений названий журналов и условных сокращений в тексте.

В дополнительных томах—после наименования соединения дается в скобках ссылка на страницу основного тома, где описывается это же соединение.

Дополнительные тома имеют двойную нумерацию страниц: цифры наверху в углу страницы указывают номера страниц данного тома, цифры, наверху в середине—страницы соответствующего основного тома.

При описании органических соединений, способов их получения, их свойств, превращений и т. д. в справочнике Бейльштейна с исчерпывающей полнотой даются ссылки на оригинальную литературу.

Описание каждого соединения дается по одному общему типу:

1) Название соединения (по различным номенклатурам) и формула.

2) Нахождение в природе, образование соединения в различных случаях (B.—Bildung) и получение соединения (Darst.—Darstellung).

3) Физические свойства.

4) Химические превращения и реакции.

5) Физиологические свойства.

6) Аналитические данные.

7) Производные—сначала продукты присоединения (молекулярные соединения, соли), далее продукты замены водородов в функциональных группах, а затем в радикале.

Этот материал излагается у Бейльштейна с предельной сжатостью и потому изобилует условными сокращениями.

При цитировании работы литературная ссылка—фамилия автора, сокращенное название журнала, том и страница—приводится полностью только один раз; при последующих упоминаниях той же работы (при описании физических свойств, химических превращений соединения и т. д.) приводится в скобках лишь начальная буква ранее цитированной фамилии автора.

Основные принципы систематики

В справочнике Бейльштейна все органические соединения сгруппированы в четыре отдела:

I—Ациклические соединения—соединения с открытой цепью атомов углерода—I—IV том.

II—Изоциклические соединения—соединения циклические, циклы в которых образованы только из атомов углерода (карбоциклические соединения)—V—XVI том.

III—Гетероциклические соединения—соединения, циклы в которых образованы не только атомами углерода, но также и атомами азота, серы, кислорода и др.—XVII—XXVII том.

IV—Природные продукты—природные органические соединения, структурные формулы которых неизвестны или не полностью установлены, вследствие чего они не могли быть отнесены в один из первых отделов—XXX—XXXI том.

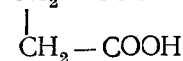
Внутри первых двух отделов материал располагается в одинаковом порядке.

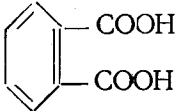
XXVIII и XXIX тома представляют собой сводные указатели к предыдущим двадцати семи томам (основным и первого дополнения): XXVIII том—указатель предметный; XXIX том—указатель по формулам.

Следующие положения являются основными в системе справочника Бейльштейна:

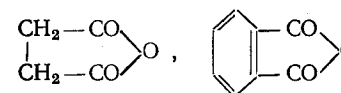
1. Место соединения в справочнике определяет «принцип наиболее позднего положения в системе» (Prinzip der spätesten Systemstelle)

Это означает, что в качестве основной части молекулы, определяющей место соединения в классификации, принимается та часть, по которой соединение можно поместить как можно дальше. Так, янтарная кислота $\text{CH}_2\text{—COOH}$ описывается в I



отделе, фталевая кислота  — во II разделе, но янтар-

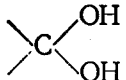
ный и фталевый ангидриды



описываются в III разделе, как гетероциклические соединения.

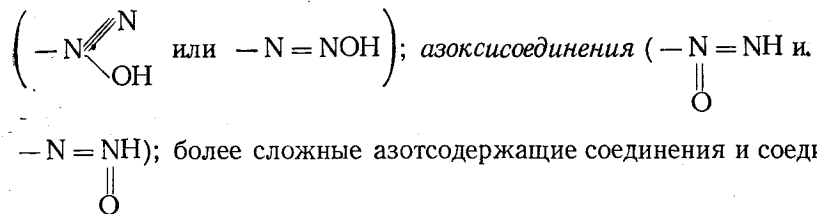
2. Основой для выделения самостоятельного класса является «функциональная группа», то есть характерная группа соединения.

По принятой в справочнике системе «функциональными группами» считаются только такие группы, которые содержат водород. В их число включается и карбонильная группа,

рассматриваемая как ангидридная форма от . К сое-

динениям с «функциональными группами» отнесены также металлоорганические соединения.

Поэтому в справочнике выделяются следующие классы соединений, располагаемые в таком порядке: *углеводороды*; *оксисоединения* ($-\text{OH}$); *оксосоединения* ($-\text{CHO}$ или $>\text{C}=\text{O}$); *карбоновые кислоты* ($-\text{COOH}$); *сульфиновые кислоты* ($-\text{SO}_2\text{H}$); *сульфокислоты* ($-\text{SO}_3\text{H}$); *селеновые соединения* ($-\text{SeO}_2\text{H}$ и $-\text{SeO}_3\text{H}$); *амины* ($-\text{NH}_2$); *гидроксиламины* ($-\text{NHOH}$); *гидразины* ($-\text{NHNH}_2$); *азосоединения* ($-\text{N}=\text{NH}$); *дiazосоединения*

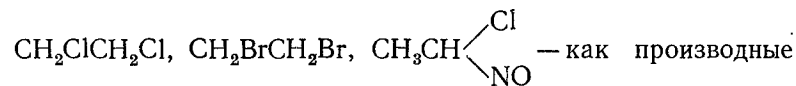


более сложные азотсодержащие соединения и соединения с другими элементами и металлами.

Соединения этих классов являются по систематике «основными соединениями» и потому имеют свой порядковый номер.

Таким образом в систематике Бейльштейна галогены (F, Cl, Br, J); нитрогруппа (NO); нитрогруппа (NO_2) и азидогруппа (N_3) не считаются «функциональными группами». Поэтому галогенпроизводные, нитрозосоединения, нитросоединения, как «нефункциональные» производные приводятся после соединений, из которых они могут быть получены путем замены водорода на галоген, нитрогруппу, нитрогруппу.

Например: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , CH_3NO_2 описываются как производные метана;



этана (а не этилена);

CCl_3CHO — как производное уксусного альдегида;

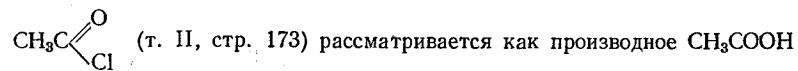
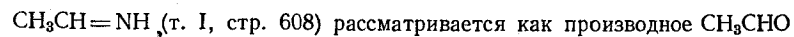
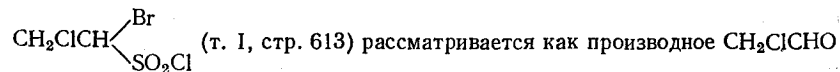
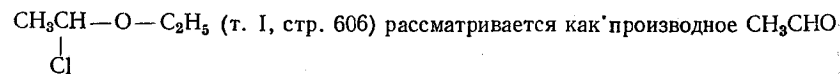
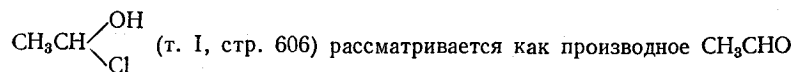
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$ — как производные бензола;

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$ — как производное фенола.

Если «нефункциональные группы» находятся при том же атоме углерода, у которого стоит «функциональная» группа (NH_2 , OH , SO_3H и др. или атом O), то такие соединения рассматриваются, как производные отвечающих им карбонильных соединений или кислот; так же рассматриваются и соединения

многократной углеродазотной связью. Например:



3. В каждом классе сначала описываются наиболее насыщенные соединения. Так, в классе ациклических углеводородов, с которого начинается отдел I (ациклические соединения) сначала описываются углеводороды ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, затем ряда C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и т. д. В каждом ряду углеводороды располагаются в порядке возрастания количества углеродных атомов; изомеры располагаются в порядке возрастания разветвленности углеродной цепи. Например:

углеводороды ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$: CH_4 ; C_2H_6 ; C_3H_8 ; C_4H_{10} — бутан; изобутан; C_5H_{12} — пентан; 2-метилбутан; 2,2-диметилпропан; C_nH_{2n} : CH_2 — (метилен); C_2H_4 — этилен (этен); C_3H_6 — пропилен (пропен); C_4H_8 — бутен-1; бутен-2; метилпропен; C_5H_{10} — пентен-1; пентен-2; 2-метилбутен-1; 2-метилбутен-2; 2-метилбутен-3;

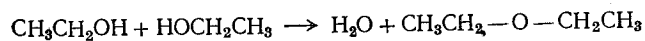
$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$: C_2H_2 — ацетилен (этин); C_3H_4 — пропин; пропadiен (аллен); C_4H_6 — бутин-1; бутин-2; бутadiен-1,2; бутadiен-1,3.

Во II отделе (изоциклические соединения) описание начинается с циклопарафиновых углеводородов ряда C_nH_{2n} : C_3H_6 — циклопропан; C_4H_8 — циклобутан; C_5H_{10} — циклопентан; C_6H_{12} — циклогексан и т. д., причем изомеры располагаются здесь в порядке уменьшения числа звеньев в цикле (C_5H_{10} : циклопентан; метилциклобутан; 1,1-диметилциклопропан) и по возрастанию числа циклов. Полициклические конденсированные системы описываются раньше неконденсированных (декалин раньше дициклогексила; нафталин раньше дифенила).

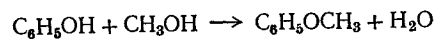
Аналогично — в III отделе описание начинается с наиболее насыщенных гетероциклических соединений.

4. При составлении каждого нового класса сначала описываются моnofункциональные соединения и далее соединения с многократными одинаковыми функциями (ROH... R'(OH)₂... R''(OH)₃... R'''(OH)₄... и т. д.; RCOOH... R'(COOH)₂... R''(COOH)₃... и т. д.), а затем уже присоединяются все описанные ранее группы и получаются классы гетерофункциональных соединений (оксикислоты, кетонокислоты и т. д.). К новому классу с новой функциональной группой переходят только после исчерпывающего полного описания предыдущего класса соединений.

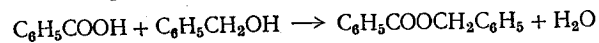
5. Соединения с открытой цепью атомов углерода, содержащие в этой цепи и атомы O, N или S—рассматриваются как производные, образовавшиеся при отщеплении воды от двух органических соединений (или органического и неорганического соединений)—от основного соединения и сочетающегося соединений (Kuppelungsverbindungen). Поэтому диэтиловый эфир описывается непосредственно после этилового спирта, как производное последнего:



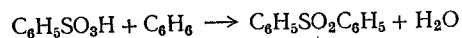
Когда приходится выбирать основное соединение из двух или нескольких возможных, то руководствуются «принципом наиболее позднего положения в системе» и в качестве основного соединения рассматривают то, которое расположено в справочнике наиболее далеко. Поэтому, например, анизол рассматривают как производное фенола, а не метилового спирта:



бензойнобензиловый эфир—производное бензойной кислоты, а не бензилового спирта:



дифенилсульфон—производное бензолсульфокислоты, а не бензола:



6. Соединения, содержащие неокисленную серу (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды) рассматриваются, как производные соответствующих соединений, содержащих кислород (соответственно спиртов, эфиров).

7. Соединения производные располагаются в справочнике после основного соединения в следующем порядке:

а) производные за счет изменения «функциональной» группы («функциональные производные»),

б) производные за счет замещения водорода на нефункциональные группы (Hlg, NO, NO₂, N₃) («нефункциональные производные»),

в) производные за счет замещения кислорода на серу—тиосоединения.

Таким образом каждое основное соединение каждого класса органических соединений описывается совместно с его «функциональными» и «нефункциональными» производными.

Распределение классов органических соединений (то есть всех основных соединений) по томам справочника Бейльштейна приводится в таблице 12.

Таблица 12

Распределение классов органических соединений (основных соединений) по томам 4-го издания справочника Бейльштейна

№ тома	Год издания	№ систем	Система	Содержание (примеры—по номерам страниц основных томов)
--------	-------------	----------	---------	--

Отдел I. Ациклические соединения

I	1918	1—151	Углеводороды и нефункциональные производные их	Метан, 56; Этан, 80. Этилен, 180. Ацетилен, 228
I первое дополнение	1928	1—151		
I второе дополнение	1941	1—151	Окиссоединения (а также тиолы); их функциональные и нефункциональные производные	Спирты: метиловый спирт, 273. Этиловый спирт, 292. Простые эфиры: диэтиловый эфир, 314, Этилмеркаптан, 340. Гликоли: этиленгликоль, 465. Глицерин, 502
			Оксосоединения и нефункциональные производные их	Альдегиды: формальдегид, 558; ацетальдегид, 594. Кетоны: ацетон, 635. Кетен, 724. Диальдегиды. Дикетоны
			Оксиоксоединения	Альдегидспирты: гликолевый альдегид, 817; альдоль, 824. Кетонспирты: оксиацетон, 821. Моносахариды: пентозы, 858; гексозы, 878

Продолжение

№ тома	Год издания	№ систем	Система	Содержание (примеры—по номерам страниц основных томов)
II	1920	152—194	Карбоновые кислоты; их функциональные и нефункциональные производные	Муравьиная кислота, 8; уксусная кислота, 96; щавелевая кислота, 502; малоновая кислота, 566; янтарная кислота, 601; фумаровая кислота, 737. Три-тетра- и др. поликарбоновые кислоты Эфиры кислот
II первое дополнение	1929	152—194		
II второе дополнение	1942	152—194		
III	1921	195—322	Оксикарбоновые кислоты	Двуокись углерода, 4. Карбаминная кислота, 20. Мочевина, 42. Гликолевая кислота, 228; молочная кислота, 261; винные кислоты, 481; лимонная кислота, 556. Эфиры кислот. Глиоксалева кислота, 594; ацетоуксусная кислота, 630. Эфиры кислот Глюкуроновая кислота, 883
III первое дополнение (вместе с IV)	1929	195—449		
III второе дополнение (вместе с IV)	1942	195—449	Оксикарбоновые кислоты; Оксиксокарбоновые кислоты	
IV	1922	323—449	Сульфидные и сульфоновые кислоты; их функциональные и нефункциональные производные	Этансульфиновая кислота, 1 Этансульфокислота, 5 Сульфоуксусная кислота, 21
IV первое дополнение	1929	195—449		
IV второе дополнение	1942	195—449	Амины и нефункциональные производные их Аминоспирты Аминокислоты	Метиламин, 32. Диметиламин, 39. Триметиламин, 43 Аминоэтиловый спирт (этанолламин), 274 Аминоацетальдегид, 307. Аминоацетон, 314 Глюкозамин, 328 Глицин (аминоуксусная кислота), 333 Пептиды

Продолжение

№ тома	Год издания	№ систем	Система	Содержание (примеры—по номерам страниц основных томов)
			Другие азотистые соединения Металлоорганические соединения	Гидроксиламины, 534. Гидразины, 546. Азосоединения, 562. Их функциональные и нефункциональные производные Арсены, фосфины, стибины, висмутины и др., т. е. соединения, содержащие C—As, C—P, C—Sb, C—Bi и др. 580 Магнийорганические соединения

Отдел II. Изоциклические соединения

V	1922	450—498	Углеводороды и нефункциональные производные их	Циклопропан, 15; циклобутан, 17; циклопентан, 19; циклогексан, 20. Циклопентен, 61. Циклогексен, 63. Декалин, 92. Дициклогексил, 108. Циклопентадиен, 112; циклогексадиен, 113. Бензол, 179 (хлорбензол, нитробензол и др.). Толуол, 280; ксилол, 362 Нафталин, 531. Дифенил, 576. Антрацен, 657. Трифенилметан, 698
V первое дополнение	1930	450—498		
V второе дополнение	1943	450—498		
VI	1923	499—608	Оксисоединения (а также тиолы)	Циклобутанол, 4; циклопентанол, 5; циклогексанол, 5. Ментол 28. Фенол (хлорфенолы, нитрофенолы и др.), 110; крезол, 349. Бензиловый спирт, 428. Нафтолы, 596. Резорцин, 796. Гидрохинон, 836. Пирогаллол, 1071
VI первое дополнение	1931	499—608		
VI второе дополнение	1944	499—608		

№ тома	Год издания	№ систем	Система	Содержание (примеры—по номерам страниц основных томов)
VII	1925	609—736	Оксосоединения	Циклобутанон, 5; циклопентанон, 5; циклогексанон, 8. Камфора, 101
VII первое дополнение (вместе с VIII)	1931	609—890		
VII второе дополнение	1948	609—736		
VIII	1925	737—890	Оксиоксосоединения	Циклогексанолон, 2. Салициловый альдегид, 31. Бензоин, 166. Ванилин, 247. Аурин, 361. Розоловая кислота, 365. Ализарин, 439.
VIII первое дополнение	1931	609—890		
VIII второе дополнение	1948	737—890		
IX	1926	891—1050	Моно- и поликарбоновые кислоты	Циклопропанкарбоновая кислота, 4; циклобутанкарбоновая кислота, 5; циклопентанкарбоновая кислота, 6; циклогексанкарбоновая кислота, 7
IX первое дополнение	1932	891—1050		
IX второе дополнение	1949	891—1050		
X	1927	1051—1504	Окси- и оксокарбоновые кислоты	Циклобутанолкарбоновая кислота, 3; циклогексанолкарбоновая кислота, 4
X первое дополнение	1932	1051—1504		
X второе дополнение	1949	1051—1504		
				Салициловая кислота, 43; миндальная кислота, 194; галловая кислота, 470
				Бензоилбензойные кислоты, 747. Бензоил-ацетоуксусный эфир, 817
				Оксикетокарбоновые кислоты, 943

№ тома	Год издания	№ систем	Система	Содержание (примеры—по номерам страниц основных томов)
XI	1928	1505—1591	Сульфиновые и сульфоновые кислоты; их функциональные и нефункциональные производные	Бензолсульфиновая кислота, 2. Бензолсульфокислота, 26; толуолсульфокислота, 97. Нафталинсульфокислоты, 155. Фенолсульфокислоты, 234. Нафтолсульфокислоты, 269. Камфорсульфокислоты, 345
XI первое дополнение (вместе с XII)	1933	1505—1739		
XI второе дополнение	1950	1505—1591	Селениновые и селеноновые кислоты	
XII	1929	1592—1739	Амины: моноамины; их функциональные и нефункциональные производные	Циклопропиламин, 3; циклогексиламин, 5. Анилин, 59; ацетанилид, 237; броманилины, 631. Толуидины, 772. Бензиламин, 1013. Нафтиламины, 1212
XII первое дополнение	1933	1505—1739		
XII второе дополнение	1950	1592—1739		
XIII	1929	1740—1871	Амины: ди- и полиамины; оксиамины	о-Фенилендиамин, 6. Бензидин, 314. о-Аминофенол, 354. Аминонафтолы, 667. Парарозанилин, 750
XIII первое дополнение (вместе с XIV)	1933	1740—1928		
XIII второе дополнение	1950	1740—1871		
XIV	1931	1872—1928	Амины: оксоамины; оксиоксоамины; аминокрбоновые кислоты; аминокрбоновые кислоты; аминосульфокислоты	Аминометанон (пулгонамн), 2. Аминобензальдегид, 21. Аминоацетифеноны, 41. Аминобензофеноны, 76. Аминоантрахиноны, 177
XIV первое дополнение	1933	1740—1928		
XIV второе дополнение	1951	1872—1928		
				Аминоализарины, 285. Антралиловая кислота, 310
				Аминосалициловые кислоты, 579
				Сульфаниловая кислота, 695

№ тома	Год издания	№ систем	Система	Содержание (примеры—по номерам страниц основных томов)
XV	1932	1929—2084	Гидроксиламины Гидразины Оксигидразины	Борнилгидроксилламин, 2. β -Фенилгидроксиламин, 2
XV первое дополнение (вместе с XVI)	1934	1929—2358	Гидразинкарбонные кислоты	Фенилгидразин, 67. Фенилгидразон ацетальдегида, 127
XV второе дополнение	1951	1929—2084		2,4-Динитрофенилгидразин, 489 <i>n</i> -Дидразинбензойная кислота, 631
XVI	1933	2085—2358	Азосоединения. Диазосоединения	Азобензол, 8; азотолуол, 60; азонфталины, 79. Азофенол, 90; азокрезол, 130. Азобензойные кислоты, 228
XVI первое дополнение	1934	1929—2358	Триазины.	Диазобензол, 428. Диазобензолсульфокислоты, 557
XVI второе дополнение	1951	2085—2358	Фосфины, арсины, стибины и др. металлоорганические соединения	Азоксибензол, 621 Фенилнитрамин, 661 Диазоаминобензол, 687 Трифенилфосфин, 759 Трифениларсин, 828 Фениларсиновая кислота, 868. Сурьмяноорганические соединения, 891

Отдел III. Гетероциклические соединения

XVII	1933	2359—2503	Соединения с одним циклически связанным атомом кислорода (S, Se или Te)	Окись этилена, 4; окись пропилена, 6. Тетрагидрофуран, 10. Тетрагидропирин, 12. Фуран, 27. Тиофен, 29. Селенофен, 36
XVII первое до-	1934	2359—3031		

№ тома	Год издания	№ систем	Система	Содержание (примеры—по номерам страниц основных томов)
полнение (вместе с XVIII и XIX) XVII второе дополнение	1952	2359—2503		Фуриловый спирт, 112. Бутиролактон, 234. Фурфурол, 272. 2-Ацетилтиофен, 287. Ксантон, 355. Янтарный ангидрид, 404. Маленовый ангидрид, 432. Фталевый ангидрид, 469
XVIII	1934	2504—2665	Соединения с одним циклически связанным атомом кислорода (S, Se или Te): окисосоединения; оксосооединения; карбоновые кислоты; сульфокислоты; аминокислоты; гидроксиламины; гидразины; азо- и диазосоединения; металлоорганические соединения	Оксибутиролактон, 2 Фенолфталеин, 143 Пироглизиновая кислота, 272. Фурилакриловая кислота, 300 Сульфокислоты, 568 Амины, 583. Гидроксилламин, 637. Гидразины, 639. Азосоединения, 643. Диазосоединения, 651 Металлоорганические соединения, 653
XVIII первое дополнение	1934	2359—3031		
XVIII второе дополнение	1952	2504—2665		
XIX	1934	2666—3031	Соединения с двумя циклически связанными атомами кислорода; окисосоединения; оксосооединения; карбоновые кислоты; сульфокислоты; амины и др. Соединения с 3, 4, 5... циклически связанными атомами кислорода	Диоксан, 1. Изосафрол, 35. Сафрол, 39. Диантрен, 45. Угольный эфир этиленгликоля (этиленкарбонат), 100 Пиперонал, 115. Дифуроил, 166. Тиондигло, 177. Флуоресцен, 222. Пиперониловая кислота, 269 Соединения с тремя циклически связанными атомами кислорода, 381; с четырьмя—433; с пятью—459...
XIX первое дополнение	1934	2359—3031		
XIX второе дополнение	1952	2666—3031		

№ тома	Год издания	№ систем	Система	Содержание (примеры—по номерам страниц основных томов)
XX XX первое дополнение (вместе с XXI и XXII) XX второе дополнение	1935 1935 1953	3032—3102 3032—3457 3032—3102	Соединения с одним циклически связанным атомом азота	Этиленимин, 1. Пирролидин, 4. Пирролин, 133. Пиррол, 159. Пиридин, 181. Индол, 304. Хинолин, 339. Изохинолин, 380. Карбазол, 433. Акридин, 459
XXI XXI первое дополнение XXI второе дополнение	1935 1935 1953	3103—3241 3032—3457 3103—3241	Соединения с одним циклически связанным атомом азота: оксисоединения; оксосоединения; оксиксосоединения	Атропин, 27. Оксипиридины, 43. Индоксил, 69. Оксихинолины, 77. Папаверин, 220 α -Пирролидон, 236. Сукцинимид, 369. Изатин, 432. Фталимид, 458
XXII XXII первое дополнение XXII второе дополнение	1935 1935 1953	3242—3457 3032—3457 3242—3457	Соединения с одним циклически связанным атомом азота: карбоновые, оксикарбоновые и оксиксокарбоновые кислоты; сульфо-кислоты; аминокрбоновые кислоты; гидразины; азо- и диазосоединения. С—Mg—соединения	Пролин, 2. Пирролкарбоновая кислота, 22. Никотиновая кислота, 38 Хинолин-2-карбоновая кислота, 71. Цинхомероновая кислота, 155 Индоксиловая кислота, 226. Хинолинсульфо-кислоты, 390 2-Аминопиридин, 428. Триптофан, 545 Гидразины, 563. Азосоединения 572. Диазосоединения, 590
XXIII XXIII первое дополнение (вместе с XXIV и XXV) XXIII второе дополнение	1936 1936 1954	3458—3554 3458—3793 3458—3554	Соединения с двумя циклически связанными атомами азота; оксисоединения	Пиперазин, 4. Диазометан, 25. Пиразол, 28. Пиразол, 39. Пиримидин, 89. Пиразин, 91. Никотин, 110. Дипиридил, 199. Фенантролин, 227. Цинхонин, 424. Хинин, 511. Белое индиго, 538

№ тома	Год издания	№ систем	Система	Содержание (примеры—по номерам страниц основных томов)
XXIV XXIV первое дополнение XXIV второе дополнение	1936 1936 1954	3555—3633 3458—3793 3555—3633	Соединения с двумя циклически связанными атомами азота: оксосоединения	Пиразолон, 13. Антипирин, 27. Пикролоновая кислота 51. Гидантоин, 242. Урацил, 312. Индиго, 416. Барбитуровая кислота, 467. Аллоксан, 500
XXV XXV первое дополнение XXV второе дополнение	1936 1936 1954	3634—3793 3458—3793 3634—3793	Соединения с двумя циклически связанными атомами азота: оксиксосоединения; карбоновые кислоты; сульфо-кислоты; амины; гидразины; азо- и диазосоединения; P-, As- и Hg—соединения	Оксиндентрен, 102. Диазоуксусная кислота, 109. Пиразинкарбоновая кислота, 125. Индигодисульфокислота (индигокармин), 304 Аминопиразол, 326 Пирамидон, 452; Аллантоин, 474 Мурексид, 499 Гистидин, 513 Гидразины, 531. Азосоединения, 535
XXVI XXVI первое дополнение (вместе с XXVII) XXVI второе дополнение	1937 1938 1954	3794—4187 3794—4720 3794—4187	Соединения с тремя, четырьмя, пятью, шестью, семью и восемью циклически связанными атомами азота; оксисоединения; оксосоединения; карбоновые кислоты; сульфокислоты; амины; гидразины; азо- и диазосоединения	Альдегидаммиак, 6 Триазол, 11 Циануровая кислота, 231 Бензотриазолкарбоновая кислота, 291 Тетразол, 346. Пурин, 354. Ксантин, 447. Кофеин, 461. Мочевая кислота, 513

Продолжение

№ тома	Год издания	№ систем	Система	Содержание (примеры—по номерам страниц основных томов)
XXVII	1937	4199—4720	Гетероциклические соединения с циклически связанными атомами кислорода и азота; соединения с другими гетероатомами—P, Si, Hg	Морфолин, 5. Тиазол, 15
XXVII первое дополнение	1938	3794—4720		Скополамин, 99. Аминотиазол, 155
XXVII второе дополнение	1955	4199—4720		Сахарин, 168 Метиленблау, 393 Изоцинхонин, 583 Фурилтетразол, 794

Сводные указатели к I—XXVII основным томам и томам первого дополнения

Предметный указатель			
XXVIII	1938	часть I: A—G	K основным томам
	1955	» »	K первому и второму дополнениям
	1939	часть II: H—Z	K основным томам

Указатель по формулам			
XXIX	1939	часть I: C ₁ —C ₁₃	
	1940	часть II: C ₁₄ —C ₁₀₆	

Отдел IV. Природные продукты			
XXX	1938	4723—4723а	Природные продукты Каучук, 1; гуттаперча и балата, 64 Каротиноиды, 81

XXXI	1938	4746—4767а	Природные продукты I часть. Углеводы. Моносахариды: арабиноза, 32. Глюкоза, 83. Фруктоза, 321. Олигосахариды: целлобиоза, 380. Мальтоза, 386. Лактоза, 407. Рафиноза, 462.
------	------	------------	---

Правила пользования справочником Бейльштейна

Химику-органику приходится постоянно обращаться к справочнику Бейльштейна за получением ответа на вопросы о способах получения нужных соединений, об их термической устойчивости, электропроводности, физиологическом действии, тем-

пературе плавления различных кристаллических производных и т. д. Но основным является вопрос о том, описано ли это соединение в справочнике Бейльштейна, или за тот период времени, который охватывается Бейльштейном, это соединение никем еще получено не было.

Поиски по соответствующим разделам Бейльштейна должны быть особо тщательными, когда надо окончательно убедиться в том, что нужное соединение действительно не было еще тогда никем получено и не описано в справочнике. Однако полная уверенность может быть только в том случае, если поиски по справочнику производились правильно, то есть в согласии с основами принятой в нем системы построения классификации органических соединений и расположения материала во всем справочнике.

Для правильного ведения поисков необходимо прежде всего точно определить, как должно рассматриваться Бейльштейном нужное соединение: как «основное» или «производное».

«Основное» соединение находят в соответствующем томе по алфавитному указателю в конце тома или составляют валовую формулу соединения, вычисляют формулу гомологического ряда, к которому оно принадлежит и по оглавлению находят раздел, в котором сгруппированы изомеры, отвечающие вычисленной валовой формуле.

«Производное» соединение находят при «основном» соединении. Чтобы определить при каком «основном» соединении оно должно приводиться в Бейльштейне, необходимо написать структурную формулу нужного соединения, а затем в зависимости от его природы.

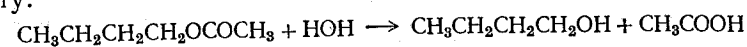
1. Произвести гидролиз по C—O или C—N связям.
2. Заместить нефункциональные группы на водород.
3. Заместить S на O в тиосоединениях.

Определив таким путем «основное» соединение и его место в справочнике, легко находят нужное соединение среди «функциональных» или «нефункциональных» производных основного соединения.

Примеры: 1. Уксуснобутиловый эфир:

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$$
является соединением «производным»,

так как содержит атом кислорода в цепи. При гидролизе этого соединения получают бутиловый спирт и уксусную кислоту:



Спирты описываются в справочнике раньше кислот: бутиловый спирт находится в первом томе, уксусная кислота—во вто-

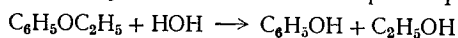
ром. Тогда в согласии с принципом «наиболее позднего положения в системе» уксуснобутиловый эфир рассматривают как производное уксусной кислоты и находят среди функциональных производных ее, то есть производных, образованных за счет изменения в функциональной группе (т. II, стр. 130).

2. Диметилсульфат: $\text{CH}_3\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_3$.

При гидролизе получают метиловый спирт и серную кислоту. Диметилсульфат находят среди функциональных производных метилового спирта (т. I, стр. 282).

3. Фенетол: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$.

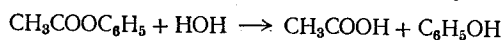
При гидролизе получают этиловый спирт и фенол:



В согласии с принципом наиболее позднего положения—искомый эфир находят среди функциональных производных фенола (т. VI, стр. 140).

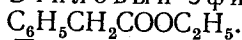
4. Фениловый эфир уксусной кислоты: $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$.

При гидролизе получают уксусную кислоту и фенол:



В согласии с принципом наиболее позднего положения искомого эфира находят среди функциональных производных фенола (продукты сочетания фенола с карбоновыми кислотами) (т. VI, стр. 152).

5. Этиловый эфир фенилуксусной кислоты:



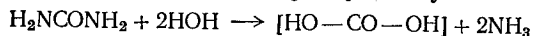
При гидролизе получают этиловый спирт и фенилуксусную кислоту:



В согласии с принципом наиболее позднего положения искомого эфира находят среди функциональных производных фенилуксусной кислоты (т. IX, стр. 434).

6. Мочевина: $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$.

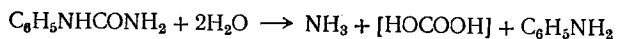
При гидролизе получают NH_3 и угольную кислоту:



Мочевину—амид угольной кислоты—находят среди функциональных производных угольной кислоты (т. III, стр. 42).

7. Фенилмочевина: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$.

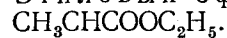
При гидролизе получают аммиак, угольную кислоту и анилин:



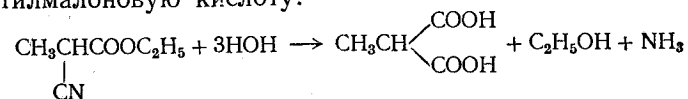
Из двух «основных» соединений, получающихся при гидролизе, анилин находится в XII, а угольная кислота в III томе.

Поэтому фенилмочевину следует искать среди функциональных производных анилина (т. XII, стр. 346).

8. Этиловый эфир α -цианпропионовой кислоты:



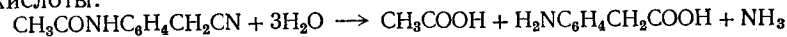
При гидролизе этого соединения получают этиловый спирт и метилмалоновую кислоту:



«Основным» соединением является тот из продуктов гидролиза, который расположен в справочнике позднее (наиболее далеко). Поэтому эфир следует искать среди функциональных производных метилмалоновой кислоты, то есть образованных за счет изменения в функциональных группах (т. II, стр. 630).

9. 4-ацетаминобензилцианид: $\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$.

При гидролизе получают уксусную и 4-аминофенилуксусную кислоты:



Искомое соединение находят среди функциональных производных того из продуктов гидролиза, которое по систематике расположено позднее других, то есть в разделе аминокарбоновых кислот ароматического ряда—при 4-аминофенилуксусной кислоте (т. XIV, стр. 457).

10. Гидразобензол: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHC}_6\text{H}_5$ и продукт перегруппировки его в кислой среде—бензидин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

Гидразобензол рассматривают как дизамещенный гидразин (N, N'-дифенилгидразин) (т. XV, стр. 127).

Продукт перегруппировки гидразобензола—бензидин или 4,4'-диаминодифенил—находят среди ароматических диаминов (т. XIII, стр. 214).

11. Оксим *n*-хлорацетофенона: $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NOH} \end{array}$.

При гидролизе получают *n*-хлорацетофенон; заменив в нем хлор на водород, получают ацетофенон. Следовательно, сначала находят ацетофенон, затем среди его нефункциональных производных—*n*-хлорацетофенон—и, наконец, среди функциональных производных последнего—*n*-хлорацетофеноноксим (т. VII, стр. 282).

12. Пикрат нафталина: $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ и пикрат хинолина $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Молекулярные соединения помещаются при соединениях, из которых они получаются.

Пикрат нафталина получается из нафталина и пикриновой кислоты. Но пикриновая кислота—тринитрофенол—является нефункциональным производным фенола. Поскольку фенолы

помещаются в VI томе, а нафталин в V томе, то в согласии с принципом наиболее позднего положения в системе—пикрат нафталина находят при молекулярных соединениях пикриновой кислоты (т. VI, стр. 272).

Пикрат хинолина получается из хинолина и пикриновой кислоты. Поскольку хинолин помещается в XX томе, а пикриновая кислота в VI томе, искомым пикрат находят при молекулярных соединениях хинолина (т. XX, стр. 349).

Выше уже указывалось, что к 4-му изданию Бейльштейна выпущены два сводных указателя: предметный указатель—том XXVIII (I и II часть) и указатель по формулам—том XXIX (I и II часть) (см. стр. 156). Пользуясь этими указателями, легко найти ссылку на том и страницу справочника, где приведено нужное соединение (ссылки на страницы томов первого дополнения даются в скобках).

Общие замечания о технике подбора литературных данных

К реферативной и справочной химической литературе приходится обращаться по многим вопросам. Иногда химику-органику нужно найти лишь физические константы интересующего его вещества и тогда обращаются к справочникам—от краткого «Справочника химика»* до полного «Справочника физических, химических и технологических величин»** или физико-химических таблиц Ландольта.

В другом случае требуется найти наилучший путь синтеза нужного вещества. Наконец, в третьем случае надо всесторонне изучить определенную область органической химии, например: химию ацетиленовых углеводородов, химию гормонов и стероидов, явление необратимого катализа Н. Д. Зелинского и т. д.

Первый вопрос решается довольно просто. Рассмотрим разрешение второго вопроса, наиболее часто встречающегося в практике химика-органика: отыскание литературных данных о методах синтеза, свойствах и превращениях какого-нибудь органического соединения. Навыки, приобретенные при такой литературной работе, позволят с достаточной уверенностью справиться и с более сложной задачей подбора литературы по общему вопросу.

Все изложенное выше о реферативной и справочной химической литературе показывает, что библиографическую работу по органической химии следует начинать со справочника Бейльштейна, а затем пользоваться материалом указателей реферативных журналов Zbl, Ch. A. и РЖХим.

* Справочник химика. Госхимиздат, М.—Л., 1951.

** Издание Технической Энциклопедии.

1-й этап работы: составление сводки литературных ссылок.

Приступая к составлению сводки литературных ссылок, следует выписать на отдельном листке или странице валовую формулу (брутто-формулу) нужного соединения и все возможные названия его, например, C_6H_{12} —циклогексан и $C_6H_{11}COCH_3$ —ацетилциклогексан.

C_6H_{12} : Cyclohexan, Hexahydrobenzol, Benzolhexahydrid.

$C_8H_{14}O$: Acetylcyclohexan, Methylcyclohexylketon, Hexahydroacetophenon.

Затем в соответствующем основном томе (а после и в дополнительных томах) Бейльштейна по предметному указателю находят нужное соединение и выписывают на карточки (см. ниже) сведения об образовании (Bildung) и получении (Darstellung) этого вещества, об его константах, свойствах и превращениях, физиологическом действии и т. д. с указанием авторов работы и со ссылками на журналы, где эти работы опубликованы.

Предельно сжатые рефераты Бейльштейна дают возможность первоначального ознакомления со всеми этими данными.

Если сведения из справочника Бейльштейна были получены по 1929 г. включительно (по основному тому и томам первого и второго дополнений), то далее переходят к просмотру и выпискам из предметного указателя и указателя по формулам (если нужно, то также из других указателей) Zbl. или Ch. A. за 1930 и последующие годы.

Если литературные данные из Бейльштейна были получены по 1919 г. включительно (по основному тому и тому первого дополнения), то просмотр указателей Zbl или Ch. A., а также литературного указателя Штельцнера (см. ниже) начинают с 1920 г.

Наконец, если под руками был лишь основной том справочника Бейльштейна и, следовательно, литературные данные были получены лишь по 1909 год включительно, то дальнейший подбор литературных ссылок начинают с просмотра указателей Zbl. или Ch. A. или «Литературного указателя органической химии» Штельцнера (стр. 129).

При пользовании третьим изданием Бейльштейна* весьма полезным оказывается «Словарь органических соединений» Рихтера (стр. 129), по которому очень легко найти нужную простую справку о константах и ссылку на соответствующие страницу и

* 3-е издание Бейльштейна, как уже указывалось выше, состоит из четырех основных и пяти дополнительных томов и охватывает литературу до 1900—1903 года. Пятый дополнительный том содержит общий предметный указатель для всего издания, примечания, а также подробное объяснение, как пользоваться справочником. В предметном указателе том обозначается римской, а страница—арабской цифрой; арабская цифра в скобках отсылает к дополнительному тому.

том III-го издания справочника. Последнее, 3-е издание словаря Рихтера охватывает литературу по 1909 год включительно, как и IV издание Бейльштейна, но связано с III изданием Бейльштейна; последняя сноска при названии соединения, без указания источника (например, II, 1382) является ссылкой на III издание Бейльштейна, а звездочка при ней—ссылка на дополнительный том этого издания. Поскольку III издание Бейльштейна охватывает литературу по 1900—1903 год, а словарь Рихтера по 1909 год включительно, то указатель Zbl. следует просматривать с 1900 г. или соответственно с 1910 г. (с 1907 г. и указатели Ch. A.).

Закончив работу со справочником Бейльштейна и составив по нему сводку нужных литературных данных до определенной хронологической даты, переходят к выборке литературных сносок из указателей Zbl., Ch. A. или РЖХим. Эти сноски (цитаты) отсылают теперь только к страницам Zbl. или соответственно Ch. A. и РЖХим. Их заносят столбиком (по годам) в сводку литературных ссылок по данному веществу и заканчивают сводку выборкой из последнего, имеющегося в библиотеке указателя и номеров реферативного журнала за последующие за ним годы, а также за текущий год.

2-ой этап работы: составление картотеки рефератов.

Вторым этапом работы является просмотр рефератов в Zbl., Ch. A. или РЖХим по только что составленной сводке литературных сносок. Некоторые рефераты не содержат каких-либо данных о синтезе нужного вещества и имеют лишь упоминание о нем, как об исходном для работы веществе, или содержат только физико-химические характеристики его: как например—диэлектрическую постоянную, спектр комбинационного рассеяния света и т. п. Такие рефераты оставляются в стороне и при соответствующей сноске литературной сводки делается отметка, что нужных сведений по синтезу не найдено.

При обнаружении сведений по синтезу нужного соединения делают соответствующую отметку в сводке и заносят реферат из Zbl., Ch. A. или РЖХим на литературную карточку. Кроме краткого, но точного реферата работы, на литературную карточку переносят с фотографической точностью следующие, совершенно обязательные сведения:

1. Фамилии авторов с их инициалами (в транскрипции, данной в реферативном журнале).
2. Название, год издания, том и страница реферативного журнала.
3. Полное название работы (заглавие статьи).
4. Ссылку на журнал, где напечатана оригинальная работа: название журнала, том, страница и год издания.

3-й этап работы: критический просмотр рефератов и ознакомление с оригинальными работами

Все рефераты, подобранные по Бейльштейну и реферативному журналу, критически просматриваются для того, чтобы выбрать тот или иной удобный метод (или несколько методов) получения нужного вещества. Окончательный выбор делается лишь после более близкого ознакомления с этими методами по оригинальным работам.

Необходимо твердо помнить: *реферат из Бейльштейна, Zbl., Ch. A. или РЖХим ни в какой мере не может заменить оригинала и знакомство с работой по реферату является неполноценным.*

Весь этот простой и естественный для начинающего способ подбора литературных данных не является, однако, наилучшим. При прямой хронологической последовательности подбора литературы по интересующему химика-исследователя вопросу приходится разбираться и в тех работах, результаты которых были в дальнейшем значительно улучшены, а иногда и опровергнуты. Поэтому, накопив некоторый опыт в работе с химической литературой, следует начинать подбор литературы с новейших работ. При таком способе подбора литературы (не во всех случаях применимом) экономится довольно много времени, так как в каждой статье содержатся нужные сноски на работы предшественников в данной или в смежной области.

Литературные карточки следует сохранять в конвертах или специальных ящиках, группируя по классам органических соединений, методом синтеза, процессам и т. д.

Проф. А. П. Терентьевым рекомендуются карточки размером 105×148 мм (стандартный размер) со следующим весьма удобным графлением.

5	6	1	4
7		2	3
8	9		

1. Автор или авторы работы (статьи).
2. Сноска оригинала (название журнала, том, страница, год издания).
3. Ссылка на справочник или источник (реферативный журнал), из которого было взято указание на оригинальную работу (название справочника или журнала, год издания, том, страница)
4. Год издания оригинала.
- 5 и 6. Графы для пометок при систематизации данной заметки.
7. Полное название работы (заглавие статьи).
8. Поля для отметок в реферате.
9. Место для реферата или выписки.

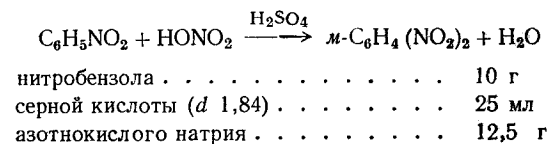
Такие карточки с успехом применяются в лаборатории органической химии Московского университета как преподавателями, так и студентами на протяжении двадцати с лишним лет.

ГЛАВА VI

ПРИМЕРЫ СИНТЕЗОВ

I. НИТРОВАНИЕ

m-Динитробензол



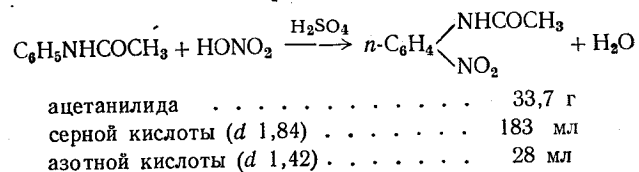
В круглодонной колбе на 100 мл растворяют 10 г нитробензола в 25 мл концентрированной серной кислоты, погружают термометр в жидкость и нагревают до 80—90°. Затем маленькими порциями прибавляют растертые в порошок 12,5 г нитрата натрия с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 120°. Нитрат натрия растворяется, серная кислота мутнеет, и наблюдается слабое выделение окислов азота; образующийся динитробензол всплывает в виде маслянистого слоя. Нагревание продолжают еще в течение получаса, пока все не перейдет в раствор. Затем содержимое колбы охлаждают до 70° и при перемешивании выливают на лед (120—140 г). Полученный динитробензол отсасывают через полотняный фильтр, промывают водой, затем слабым раствором соды и снова водой до нейтральной реакции промывных вод, хорошо отжимают и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием.

Выход сырого динитробензола 12,5 г.

После перекристаллизации из небольшого количества кипящего спирта получают 10,5 г чистого динитробензола с т. пл. 90° (определяют температуру плавления как сырого, так и очищенного *m*-динитробензола).

Примечание. Динитробензол очень ядовит. Всю работу следует проводить под тягой. Остерегаться вдыхания выделяющихся паров. При попадании вещества на руки немедленно удалить его и обмыть кожу спиртом.

n-Нитроацетанилд



В круглодонной длиннгорлой колбе на 250 мл растворяют 33,7 г тонкорастертого ацетанилида в 183 мл концентрированной серной кислоты. Если на холоду растворение идет медленно, можно нагреть до 40—50°. Полученный раствор тщательно охлаждают снаружи льдом с солью до 0—2°.

Колбу закрывают пробкой с боковым прорезом и с закрепленным термометром, доходящим до дна колбы.

Открывая время от времени колбу, в смесь прибавляют постепенно в течение получаса 28 мл концентрированной азотной кислоты (*d* 1,42). После каждого прибавления азотной кислоты содержимое колбы хорошо перемешивают и охлаждают. Температура не должна подниматься выше +5 — +6°.

По окончании прибавления азотной кислоты колбу вынимают из ледяной воды и оставляют стоять один час при комнатной температуре, часто перемешивая содержимое колбы. Затем реакционную смесь тонкой струей при хорошем перемешивании выливают в воду с мелкотолченым льдом (в вытяжном шкафу). Количество льда и воды берется примерно в десять раз больше объема реакционной смеси.

Выпавший светло-желтый *n*-нитроацетанилд отфильтровывают на бюхнеровской воронке и промывают небольшими порциями холодной воды для удаления избытка минеральных кислот.

Затем переносят вещество в стакан, приливают 75 мл воды, прибавляют соду до щелочной реакции (на лакмус) и нагревают до кипения для гидролиза примеси *o*-нитроацетанилида. Охлаждают раствор до 50°, отфильтровывают *n*-нитроацетанилд и хорошо промывают водой, отжимая его на воронке Бюхнера.

От сырого продукта реакции отбирают небольшую пробу (около 0,5 г) и помещают на часовом стекле в вакуум-эксикатор. Сырой *n*-нитроацетанилд очищается перекристаллизацией из спирта. Для того чтобы правильно перекристаллизовать вещество, проделывают предварительную пробу.

В пробирку наливают 5 мл спирта, прибавляют щепотку отшелушенного *n*-нитроацетанилида и смесь нагревают на водяной бане при взбалтывании.

По мере растворения добавляют понемногу *n*-нитроацетанилд до тех пор, пока он не перестанет переходить в раствор. Взвесив остаток, определяют приблизительно, какое минимальное количество спирта потребуется для перекристаллизации всего сырого вещества.

Для перекристаллизации всей массы вещества берут спирта с избытком в 25%. Работу ведут в конической колбе, снабженной обратным холодильником, куда вливают также содержимое пробирки, в которой проводилась пробная кристаллизация. Колбу нагревают на водяной бане.

По растворении горячий раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр в другую коническую колбу. Если на воронке выделится много кристаллов, их можно смыть в колбу, осторожно нагревая колбу вместе с воронкой и фильтром на водяной бане (до кипения спирта).

В горячий спиртовой раствор понемногу прибавляют подогретую дистиллированную воду до появления исчезающей мути и охлаждают водой при перемешивании.

После полного выделения кристаллов (через 20—30 минут) их отфильтровывают на бюхнеровской воронке.

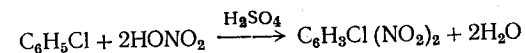
Полученный таким путем чистый *n*-нитроацетанилд высушивают в вакуум-эксикаторе или в сушильном шкафу.

Определяют температуру плавления как сырого, так и чистого *n*-нитроацетанилида.

Т. пл. чистого *n*-нитроацетанилида 207°.

Выход 23 г.

1-хлор-2,4-динитробензол



хлорбензола	21 г
серной кислоты (<i>d</i> 1,84)	47 мл
азотной кислоты (<i>d</i> 1,4)	30 мл

В круглодонной широкогорлой колбе смешивают 21 г хлорбензола с 23,5 мл концентрированной серной кислоты и при механическом перемешивании нагревают на водяной бане.

23,5 мл концентрированной серной кислоты смешивают с 30 мл концентрированной азотной кислоты (вливая азотную кислоту в серную) и медленно, маленькими порциями, прибавляют эту смесь в реакционную колбу, чтобы температура не поднималась выше 100°. (Тяга!). Введя всю смесь, нагревают в течение часа на водяной бане при перемешивании, а затем еще 1 час на масляной бане при 120°. После этого содержимое колбы выливают при перемешивании на 300 г измельченного льда.

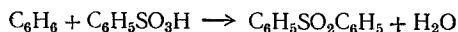
1-хлор-2,4-динитробензол отсасывают, хорошо промывают водой и высушивают.

Выход 29—30 г.

Чистый бесцветный 1-хлор-2,4-динитробензол получают перекристаллизацией из спирта: т. пл. 52—53°.

II. СУЛЬФИРОВАНИЕ

Бензолсульфокислый натрий и дифенилсульфон



бензола 9,8 г (11,3 мл)
дымящей серной кислоты с
5—8% серного ангидрида 37,5 г

В колбу на 100 мл вливают 37,5 г дымящей серной кислоты, содержащей 5—8% серного ангидрида, охлаждают водой и постепенно (за 10—15 минут) при постоянном встряхивании и охлаждении прибавляют из капельной воронки 11,3 мл бензола*. После растворения всего бензола оставляют смесь стоять на полчаса. Если при стоянии отделится немного бензола, то смесь снова перемешивают до полного его растворения.

Продукт реакции небольшими порциями приливают к четырехкратному объему насыщенного на холоду раствора поваренной соли, постоянно перемешивая раствор и охлаждая его льдом. Через некоторое время выделяется бензолсульфокислый натрий в виде жирных блестящих листочков. После многочасового стояния его отсасывают и промывают два раза на воронке небольшим количеством насыщенного раствора поваренной соли, хорошо отжимая стеклянной пробкой.

Высушенный на воздухе бензолсульфокислый натрий растирают в порошок и для удаления следов влаги высушивают в сушильном шкафу при 110°.

Выход около 25 г.

Препарат содержит примесь дифенилсульфона, а также хлоридо натрия.

Для очистки 5 г бензолсульфокислого натрия перекристаллизовывают из абсолютного спирта.

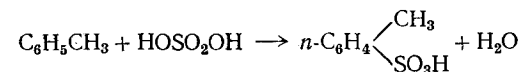
Для выделения побочно образующегося дифенилсульфона растертый в порошок бензолсульфокислый натрий помещают в коническую колбу, снабженную обратным холодильником, приливают 50 мл эфира и кипятят некоторое время, нагревая колбу

на водяной бане. Смесь быстро отсасывают в горячем состоянии и промывают осадок эфиром.

После испарения эфира получают небольшое количество кристаллического остатка, который перекристаллизовывают затем из лигроина (в пробирке, закрытой пробкой со стеклянной трубкой 20—25 см длины).

Температура плавления чистого дифенилсульфона 129°.

n-Толуолсульфокислота



толуола 100 мл
серной кислоты (*d* 1,84) 20 мл

В круглодонную колбу на 500 мл, соединенную с уловителем для воды, снабженным обратным холодильником (рис. 33), вносят 100 мл толуола и 20 мл концентрированной серной кислоты (*d* 1,84). В колбу кладут кипятыльники, и кипятят реакционную смесь в течение 5—6 часов на масляной бане, нагреваемой до 160°. Вода, выделяющаяся при реакции, отгоняется с толуолом, пары их конденсируются в холодильнике и стекают в водоуловитель, снабженный спускным краном. Когда нижняя часть уловителя будет заполнена жидкостью, последняя начнет стекать обратно в колбу. Объем нижней части уловителя (до отверстия отводной трубки) 10—15 мл. Время от времени воду из уловителя спускают в маленький мерный цилиндр.

После пятичасового кипячения должно выделиться 12,5 мл воды; обычно ее выделяется меньше, и нагревание продолжают до тех пор, пока количество воды не перестает увеличиваться.

По окончании нагревания отставляют масляную баню, дают

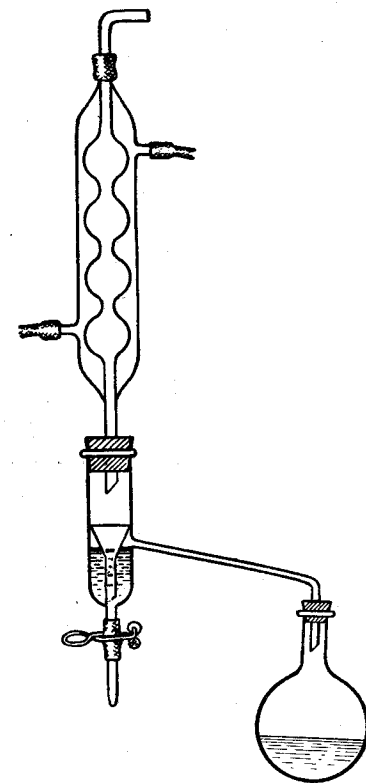


Рис. 33. Прибор для удаления воды из реакционной смеси

* Реакцию удобно также проводить в цилиндре с притертой пробкой.

реакционной массе охладиться и прибавляют к ней 6 мл воды, причем продукт реакции тотчас закристаллизовывается. Сливают толуол, переносят продукт реакции на воронку со стеклянным фильтром и отсасывают кристаллы, хорошо отжимая их стеклянной пробкой (примечание 1).

Полученный гидрат *n*-толуолсульфокислоты растворяют в небольшом количестве воды (45—50 мл), добавляют животный уголь, кипятят, фильтруют в коническую колбу и охлаждают ее льдом с солью.

В сильно охлажденный раствор пропускают газообразный хлористый водород. (Тяга!). Выделившиеся кристаллы почти белого цвета; их отсасывают на воронке со стеклянным фильтром, отжимают (примечание 2) и высушивают в эксикаторе над твердым едким натром, пока не будет достигнуто полное удаление соляной кислоты (проба с раствором азотнокислого серебра).

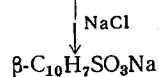
n-Толуолсульфокислота кристаллизуется с одной молекулой воды: т. пл. 104—105°.

Выход около 25 г.

Примечание 1. Слив толуол, можно поместить продукт реакции на пористую пластинку и хорошо отжать кристаллы.

Примечание 2. Если были получены кристаллы темно-серого цвета, то их перекристаллизовывают еще один-два раза.

β-Нафталинсульфокислый натрий



серной кислоты (*d* 1,84) 4 мл
 нафталина 5 г

В круглодонную колбу на 50 мл помещают 4 мл концентрированной серной кислоты и постепенно прибавляют 5 г растертого в порошок нафталина. Горло колбы закрывают пробкой с боковым прорезом; в пробке закреплен термометр так, чтобы его шарик был погружен в реакционную массу.

Реакционную массу нагревают в течение 4-х часов на масляной или песчаной бане при 170—180°. По окончании реакции массу дают охладиться до комнатной температуры и переливают ее в капельную воронку. Для получения натриевой соли нафталинсульфокислоты сульфомассу постепенно прикапывают в хорошо охлаждаемый льдом насыщенный на холоду раствор поваренной соли. Последний готовят растворением 15 г хлористого натрия в 50 мл воды; в случае надобности раствор соли фильтруют.

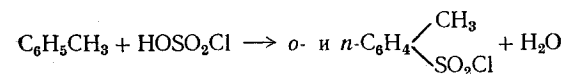
Раствор соли помещают в тонкостенный стакан и прибавление сульфомассы производят при хорошем перемешивании деревянной лопаточкой.

Для полного выделения сульфосоли массу оставляют на полчаса во льду. Выпавшую натриевую соль нафталинсульфокислоты отфильтровывают на бюchnerовской воронке и дважды промывают небольшим количеством (3—5 мл) ледяной воды. Соль высушивают в сушильном шкафу при 100°. Полученную соль можно очистить перекристаллизацией из спирта.

Присутствие примеси α-изомера в сырой β-соли может быть доказано нагреванием раствора последней с бромной водой: при действии брома α-нафталинсульфокислота превращается в 1,5-дибромнафталин, выпадающий в виде беловатой мути. Сульфогруппа в β-положении бромом не замещается; образующаяся бромсульфокислота растворима в воде.

Выход сырой соли β-нафталинсульфокислоты около 7 г.

o- и *n*-Толуолсульфохлорид



толуола 46 г
 хлорсульфоновой кислоты 184 г

В колбу на 250 мл вливают 184 г хлорсульфоновой кислоты, охлаждают до 0° и при непрерывном перемешивании (лучше механической мешалкой) медленно прибавляют 46 г толуола, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше +5°. После введения всего толуола перемешивание при 0° +5° продолжают в течение 10—12 часов. Затем выливают реакционную смесь на 250—300 г льда и отделяют в делительной воронке выделившуюся в виде масла смесь изомерных толуолсульфохлоридов. Эту смесь переносят в коническую колбу, закрывают пробкой и оставляют в холодильном шкафу на 12 часов при —20°. Выкристаллизовавшийся *n*-толуолсульфохлорид (примечание 1) отсасывают, отжимают и перекристаллизовывают из эфира: т. пл. 69°.

Для очистки жидкого *o*-толуолсульфохлорида его перегоняют в вакууме: т. кип. 126° (10 мм).

Перекристаллизация *n*-толуолсульфохлорида. На часовом стекле отщипывают 0,5 г сырого *n*-толуолсульфохлорида и вносят щепотку его в пробирку с 2 мл эфира. Пробирку закрывают пробкой, в которую вставляют стеклянную трубку 25—30 см длины. Пробирку погружают в стакан с теплой водой; когда эфир закипит,

пробирку вынимают и слегка встряхивают. По мере растворения добавляют понемногу *n*-толуолсульфохлорид (охлаждая предварительно пробирку с раствором в холодной воде) до тех пор, пока он не перестанет переходить в раствор. Взвесив остаток на часовом стекле, определяют приблизительно минимальное количество эфира, нужное для перекристаллизации всего *n*-толуолсульфохлорида.

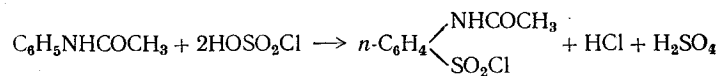
Для перекристаллизации берут эфир с избытком в 20—25% и проводят работу в конической колбе, снабженной обратным холодильником, нагревая ее на бане с горячей водой в удалении от огня. Когда *n*-толуолсульфохлорид растворится, быстро фильтруют через складчатый фильтр в другую коническую колбу, охлаждая ее льдом (примечание 1). После часового стояния во льду выпавший *n*-толуолсульфохлорид отсасывают и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Определяют температуру плавления как сырого, так и очищенного *n*-толуолсульфохлорида.

Примечание 1. *n*-Толуолсульфохлорид обладает неприятным запахом. Работу с ним следует проводить в вытяжном шкафу.

Примечание 2. При перекристаллизации из эфира следует соблюдать особую осторожность из-за необычайно легкой воспламеняемости эфира. Работу проводят вдали от огня. При фильтровании воронку закрывают часовым стеклом.

n-Ацетанилдсульфохлорид (*n*-ацетаминобензолсульфохлорид)



хлорсульфонової кислоти 90 г
ацетанилида 22,5 г

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и коротким воздушным холодильником, помещают 90 г свежеперегнанной хлорсульфонової кислоты и постепенно при охлаждении льдом и размешивании вносят 22,5 г растертого в порошок ацетанилида, наблюдая за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25°. Затем нагревают реакционную смесь до 65—70° в течение 4—5 часов (примечание).

По окончании нагревания дают реакционной массе (густой темный сироп) остыть до 30° и выливают ее тонкой струей при размешивании в стакан с 100 мл воды и 200 г льда (примечание); на дне стакана осажается сульфохлорид в виде розоватой или белой творожистой массы. Осадок отсасывают через бязь, промывают холодной водой до нейтральной реакции промывных вод

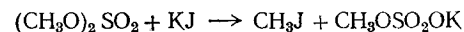
(на конго), отжимают, снимают с фильтра и хорошо перемешивают с дихлорэтаном до получения сметанообразной массы. Кристаллы отсасывают, сушат на воздухе и вновь обрабатывают дихлорэтаном. Отсосав кристаллы сульфохлорида подвергают его перекристаллизации из дихлорэтана, для чего на одну часть сульфохлорида берут четыре части дихлорэтана. Фильтруют горячим, сливая с нерастворяющегося остатка (сульфаниловая кислота), охлаждают и отсасывают сульфохлорид. Оставшуюся в колбе кристаллическую массу—сульфаниловую кислоту—обрабатывают маточным раствором при нагревании, фильтруют, охлаждают и получают еще некоторое количество сульфохлорида.

n-Ацетанилдсульфохлорид высушивают на воздухе: т. пл. 49°. Выход 17 г.

Примечание. Из-за обильного выделения хлористого водорода работу проводят в вытяжном шкафу.

III. ГАЛОИДИРОВАНИЕ

Иодистый метил



диметилсульфата 40 г (30 мл)
иодистого калия 50 г

Колбу Вюрца на 250 мл закрывают пробкой, в которую вставляют капельную воронку. К отводной трубке присоединяют змеевиковый холодильник, конец трубки которого глубоко вставляют в приемник.

В колбу помещают раствор 50 г иодистого калия в 50 мл воды, слабо нагревают его на водяной бане и постепенно, слегка встряхивая содержимое колбы, прибавляют по каплям 40 г диметилсульфата (примечание). Если реакция не начинается, то следует повысить температуру. Прибавление диметилсульфата ведут с такой скоростью, чтобы образующийся иодистый метил отгонялся равномерно и не слишком быстро.

В приемник, в который собирают иодистый метил, наливают ледяную воду и снаружи охлаждают его льдом, причем отверстие колбы закрывают ватой.

Сырой иодистый метил отделяют в делительной воронке от воды и промывают половинным объемом разбавленного раствора соды (осторожно, выделение углекислого газа), затем водой и высушивают сплавленным хлористым кальцием.

Сухой иодистый метил помещают в перегонную колбу с хорошо действующим холодильником (лучше змеевиковым) и перегоняют на не сильно нагретой водяной бане. Иодистый метил кипит при 45°.

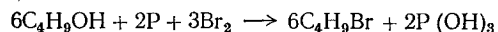
Выход 40 г.

Примечание. Диметилсульфат (т. кип. 218°) очень ядовит. Следует избегать вдыхания его паров. Он впитывается кожей. При попадании диметилсульфата на кожу надо тотчас обмыть это место раствором аммиака.

В случае аварии обезвреживание диметилсульфата производят концентрированным раствором аммиака. Диметилсульфат легко гидролизуеться как едкими щелочами, так и аммиаком.

Работу с диметилсульфатом проводят в вытяжном шкафу.

Бромистый бутил



бутилового спирта	37 г
красного фосфора	7,7 г
брома	20 мл

В круглодонную колбу емкостью 250 мл (примечание 1), снабженную двурогим форштоссом (насадка Аншютца), обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 7,7 г красного фосфора (примечание 2) и 37 г бутилового спирта. Охлаждая реакционную колбу холодной водой, постепенно (в продолжение 1—1,5 часов) прибавляют из капельной воронки (примечание 3) 20 мл (60 г) брома при частом встряхивании (примечание 4). По окончании введения брома реакционной массе дают нагреться до комнатной температуры (встряхивание), а затем нагревают (сначала осторожно) на водяной бане 3—4 часа при частом встряхивании до исчезновения паров брома. Бутилбромид отгоняют из той же колбы с водяным паром (примечание 5), отделяют в делительной воронке нижний слой от воды и промывают 10%-ным раствором соды, а затем—водой. После высушивания препарата хлористым кальцием бутилбромид перегоняется при 100—100,5°.

Выход 54—55 г.

Примечание 1. К реакционной колбе заранее подбирают пробку с двумя трубками для последующей перегонки бромистого бутила с водяным паром.

Примечание 2. Красный фосфор предварительно промывают водой и высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

Примечание 3. Кран капельной воронки должен быть смазан вазелином и проверен. Можно применять воронку только с хорошо притертым краном.

Примечание 4. Во избежание разбрызгивания брома из капельной воронки при встряхивании реакционной колбы, закрывают верхнее отверстие капельной воронки пробкой со вставленной в нее оттянутой в капилляр стеклянной трубкой (длиной 5—7 см).

Примечание 5. При перегонке бромистого бутила с водяным паром, во избежание потерь, надлежит пользоваться длинным холодильником.

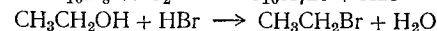
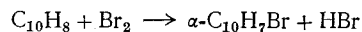
Бромистый пропил. При получении бромистого пропила избыток брома и фосфора не выше 10% от теоретического. Пропи-

лового спирта берут 0,5 г-мол. Бромистый пропил отгоняют из реакционной колбы на водяной бане, а не с водяным паром, как в случае бромистого бутила.

Т. кип. чистого бромистого пропила 70,8—71°.

Бромистый изоамил. При получении бромистого изоамила избыток брома и фосфора не выше 10% от теоретического. Изоамилового спирта берут 0,5 г-мол. Синтез проводится аналогично получению бромистого бутила. Т. кип. чистого бромистого изоамила 120—120,5°.

α-Бромнафталин и бромистый этил*



нафталина	32 г
этилового спирта	16 мл (12,6 г)
брома	16 мл (50 г)

Круглодонную короткогорлую колбу емкостью 250 мл снабжают двурогим форштоссом со вставленными в него капельной воронкой и небольшим дефлегматором, соединенным с исходящим холодильником. К холодильнику присоединяют алонж, конец которого погружают на глубину 1 см в коническую колбу, наполненную водой и кусочками льда.

В реакционную колбу всыпают 32 г растертого в ступке нафталина, приливают 16 мл (12,6 г) этилового спирта (примечание 1), хорошо перемешивают смесь, помещают колбу на водяную баню, нагреваемую до 40—45°, и осторожно по каплям при непрерывном встряхивании колбы прибавляют из капельной воронки 16 мл (50 г) брома (примечание 2).

Выделение бромистого этила. После введения всего брома повышают температуру водяной бани на 10—15° (т. е. до 55—60°) и отгоняют образовавшийся бромистый этил. Перегонку на водяной бане (нагреваемой до кипения в конце перегонки) прекращают, когда в приемник перестанут переходить маслянистые капли бромистого этила, падающие на дно колбы. Содержимое приемника переливают в делительную воронку и отделяют бромистый этил, спуская его через кран в небольшую коническую колбу.

Для очистки бромистого этила от примеси спирта колбу помещают в охладительную смесь и при встряхивании прибавляют из капельной воронки по каплям концентрированную серную кислоту до тех пор, пока серная кислота не выделится внизу в виде отдельного слоя. Тогда переливают смесь в маленькую делительную воронку, спускают серную кислоту, переливают бро-

* F. Taboury. Bull. Soc. Chim. [4], 9, 124 (1911).

мистый этил, высушенный серной кислотой, в перегонную колбу (на 50 мл) и перегоняют на водяной бане.

Бромистый этил перегоняется в интервале 35—40°; основная масса его переходит при 38—39°.

Выход 20 г. Чистый бромистый этил кипит при 38°.

Бромистый этил сохраняют в запаянной ампуле или в толсто-стенной склянке с хорошо притертой пробкой.

Выделение α -бромнафталина. Остаток в реакционной колбе (после отгонки из нее бромистого этила) представляет собой смесь α -бромнафталина, неизмененного нафталина и незначительного количества бромистоводородной кислоты. Нафталин удаляют перегонкой с водяным паром, перегретым до 130°; при этом удаляется и вся бромистоводородная кислота. Небольшое количество α -бромнафталина, переходящего с водяным паром, отделяют от воды, вносят обратно в колбу и возобновляют перегонку с паром. Перегонку с водяным паром прекращают лишь тогда, когда в холодильнике перестанут появляться кристаллы нафталина. После отгонки всего нафталина колбу охлаждают, переносят содержимое колбы в делительную воронку, отделяют α -бромнафталин от воды, высушивают его хлористым кальцием и перегоняют в вакууме.

α -Бромнафталин перегоняется при 132—135° (12 мм); 145—148° (120 мм).

Выход 38 г.

α -Бромнафталин представляет собой слабо-желтую жидкость с сильным лучепреломлением— n_D^{20} 1,6582. При перегонке при атмосферном давлении α -бромнафталин частично разлагается.

Чистый α -бромнафталин кипит при 281,1°; плавится при 5—6°.

Примечание 1. В описанную выше реакцию можно вводить также метиловый или *n*-пропиловый спирт; при таком же молярном отношении к нафталину будут получаться бромистый метил и α -бромнафталин или, соответственно, бромистый пропилен и α -бромнафталин.

Бромистый метил или бромистый пропилен получают с такими же выходами (в % от теоретического), как и бромистый этил.

Температура реакционной смеси при введении в нее брома должна поддерживаться на уровне температуры кипения получаемого бромистого алкила.

а) **Бромистый метил.** При получении бромистого метила и α -бромнафталина реакционную колбу охлаждают холодной водой (5—8°) и прибавляют бром очень осторожно, особенно в начале реакции. В нисходящий холодильник впускают ледяную воду, а конец алонжа опускают в большую взвешенную ампулу, охлаждаемую охладительной смесью (лед+соль) до —20°. После введения всего брома реакционную смесь нагревают на 15—20° выше температуры кипения бромистого метила и отгоняют весь бромид. Ампулу с бромистым метилом тотчас же запивают.

Бромистый метил кипит при 4,5° (758 мм).

б) **Бромистый пропилен.** При получении бромистого пропила и α -бромнафталина водяную баню нагревают до 70—75°, а после прибавления брома нагревают водяную баню до кипения и отгоняют из реакционной массы весь бромистый пропилен.

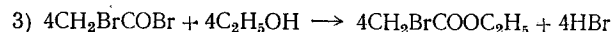
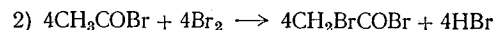
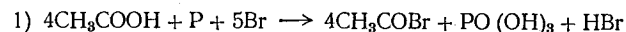
Бромистый пропилен очищают от примесей, как описано для бромистого этила.

Бромистый пропилен перегоняют в интервале 68—71°; основная масса его переходит при 70—71°.

Чистый бромистый пропилен кипит при 70,8°.

Примечание 2. О мерах предосторожности при прибавлении брома из капельной воронки указано в примечаниях 3 и 4 методики получения бромистого бутила.

Этиловый эфир бромуксусной кислоты*



уксусной кислоты ледяной	60 г
абсолютного этилового спирта	90 мл
красного фосфора	7,8 г
брома сухого	85,5 мл (264 г)
серной кислоты (d 1,84)	12 мл

Круглодонную колбу на 250 мл снабжают двурогим форштосом с вставленным в него капельной воронкой и обратным холодильником, верхний конец которого закрывают пробкой (примечание 1) с изогнутой под острым углом трубкой, опущенной в колбу с водой так, чтобы конец трубки не касался поверхности воды (примечание 2).

Всю работу следует проводить под тягой: этиловый эфир бромуксусной кислоты—сильный лакриматор и в случае аварии может сделать невозможной работу в лаборатории на несколько дней. В колбу вносят 7,8 г красного фосфора, предварительно высушенного в эксикаторе, приливают 60 г ледяной уксусной кислоты, размешивают и приливают из капельной воронки по каплям 32,5 мл сухого брома (что требуется по первому уравнению реакции), хорошо охлаждая колбу холодной водой и непрерывно сильно встряхивая содержимое колбы.

Первые капли брома обычно вызывают совершенно безопасную вспышку, а потом реакция протекает (при непрерывном взбалтывании) спокойно.

После введения указанного количества брома нагревают водяную баню до 60—65° и начинают медленно приливать по каплям вторую порцию брома—53 мл (что требуется по второму уравнению реакции), причем происходит обильное выделение бромистого водорода (примечание 3). Введя весь бром, нагревают водяную баню до полного прекращения выделения бромистого водорода.

* Приводится по С. Г. Крапивину. Практические работы по органической химии. М., 1910, см. Н. Д. Зелинский. Вег. 20, 2026 (1887).

Затем охлаждают колбу ледяной водой и по каплям прибавляют из капельной воронки 90 мл абсолютного этилового спирта.

Часть спирта будет вступать в реакцию с образующимся бромистым водородом, давая бромистый этил и воду; последняя будет взаимодействовать с бромацетилбромидом с образованием бромуксусной кислоты и бромистого водорода.

Образовавшуюся по этой побочной реакции бромуксусную кислоту превращают в эфир, прибавляя 10—12 г концентрированной серной кислоты (*d* 1,84): возникающая этилсерная кислота быстро реагирует с бромуксусной кислотой, давая бромуксусно-этиловый эфир.

Введя весь спирт и хорошо взболтав реакционную смесь, нагревают колбу два часа на водяной бане, не встряхивая содержимое колбы, во избежание возможного бурного вскипания находящегося в смеси бромистого этила.

Охладив колбу, продукт реакции переливают в делительную воронку с водой, промывают водой, отделяют и фильтруют через сухой фильтр в круглодонную колбу (на 200 мл), из которой будет производиться фракционированная перегонка. Продукт реакции фракционируют из колбы с дефлегматором (примечание 4), нагревая небольшим пламенем на сетке и подставив на всякий случай снизу под горелку фарфоровую чашку. При перегонке собирают следующие фракции: I фракция с т. кип. до 100°; II фракция с т. кип. 100—155°; III фракция с т. кип. 155—160° и IV фракция с т. кип. выше 160° (примечание 5).

Производя повторную фракционированную перегонку с отбором погонов в указанных температурных интервалах, перегоняют еще раз фракцию с т. кип. 155—160° из колбы с дефлегматором, собирая этиловый эфир бромуксусной кислоты в интервале 157—160°.

Чистый этиловый эфир бромуксусной кислоты кипит при 159°. Выход 135—140 г.

Примечание 1. Пробки резиновые.

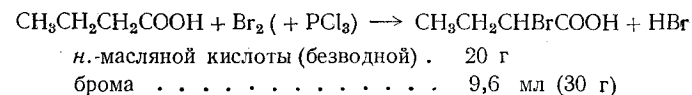
Примечание 2. В колбу наливают столько воды, сколько необходимо для поглощения всего выделяющегося бромистого водорода— в данном случае около 180 г.

Примечание 3. Полученный в колбе водный раствор бромистого водорода перегоняют и, собирая погон, кипящий при 126°, получают 47,8%-ную бромистоводородную кислоту, которая очень часто бывает нужна для работы.

Примечание 4. Фракционированная перегонка с дефлегматором обусловлена необходимостью отделения примесей как легко летучих (бромистый этил, вода), так и высококипящих (например, этиловый эфир дибромуксусной кислоты).

Примечание 5. Ниже 100° отгоняется по преимуществу бромистый этил. Его следует собрать отдельно, высушить хлористым кальцием и перегнать на водяной бане, собирая погон, кипящий при 38—40°. Бромистый этил сейчас же переливают во взвешенную ампулу и запаивают.

α-Броммасляная кислота*



В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 20 г свежеперегнанной безводной *n*-масляной кислоты и 9,6 мл брома, предварительно высушенного промыванием 20 мл концентрированной серной кислоты (примечание 1). К реакционной смеси осторожно прибавляют 0,2—0,25 мл треххлористого фосфора, после чего присоединяют к колбе обратный холодильник, а к нему—промывную склянку с водой для поглощения бромистого водорода (примечание 2).

Реакционную массу нагревают на водяной бане до 65—70°; при этой температуре начинается спокойное выделение бромистого водорода. Через 5—6 часов весь бром вступает в реакцию. К концу реакции температуру бани повышают до 100°.

Продукт реакции перегоняют в вакууме (примечание 3), собирая α-броммасляную кислоту при 126—128° (25 мм).

Выход 27—28 г.

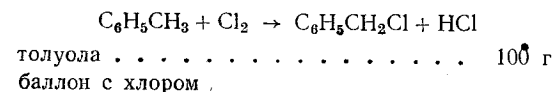
По этому методу с такими же хорошими выходами можно получить α-бромпропионовую кислоту, α-бромизомасляную кислоту или их эфиры.

Примечание 1. Вводимые в реакцию вещества должны быть тщательно высушены: в присутствии влаги выход продукта реакции уменьшается.

Примечание 2. При работе в колбе, соединяющейся с холодильником посредством шлифа, осмоление уменьшается.

Примечание 3. Перегонку в вакууме следует производить на водоструйном насосе, так как выделяется значительное количество бромистого водорода.

Хлористый бензил**



К круглодонной колбе емкостью 250 мл присоединяют на корковой пробке хлоратор Зелинского. В шарообразную часть хлоратора в один тубус вставляется трубка, подводящая хлор (примечание 1), так, чтобы она доходила до середины шара,

* См. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, 49, 585 (1887); Синтезы органических препаратов, I, 126, ИЛ, М., 1949.

** Н. Д. Зелинский и Б. В. Максоров. ЖХП, № 5—6, 4 (1925).

в другой—таким же образом термометр и в третий—обратный холодильник (рис. 34). Все пробки и резиновые трубки для соединения следует пропарафинить. В верхний конец форштосса холодильника вставляют согнутую под углом трубку, которую

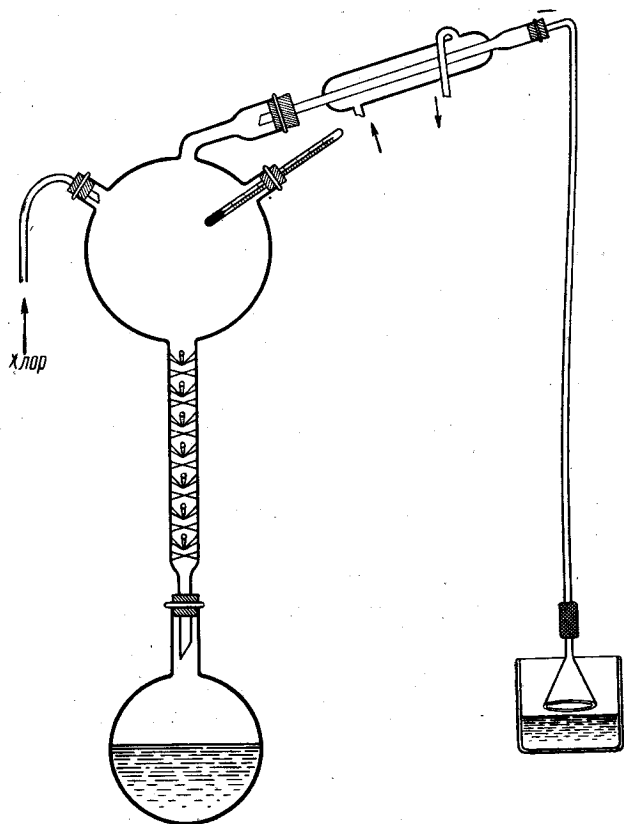


Рис. 34. Хлоратор Н. Д. Зелинского

опускают в сосуд с раствором щелочи для поглощения хлора и хлористого водорода; трубка, подводящая эти газы, *не должна погружаться в жидкость*.

В колбу помещают 100 г сухого чистого толуола, кипятивники и нагревают на масляной или песчаной бане так, чтобы пары толуола заполнили всю верхнюю шарообразную часть хлоратора и конденсат толуола равномерно скапывал из обратного холодильника. Тогда включают электрическую лампу (на 500 w) (примечание 2), открывают вентиль баллона с хлором

и хлор пропускают с такой скоростью, чтобы можно было свободно считать пузырьки газа, проходящие через склянку Тищенко с серной кислотой.

В шарообразной части хлоратора, где протекает реакция, температура повышается; ее следует поддерживать на уровне 120°, регулируя нагревание реакционной колбы. Слишком высокая температура (130—140°) свидетельствует о дальнейшем хлорировании хлористого бензила. Слабая желто-зеленая окраска (при просматривании на экран из белой бумаги) в реакционном пространстве от присутствия свободного хлора является нормальной.

Реакцию можно считать законченной, когда температура в хлораторе начинает снижаться. Обычно реакция продолжается 4—5 часов.

Продукт реакции перегоняют с водяным паром, отделяют от воды, высушивают хлористым кальцием и перегоняют от коротким дефлегматором при атмосферном давлении или из колбы Кляйзена (с дефлегматором) в вакууме, собирая хлористый бензил в пределах трех градусов: 177—180° (760 мм); 62—65° (12 мм).

Хлористый—бензил бесцветная жидкость: т. кип. 179° (760 мм); 64° (12 мм).

Выход 95 г.

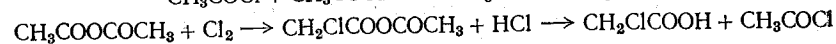
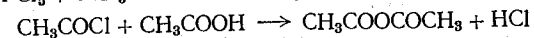
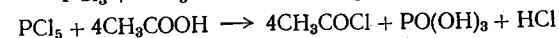
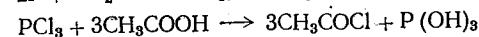
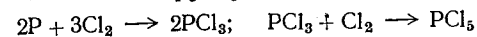
Хлористый бензил—сильный лакриматор. Все работы с ним следует проводить в вытяжном шкафу и с большой осмотрительностью, так как в случае аварии хлористый бензил на несколько дней сделает невозможной работу в лаборатории.

Примечание 1. Хлор из баллона пропускают через склянку Тищенко с концентрированной серной кислотой. Сначала вентиль баллона приоткрывают при снятой со склянки Тищенко каучуковой трубке, и промывная склянка присоединяется к баллону лишь тогда, когда, пропуская хлор в стакан с водой, будет достигнуто не сильное выделение газа, позволяющее считать проходящие пузырьки.

Примечание 2. В ясный день при расположении прибора у окна искусственное освещение хлоратора делается излишним.

От прямых лучей солнца (во избежание образования продуктов более глубокого охлорения) реакционную зону хлоратора защищают листом белой бумаги.

Монохлоруксусная кислота*



* Приводится по С. Г. Крапивину. Практические работы по органической химии. М., 1910, стр. 78.

ледяной уксусной кислоты 60 г
 красного фосфора 5 г
 баллон с хлором

Круглодонную колбу емкостью 250 мл соединяют с обратным холодильником при помощи рогатого форштосса; в вертикальное колено рогатого форштосса вставляют трубку, приводящую сухой хлор и доходящую до дна колбы (примечание 1). В холодильник вставляют пробку с хлоркальциевой трубкой.

В реакционную колбу помещают 60 г ледяной уксусной кислоты и 5 г красного фосфора*, нагревают смесь до кипения и пропускают быстрый ток хлора. Реакцию лучше всего производить на прямом солнечном свете (или при освещении лампой в 500—1000 w). При обычных условиях освещения реакция продолжается долго: часов 6—10. Пропускание хлора прекращают тогда, когда проба кислоты при охлаждении до нуля в пробирке при растирании палочкой станет затвердевать. Следует иметь в виду, что теплая хлоруксусная кислота вызывает сильные ожоги кожи (сильнее муравьиной кислоты).

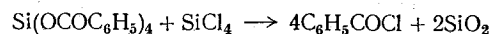
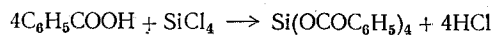
Продукт реакции перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию от 150° до 200° в фарфоровую чашку (под тягой). Дистиллат охлаждают ледяной водой при потирании по стенкам чашки палочкой. Он закристаллизовывается. Кристаллы по возможности быстро отсасывают (примечание 2).

Фильтрат перегоняют еще раз, собирая фракцию 170—200°. С этой новой фракцией поступают так же, охлаждая ее и затем отсасывая кристаллы. Соединив обе порции кристаллов, перегоняют их еще раз, собирая в возможно узких пределах при 186°. Температура плавления монохлоруксусной кислоты 63°. При хорошем освещении можно получить до 50 г чистой монохлоруксусной кислоты из 60 г уксусной кислоты.

Примечание 1. Следует применять корковые пробки. Стекляные трубки соединяют встык. Пробки и каучуковые трубки для соединения следует пропарафинить. Более удобно проводить работу в приборе на шлифах.

Примечание 2. Лучше всего от большой воронки отрезать носик и вставить в нее при помощи каучуковой трубки другую—меньшую воронку. Пространство между двумя воронками заполняют льдом и отсасывают кристаллы монохлоруксусной кислоты, плотно отжимая их.

Хлористый бензоил**



* См. примечание 2, стр. 174.

** К. А. Андрианов и В. Долгополов. Промышленность органической химии, 5, 353 (1938).

бензойной кислоты 7,6 г
 четыреххлористого кремния 21 г

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с масляным затвором и хорошо действующим обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 7,6 г бензойной кислоты и 21 г четыреххлористого кремния (примечание).

Пусть в ход мешалку, нагревая содержимое колбы на водяной бане так, чтобы реакционная смесь слабо кипела и четыреххлористый кремний, конденсирующийся в обратном холодильнике, медленно стекал в колбу. Через 3—4 часа вся бензойная кислота переходит в раствор. Продолжают нагревание еще 2 часа, затем охлаждают реакционную смесь до комнатной температуры, переносят ее в перегонную колбу и перегоняют (холодильник должен быть соединен с приемником посредством алонжа с хлоркальциевой трубкой, защищающей приемник от влаги воздуха).

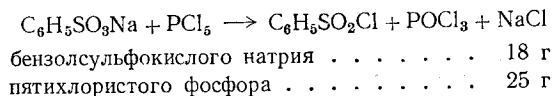
При перегоне отбирают сначала фракцию в интервале 56—70° (не вошедший в реакцию $SiCl_4$), а затем широкую фракцию, перегоняющуюся в интервале 70—215°.

При вторичной перегонке второй фракции выделяют хлористый бензоил с т. кип. 192—195°.

Выход 7 г.

Примечание. Всю работу следует проводить под тягой.

Бензолсульфохлорид



В круглодонной колбе смешивают 18 г высушенного при 110° и тонко растертого бензолсульфоуксусного натрия с растертым пятихлористым фосфором и нагревают на водяной бане в течение часа. Затем выливают реакционную смесь на 250 г льда и оставляют стоять не более чем на один час. Хлорангидрид бензолсульфоуксусной кислоты экстрагируют эфиром, высушивают эфирную вытяжку хлористым кальцием, фильтруют и после отгонки эфира перегоняют остаток в вакууме. При перегонке в вакууме выделяют бензолсульфохлорид в интервале 130—135° (18 мм); 120—124° (12 мм).

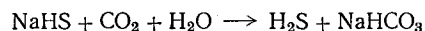
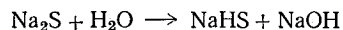
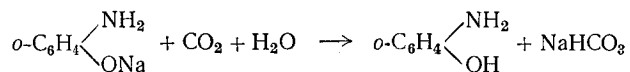
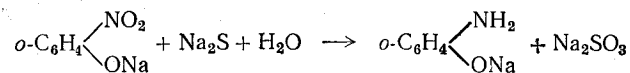
Чистый бензолсульфохлорид кипит при 251,5° и плавится при 14,5°.

Выход 9—10 г.

Примечание. Для идентификации бензолсульфохлорида встряхивают 0,5 мл его с 2,5 мл концентрированного водного аммиака. Образовавшийся бензолсульфамид промывают водой и перекристаллизовывают из горячей воды: т. пл. 156°.

IV. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОГРУППЫ

o-Аминофенол



<i>o</i> -нитрофенола	20 г
чистого едкого натра	5,75 г (или 7 г технич.)
кристаллического сернистого натрия	100 г
бисульфита натрия (40%-ного)	10 мл

100 г кристаллического сернистого натрия расплавляют в фарфоровой чашке на голом огне.

В расплавленную массу при 110—115° (не выше) постепенно при перемешивании шпателем вносят *o*-нитрофенолят натрия, приготовленный из 20 г *o*-нитрофенола и эквивалентного количества едкого натра (5,75 г чистого или 7 г технического) (примечание 1). После внесения всего количества *o*-нитрофенолята натрия реакционную смесь выдерживают при размешивании в течение 45 мин. при 125—130°.

По окончании реакции (примечание 2) нагревание прекращают и сплав выливают в 300 мл воды. Водный раствор фильтруют через складчатый фильтр, и в теплый фильтрат (25—30°) пропускают быстрый ток углекислоты для нейтрализации свободной щелочи и для выделения *o*-аминофенола (примечание 3). Вскоре начинает выпадать *o*-аминофенол в виде мелких белых блестящих кристаллов. По прекращении пропускания углекислоты и охлаждении раствора до комнатной температуры *o*-аминофенол отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 25—30 мл ледяной воды, к которой прибавлен раствор бисульфита натрия (3 мл), затем снова водой (10—15 мл) и, наконец, спиртом (10—15 мл).

Кристаллы *o*-аминофенола отжимают на воронке и высушивают при 100—110°. Выход 12—14 г (примечание 4).

Температура плавления *o*-аминофенола 174°.

Примечание 1. Предварительно готовится *o*-нитрофенолят натрия. Едкий натр растирают в глубокой фарфоровой ступке и туда же

вносят *o*-нитрофенол и 10 мл H₂O. Смесь растирают до образования густой пасты красного цвета.

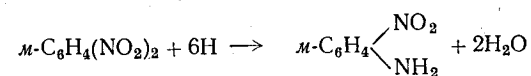
При получении *o*-нитрофенолята натрия следует надевать очки!

Примечание 2. Конец реакции узнается вливанием капли сплава в воду: полное растворение в воде указывает на конец реакции.

Примечание 3. Пропускание CO₂ производится под тягой, так как при этом из реакционной смеси выделяется сероводород. Двуокись углерода пропускается до тех пор, пока проба жидкости не начнет вспениваться от прибавления к ней небольшого количества раствора бисульфита натрия, необходимого также в среде для того, чтобы воспрепятствовать окислению. Проба с бисульфитом вливается обратно в реакционную массу.

Примечание 4. Весь процесс необходимо закончить в один день

m-Нитроанилин



<i>m</i> -динитробензола	10 г
этилового спирта	38,5 мл
аммиака (25%-ного)	5,5 мл
сероводород	

В круглодонной колбе (на 250 мл) смешивают 10 г *m*-динитробензола с 38,5 мл спирта и нагревают с обратным холодильником до полного растворения, после чего быстро охлаждают колбу холодной водой при энергичном размешивании для выделения мелких кристаллов. Затем прибавляют 5,5 мл концентрированного раствора аммиака, хорошо перемешивают реакционную смесь, закрывают колбу пробкой с газопроводной трубкой, доходящей до дна колбы, и газоотводной трубкой; к последней с помощью длинной резиновой трубки присоединяют склянку Тищенко с водой. В реакционную смесь в течение часа пропускают сероводород при комнатной температуре, часто встряхивая содержимое колбы. Затем колбу нагревают несколько минут на водяной бане, охлаждают и вновь пропускают сероводород в течение получаса при встряхивании.

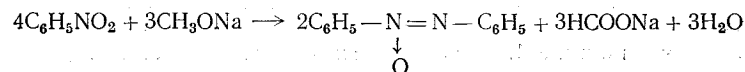
После кратковременного нагревания колбы на водяной бане и охлаждения до комнатной температуры пропускают сероводород еще полчаса и вливают в колбу 170 мл воды. Выпавший *m*-нитроанилин отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством воды. Для очистки от серы сырой нитроанилин обрабатывают в фарфоровой чашке небольшим количеством горячей разбавленной соляной кислоты и отсасывают остаток, подвергая его затем повторной обработке горячей соляной кислотой. Соединенные фильтраты—раствор хлористоводородной соли *m*-нитроанилина—немного сгущают выпариванием в чашке на

водяной бане, охлаждают и осаждают *m*-нитроанилин прибавлением концентрированного раствора аммиака.

После охлаждения до комнатной температуры отсасывают *m*-нитроанилин, промывают его холодной водой и перекристаллизовывают из кипящей воды: т. пл. 114°.

Выход 6—6,5 г.

Азоксибензол



нитробензола	15 г
метанола (чистого)	100 г
едкого натра (чистого)	20 г

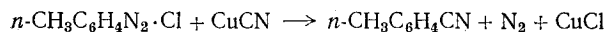
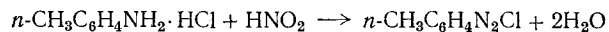
В круглодонную колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 100 г чистого метанола, 20 г измельченного едкого натра и 15 г нитробензола. Реакционную смесь кипятят на водяной бане в продолжение 6 часов. Отбирают небольшую пробу на часовое стекло, разбавляют ее водой и по запаху определяют присутствие или отсутствие непрореагировавшего нитробензола. Если нитробензол еще обнаруживается, то продолжают кипятить до его исчезновения. Затем отгоняют метиловый спирт, переносят остаток в стакан, промывают водой и подкисляют соляной кислотой. Маслообразный слой на дне стакана скоро застывает в кристаллическую массу. Кристаллы азоксибензола многократно промывают холодной водой (декантацией), отсасывают, промывают водой на воронке и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Азоксибензол перекристаллизовывают из метанола: желтые иглы с т. пл. 36°.

Выход 12 г.

V. ДИАЗОТИРОВАНИЕ

n-Толунитрил

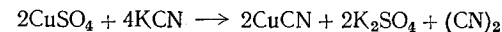


<i>n</i> -толуидина	21,5 г
концентрированной соляной кислоты (<i>d</i> 1,19)	45 мл
азотистокислого натрия	16 г
сернокислой меди	50 г
цианистого калия	55 г
(или цианистого натрия)	51 г)

В стакане на 750—1000 мл при перемешивании механической мешалкой медленно прибавляют 21,5 г измельченного *n*-толуидина к раствору 45 мл концентрированной соляной кислоты в 150 мл воды.

Образовавшуюся взвесь твердого солянокислого *n*-толуидина охлаждают в бане со льдом до 0° и при непрерывном механическом перемешивании медленно приливают из капельной воронки, доходящей до дна стакана, раствор 16 г нитрита натрия в 40 мл воды. После введения почти всего нитрита натрия определяют окончание реакции по йодокрахмальной бумажке. Если окажется необходимым, то продолжают прибавление нитрита.

В хорошо действующем вытяжном шкафу нагревают в двухлитровой колбе на водяной бане раствор 50 г медного купороса в 200 мл воды и постепенно небольшими порциями прибавляют раствор 55 г цианистого калия в 100 мл воды. Образующаяся одноцианистая медь растворяется в избытке цианистого калия, причем выделяется газообразный дициан (тяга!):



В нагретый до 50—60° раствор одноцианистой меди постепенно при постоянном перемешивании приливают порциями по 10 мл раствор солянокислого *n*-толилдиазония; жидкость пенится и выделяются азот и синильная кислота (тяга!).

После введения всего раствора соли диазония реакцию доводят до конца, нагревая реакционную смесь на водяной бане в течение получаса; при этом жидкость окрашивается в темный цвет и выделяется черный смолообразный слой. Его перегоняют с водяным паром (под тягой!).

Перегонку с паром продолжают до тех пор, пока не перестанет переходить желтое масло, в большей части кристаллизующееся в трубке холодильника. При охлаждении приемника толунитрил затвердевает в желтую кристаллическую массу, которую отсасывают и высушивают на пористой тарелке или между листами фильтровальной бумаги.

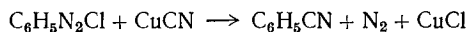
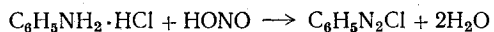
n-Толунитрил можно очистить перегонкой или другим способом, но для получения из него *n*-толуиловой кислоты в этом нет необходимости.

Выход около 15 г.

Для очистки *n*-толунитрила от примеси крезолы растворяют нитрил в эфире в взбалтывают в делительной воронке с двунормальной щелочью.

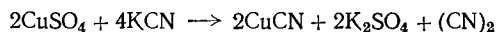
Примесь желтого азотолуола удаляют взбалтыванием эфирного раствора нитрила с раствором нескольких граммов хлористого олова в 10 мл соляной кислоты, после чего вновь взбалтывают с двунормальной щелочью. После испарения эфира получают бесцветные кристаллы *n*-толунитрила: т. пл. 29°, т. кип. 218°.

Бензонитрил



анилина	18,6 г
соляной кислоты (<i>d</i> 1,19)	50 мл
сернистой меди	50 г
цианистого калия	55 г
(или цианистого натрия)	51 г)
азотистокислого натрия	16 г

В двухлитровой круглодонной колбе растворяют при нагревании на водяной бане 50 г медного купороса в 200 мл воды и постепенно, продолжая нагревать, приливают раствор 55 г цианистого калия в 100 мл воды.



При реакции выделяется дициан, поэтому работу проводят только под хорошо действующей тягой! (примечание 1).

Приготовив раствор комплексной цианистой соли закиси меди, оставляют стоять его на водяной бане при 60—70° и приступают к получению хлористого фенилдиазония.

В стакане емкостью 750—1000 мл растворяют при перемешивании 18,6 г свежеперегнанного анилина в разбавленной соляной кислоте (50 мл концентрированной соляной кислоты в 150 мл воды). Стакан помещают в баню со льдом и, охладив раствор до 0°, при механическом перемешивании приливают по каплям из капельной воронки раствор 16 г нитрита натрия в 50 мл воды до появления реакции на свободную азотистую кислоту (примечание 2). Во все время диазотирования следят за тем, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась около 0° и не превышала +5°. Полученный таким путем светло-желтый раствор хлористого фенилдиазония постепенно (в течение 10 минут) приливают к нагретому раствору цианистой меди при хорошем перемешивании. Реакционную смесь нагревают на водяной бане еще 15 минут (с обратным воздушным холодильником), а затем отгоняют бензонитрил с водяным паром. Работу проводят под хорошей тягой, так как при этой реакции происходит выделение синильной кислоты (примечание 1).

Бензонитрил, выделяющийся в погоне в виде желтоватого масла, извлекают эфиром. Эфирную вытяжку дважды обрабатывают 2 н. раствором едкого натра для удаления побочно образовавшегося фенола. Затем встряхивают с раствором 4 г хлористого олова в 10 мл концентрированной соляной кислоты (для очистки от примеси азобензола), после чего промывают эфирную

вытяжку щелочью (для удаления следов хлористого олова), затем водой и высушивают хлористым кальцием.

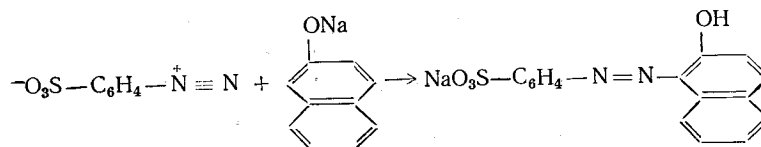
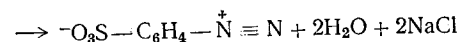
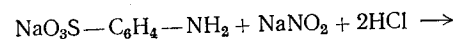
После отгонки эфира перегоняют бензонитрил в интервале 184—187°. Чистый бензонитрил кипит при 186°.

Выход 12—13 г.

Примечание 1. Цианистый калий, дициан и синильная кислота чрезвычайно ядовиты. Работу с ними проводят только в хорошо действующем вытяжном шкафу. Посуду обмывают водой и ни в коем случае не кислотой, причем сливают все в раковину под тягой, пустив из крана сильную струю воды.

Примечание 2. При диазотировании постоянно наблюдают за тем, чтобы была достаточная кислотность среды по конго и незначительный избыток азотистой кислоты. После введения в реакцию большей части раствора нитрита натрия при каждом новом прибавлении его проверяют присутствие свободной азотистой кислоты по реакции капли раствора на йодокрахмальную бумажку. Диазотирование закончено, когда избыток азотистой кислоты в реакционной массе не исчезает в течение 10 минут.

β-Нафтолоранж



β-нафтола	0,73 г
сульфаниловой кислоты	1,05 г
азотистокислого натрия	0,4 г
поваренной соли	2,5 г
2 н. раствора едкого натра	12,5 мл
2 н. раствора соляной кислоты	10 мл

0,73 г β-нафтола растворяют в стаканчике в 10 мл 2 н. раствора едкого натра при нагревании (раствор № 1).

В другом стаканчике готовят раствор № 2: 1,05 г сульфаниловой кислоты (0,87 г безводной кислоты), растворяют при нагревании в 2,5 мл 2 н. раствора едкого натра; к щелочному раствору (проба на лакмус) приливают раствор 0,4 г нитрита натрия в 5 мл воды. Охладив раствор, постепенно приливают его при перемешивании к 10 мл 2 н. соляной кислоты, предварительно охлажденной льдом.

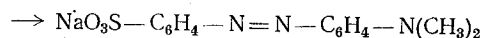
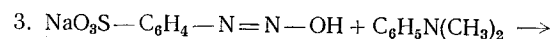
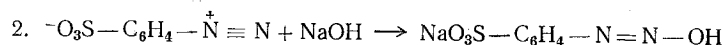
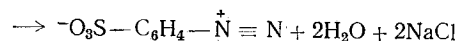
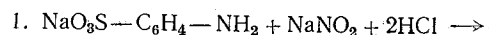
Затем к раствору № 2 быстро, при перемешивании, приливают охлажденный льдом раствор № 1.

Перемешивание продолжают в течение $1/2$ часа. Затем прибавляют 2,5 г хлористого натрия, лучше в виде насыщенного раствора.

Краситель выпадает в виде оранжево-желтых листочков. Его отсасывают, промывают холодной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Выход 1,6—1,7 г.

Гелиантин (метилоранж)



диметиланилина	1 г
сульфаниловой кислоты	1 г
азотистокислого натрия	0,4 г
1 н. раствора соляной кислоты	10 мл
2 н. раствора едкого натра	2,5 мл
2 н. раствора соляной кислоты	2, мл

В маленьком стаканчике растворяют 1 г диметиланилина в 10 мл 1 н. соляной кислоты (раствор № 1).

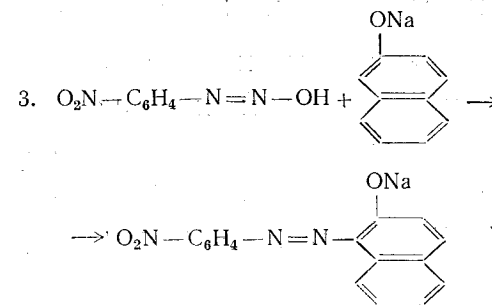
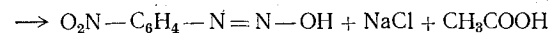
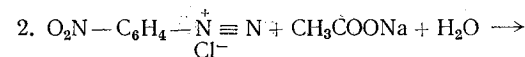
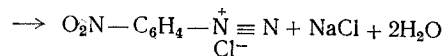
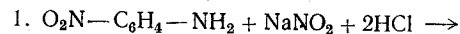
В другом стаканчике растворяют 1 г сульфаниловой кислоты в 2,5 мл 2 н. раствора едкого натра. К этому раствору прибавляют 0,4 г нитрита натрия, растворенного в 5 мл воды. Полученный раствор охлаждают льдом и приливают его при помешивании к 2,5 мл 2 н. соляной кислоты (раствор № 2).

К раствору № 1 приливают раствор № 2 и затем добавляют 2 н. раствора едкого натра до явно щелочной реакции.

Краситель выделяется в виде оранжево-желтых листочков. После 3—4 часового стояния краситель отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды.

Выход почти количественный.

n-Нитроанилиновый красный



<i>n</i> -нитроанилина	0,5 г
β -нафтола	0,5 г
азотистокислого натрия	0,3 г
уксуснокислого натрия	1 г
6 н. раствора соляной кислоты	1,5 мл
8 н. раствора едкого натра	2 мл

0,5 г *n*-нитроанилина растворяют в стаканчике в 4,5 мл горячей воды, прибавляя 0,8 мл 6 н. соляной кислоты. По охлаждении раствора до 0—5° прибавляют еще 0,7 мл соляной кислоты той же концентрации и 2,5—5 мл воды.

Охладив полученный раствор льдом до 0°, его диазотируют, прибавляя по каплям при перемешивании стеклянной палочкой 2 мл 2 н. раствора нитрита натрия (примечание).

По окончании диазотирования (проба на иодокрахмальную бумагу) раствор оставляют стоять в течение $1/2$ часа, после чего, если нужно, его фильтруют и прибавляют раствор 1 г уксуснокислого натрия в 3,5 мл воды (раствор № 1).

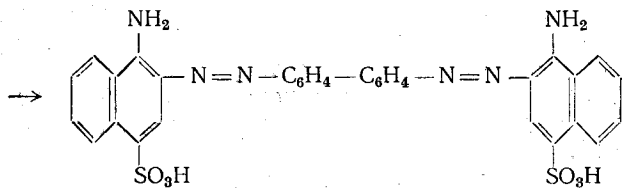
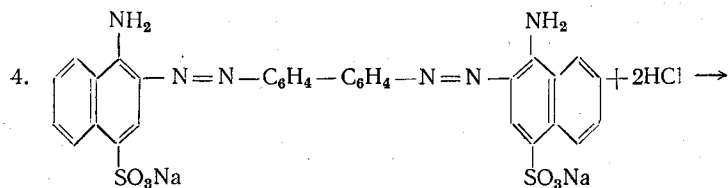
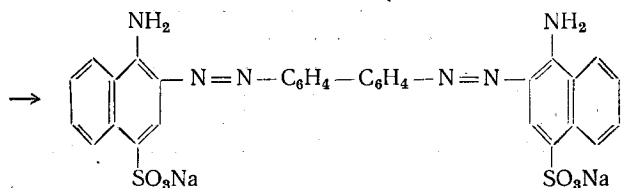
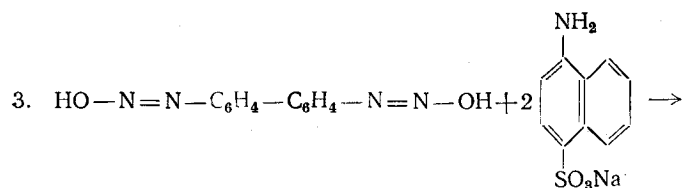
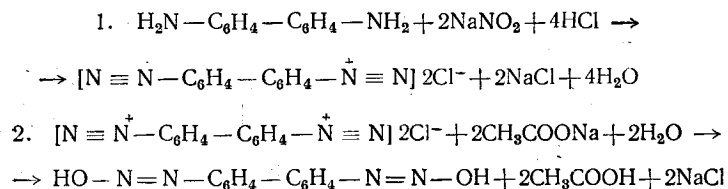
В отдельном стаканчике растворяют 0,5 г β -нафтола в 2 мл 8 н. раствора едкого натра и доводят горячей водой до 33 мл (раствор № 2).

По охлаждении раствор № 2 при перемешивании прибавляют к раствору № 1 и оставляют стоять в течение $1/2$ часа. Выпавший краситель отсасывают, промывают 20%-ным раствором хлористого натрия, затем холодной водой и сушат на глиняной тарелке.

Выход около 1 г.

Примечание. При выпадении осадка добавляют еще соляной кислоты той же концентрации до растворения его.

Конго-красный



бензидина	0,46 г
нафтионовокислого натрия	1,6 г
азотистоукислого натрия	0,36 г
уксуснокислого натрия	2 г
соляной кислоты (<i>d</i> 1,19)	1,2 мл
соляная кислота (10%-ная)	
2 н. раствор соды	

0,46 г бензидина растворяют в стаканчике при нагревании (до 70—80°) в 1,2 мл концентрированной соляной кислоты, разбавленной 10 мл воды. Прибавив еще 15 мл воды, прозрачный раствор охлаждают до 2—3° (примечание 1) и затем диазотируют при перемешивании (в течение 1 минуты) раствором 0,36 нитрита натрия в 2 мл воды (проба на иодокрахмальную бумагу).

После пятиминутного стояния полученный диазораствор постепенно прибавляют при перемешивании к предварительно охлажденному раствору 1,6 г нафтионовокислого натрия и 2 г кристаллического уксуснокислого натрия в 25 мл воды.

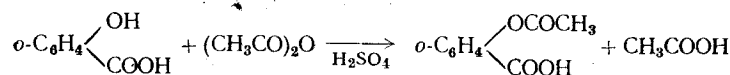
Когда проба жидкости при нагревании с разбавленной (10%-ной) соляной кислотой не будет больше выделять пузырьков азота, сине-черный осадок красителя обрабатывают при нагревании раствором соды: красный раствор натриевой соли красителя фильтруют и высаливают прибавлением небольшого количества поваренной соли. Осадок отсасывают и промывают 20%-ным раствором поваренной соли. Нагреванием с 10%-ной соляной кислотой осаждают кислоту синего цвета.

Выход почти количественный.

Примечание 1. Если раствор непрозрачен, его быстро фильтруют, после чего вновь охлаждают.

VI. АЦИЛИРОВАНИЕ

Аспирин



салициловой кислоты	1,3 г
уксусного ангидрида	1,2 г

В конической колбе емкостью 10—15 мл, снабженной обратным холодильником, растворяют 1,3 г салициловой кислоты в 1,2 г уксусного ангидрида при слабом нагревании и прибавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь нагревают один час на водяной бане при 60°. После этого доводят температуру бани до 90—95° и продолжают нагревание еще один час. Затем реакционную смесь охлаждают при помешивании, продукт реакции отсасывают (примечание) и промывают его сначала ледяной водой, а затем небольшим количеством холодного толуола. Аспирин—бесцветные иглы: т. пл. 135°.

Выход—1,5 г.

В случае недостаточной чистоты препарата его перекристаллизовывают из бензола или хлороформа.

Примечание. Из маточного раствора выпариванием и кристаллизацией можно получить еще некоторое количество аспирина.

Бензонафтол (бензойный эфир β-нафтола)



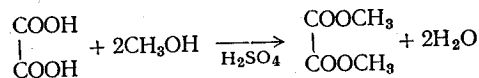
β-нафтола	0,36 г
хлористого бензоила	0,47 г (0,4 мл)
10%-ного раствора едкого натра	5 мл.

В пробирке отвешивают 0,36 г β-нафтола, добавляют туда около 5 мл 10%-ного раствора едкого натра и затем постепенно, при энергичном встряхивании—0,47 г (0,4 мл) хлористого бензоила. После этого реакционную смесь осторожно нагревают (примечание), встряхивая над пламенем горелки до полного исчезновения слоя хлористого бензоила, на что требуется около 5—10 минут. По охлаждению водой отсасывают выделившийся бензонафтол, промывают его сначала 5%-ным раствором едкого натра, а затем водой, высушивают в эксикаторе на тарированном часовом стекле и определяют выход неочищенного бензонафтола. Перекристаллизовывают бензонафтол из этилового спирта: т. пл. 107°.

Выход почти количественный.

Примечание. Следует избегать нагревания до кипения.

Диметиловый эфир щавелевой кислоты



безводной щавелевой кислоты	4,5 г
метилового спирта	12 мл
концентрированной серной кислоты	1,5—2 мл

В круглодонную колбу емкостью 15—20 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 4,5 г безводной щавелевой кислоты и 5 мл метилового спирта.

При сильном встряхивании к смеси прибавляют 1,5—2 мл концентрированной серной кислоты.

Смесь нагревают до кипения и быстро фильтруют через предварительно подогретую вороночку.

Фильтрат оставляют стоять в течение 24 часов, затем охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы диметилового эфира щавелевой кислоты отсасывают, отжимают на фильтровальной бумаге и сушат на воздухе в течение 15—20 минут.

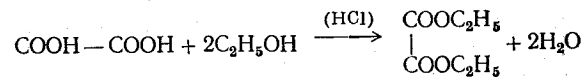
Для перекристаллизации эфир растворяют при нагревании в 4—5 мл метилового спирта, в случае необходимости раствор фильтруют и фильтрат охлаждают льдом.

По истечении 1—2 часов выпавшие кристаллы отсасывают, промывают на фильтре 1,5—2 мл холодного метилового спирта и сушат на воздухе.

Т. пл. 52—53°.

Выход 4,2 г.

Диэтиловый эфир щавелевой кислоты



безводной щавелевой кислоты	30 г
спирта абсолютного	45 мл
кристаллической соды	150 г

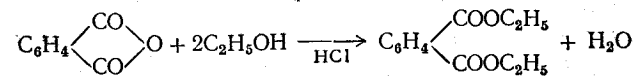
Круглодонную колбу на 100 мл снабжают форштоссом, в который вставляют газоприводную трубку, доходящую до дна колбы, и обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой. В колбу помещают 30 г растертой в порошок безводной щавелевой кислоты (примечание), приливают 45 мл абсолютного спирта и пропускают сильный ток сухого хлористого водорода*; смесь разогревается. Через 10 минут ее охлаждают до 0° и пропускают хлористый водород при этой температуре до тех пор, пока он не перестанет поглощаться, начнет идти через холодильник и растворится вся кислота. Тогда при перемешивании выливают содержимое колбы на смесь из 225 г толченого льда и 150 г растертой в порошок кристаллической соды. Быстро отделяют эфир, промывают его небольшим количеством воды, высушивают хлористым кальцием и перегоняют.

Диэтиловый эфир щавелевой кислоты—бесцветная жидкость, обладающая слабым приятным запахом: т. кип. 186°.

Выход 24 г.

Примечание. Безводную щавелевую кислоту (т. пл. 186—187° с разложением) получают из кристаллической [(COOH)₂·2H₂O] длительным высушиванием последней в сушильном шкафу при 95°.

Диэтиловый эфир фталевой кислоты



* О получении хлористого водорода см. стр. 196.

фталевого ангидрида	20 г
абсолютного этилового спирта	100 мл
поваренной соли	100 г
концентрированной соляной кислоты	20 мл
концентрированной серной кислоты	110 мл

Круглодонную колбу емкостью 200 мл снабжают пробкой с двумя трубками: одна трубка доходит почти до дна колбы, другая заканчивается под пробкой. В эту колбу помещают 20 г фталевого ангидрида и 100 мл абсолютного этилового спирта. Колбу охлаждают, погружая ее в воду со льдом, и пропускают в содержимое колбы сухой хлористый водород через трубку, доходящую до дна колбы.

Для получения хлористого водорода служит колба Вюрца емкостью 300—400 мл, снабженная капельной воронкой; между ней и реакционной колбой помещают две промывных склянки: одну с концентрированной серной кислотой для осушения хлористого водорода, другую—пустую, для предохранения от засасывания реакционной смеси в серную кислоту (все пробки и соединения должны быть газонепроницаемы).

В колбу Вюрца помещают 100 г поваренной соли и приливают 20 г концентрированной соляной кислоты. В капельную воронку наливают 200 г концентрированной серной кислоты и постепенно добавляют ее к поваренной соли. Если ток хлористого водорода слишком слаб, подогревают колбу на сетке, регулируя таким образом ток газа.

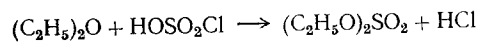
Насыщение реакционной смеси производят до привеса в 3—4 г, после чего реакционную колбу снабжают обратным холодильником и кипятят реакционную смесь 6—7 часов (тяга).

Отгоняют (с дефлегматором) избыток этилового спирта и содержимое колбы выливают в 5-кратный объем воды.

Нейтрализуют твердой содой, отделяют слой эфира, промывают его два раза водой, высушивают прокаленным поташом и перегоняют диэтиловый эфир фталевого ангидрида в вакууме: т. кип. 171—173° (12 мм).

Выход 19 г.

Диэтилсульфат



абсолютного эфира	37 г
хлорсульфоновой кислоты	56 г

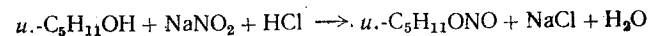
В круглодонную колбу (на 200 мл), снабженную двурогим форштоссом с вставленными в него капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 37 г абсолютного эфира. При охлаждении колбы холодной водой

прибавляют постепенно из капельной воронки 56 г хлорсульфоновой кислоты. После введения всей хлорсульфоновой кислоты реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода (18—20 часов). По окончании нагревания смесь переносят в колбу Кляйзена и перегоняют в вакууме (водоструйный насос!) при 40—45 мм/Нг, нагревая на масляной бане (100—160°). Вначале отгоняют летучие примеси, а затем отбирают фракцию, переходящую в интервале 110—125°, содержащую в основном диэтилсульфат.

Сырой диэтилсульфат промывают небольшим количеством холодной воды, высушивают безводным сернистым магнием и перегоняют в вакууме.

При перегонке получают 25—30 г диэтилсульфата, перегоняющегося при 115—120° (40 мм).

Изоамилнитрит



изоамилового спирта	4,4 г
азотистокислого натрия	3,7 г
концентрированной соляной кислоты (<i>d</i> 1,19)	4,4 мл

В небольшой стакан или широкогорлую колбу (на 100 мл) вносят 4,4 г изоамилового спирта, 3,7 г нитрита натрия, 7 мл воды и охлаждают до 0° при механическом перемешивании.

Опустив в смесь термометр, медленно приливают к ней из капельной воронки 4,4 мл концентрированной соляной кислоты (*d* 1,19), причем температура не должна подниматься выше +5° (примечание 1). Реакционную смесь переносят затем в делительную воронку; колбу обмывают в несколько приемов 20 мл воды, которую сливают также в делительную воронку (примечание 2).

Смесь встряхивают, дают отстояться, отделяют водный слой и промывают эфир разбавленным раствором соды и водой до нейтральной реакции промывных вод (на конго).

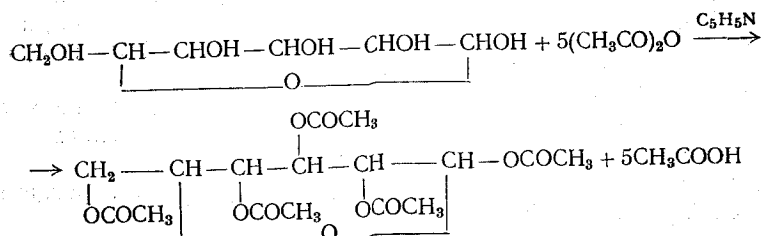
В сырой эфир, находящийся в делительной воронке, кладут несколько зерен (3—4) плавленого хлористого кальция и встряхивают до тех пор, пока при стоянии на дне воронки не перестанет собираться насыщенный раствор хлористого кальция, который затем отделяют.

Эфир сливают в маленькую коническую колбу или пробирку, оставляют на ночь над хлористым кальцием (2—3 зерна), а затем перегоняют в вакууме при 50—60 мм/Нг, сильно охлаждая приемник. При этом давлении изоамилнитрит кипит около 30°.

Изоамилнитрит—желтое масло. Выход 4,6 г.

Примечание 1. Следует избегать избытка соляной кислоты.
Примечание 2. Изоамилнитрит крайне ядовит!!

α-Пентаацетилглюкоза



<i>d</i> -глюкозы	6,7 г
уксусного ангидрида	26 г
пиридина	37 г

В двугорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, помещают 26 г уксусного ангидрида и 37 г пиридина (примечание 1), охлаждают до 0° и вносят при размешивании 6,7 г *d*-глюкозы. Реакционную смесь перемешивают в течение 8 часов при 0° (примечание 2), оставляют стоять 15 часов при комнатной температуре и выливают затем в холодную воду. Через короткое время выделяются кристаллы α-пентаацетилглюкозы; их отсасывают, промывают водой и высушивают: т. пл. 109—111°.

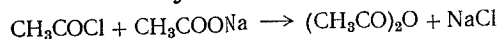
Выход 13 г.

После перекристаллизации из 98%-ного этилового спирта получают α-пентаацетилглюкозу с т. пл. 112—113°.

Примечание 1. Пиридин предварительно высушивают едким кали и перегоняют над сплавленным едким кали.

Примечание 2. После трехчасового перемешивания происходит полное растворение глюкозы.

Уксусный ангидрид



хлористого ацетила	21 г
уксуснокислого натрия безводного	30 г

В перегонную колбу емкостью 100 мл, снабженную капельной воронкой и нисходящим холодильником, вносят 30 г безводного уксуснокислого натрия (примечание 1) и, охлаждая колбу холодной водой, приливают из капельной воронки 21 г хлористого ацетила.

После прибавления половинного количества хлорангидрида реакцию прерывают на короткое время и перемешивают кашицеобразную массу стеклянной палочкой, несколько согнутой и сплюсщенной на конце. Затем прибавляют остальную часть хлористого ацетила и прибавление ведут с такой скоростью, чтобы не вступивший в реакцию хлористый ацетил не отгонялся.

Потом отгоняют уксусный ангидрид, нагревая колбу кипящим пламенем (непрерывно обводя им колбу).

К дистиллату прибавляют 3 г безводного уксуснокислого натрия и подвергают фракционированной перегонке, причем собирают отдельно фракцию, перегоняющуюся при 132—140°. Чистый уксусный ангидрид кипит при 139,6°.

Выход 21 г.

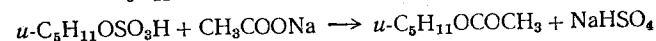
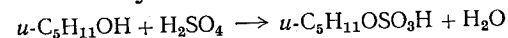
Если проба с медной проволокой на присутствие галогена (примечание 2) даст положительный результат, то повторяют перегонку с уксуснокислым натрием.

Примечание 1. Для получения безводного уксуснокислого натрия нагревают 50 г кристаллической соли в плоской железной чашке. Сначала соль плавится в кристаллизационной воде, а когда вода испарится, соль затвердевает. Дальнейшим нагреванием расплавляют безводную соль, несколько охлаждают, вынимают из чашки затвердевшую и еще теплую соль, растирают ее в порошок и сыпают в хорошо закрывающуюся склянку с притертой пробкой.

Если имеется продажная безводная соль, то переплавляют ее еще раз.

Примечание 2. На хорошо прокаленную, еще горячую медную проволоку кладут немного твердого вещества или наносят каплю жидкости и нагревают во внешней зоне бесцветного пламени горелки. Появление зеленого окрашивания указывает на присутствие галогена (проба Бейльштейна). Такое же окрашивание вызывают некоторые соединения пиридина, хинолина и мочевины.

Уксусноизоамиловый эфир



изоамилового спирта	25 г
безводного уксуснокислого натрия	25 г
концентрированной серной кислоты (<i>d</i> 1,84)	25 г

В колбу, снабженную капельной воронкой и соединенную с нисходящим холодильником, помещают 25 г растертого в порошок безводного уксуснокислого натрия*. Из капельной воронки приливают понемногу смесь 25 г изоамилового спирта и 25 г концентрированной серной кислоты (примечание 1), причем реакционную колбу непрерывно нагревают на масляной бане при 150°. По окончании реакции и прекращении отгонки дистил-

* См. примечание 1 (стр. 199, примечание 1).

лата верхний слой дистиллата (смесь уксусноизоамилового эфира и изоамилового спирта) отделяют в делительной воронке, промывают раствором соды, затем два раза водой, высушивают хлористым кальцием и перегоняют из колбы с дефлегматором, отбирая следующие фракции: I фракция: т. кип. до 138°; II фракция: т. кип. 138—140°; III фракция: т. кип. выше 140°.

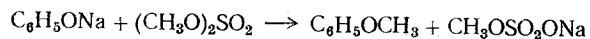
Вторая фракция—уксусноизоамиловый эфир.

Выход 24 г.

Примечание 1. При смешении изоамилового спирта с серной кислотой образуется изоамилсерная кислота; серную кислоту приливают постепенно к спирту при размешивании.

VII. АЛКИЛИРОВАНИЕ

Анизол



фенола	1,5 г
диметилсульфата	2,2 мл
2 н. раствора едкого натра	12 мл
эфира	30 мл

В круглодонную колбочку емкостью 20 мл, снабженную двурогим форштоссом с термометром, доходящим до дна колбы, и обратным холодильником, помещают 1,5 г фенола и растворяют его в 5 мл воды и 8,5 мл 2 н. раствора едкого натра. После этого прибавляют 2,2 мл диметилсульфата (примечание 1). Смесь взбалтывают, наступает реакция, сопровождающаяся сильным разогреванием. Охлаждая колбу, реакцию проводят при 40—50°. После прекращения реакции, о чем судят по падению температуры ниже 40°, реакционную смесь нагревают в течение 30 минут на кипящей водяной бане при частом встряхивании для доведения реакции до конца и гидролиза избыточного диметилсульфата.

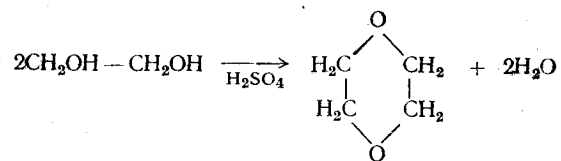
После охлаждения к реакционной смеси прибавляют 2 н. раствор едкого натра до щелочной реакции и производят экстракцию эфиром. Эфирную вытяжку высушивают сплавленным поташом и профильтровывают. Эфир отгоняют на водяной бане из небольшой колбы Фаворского (примечание 2), а остаток фракционируют и выделяют анизол с т. кип. 153—155°.

Выход 1,5 г.

Примечание 1. Диметилсульфат очень ядовит, и работу необходимо вести под тягой.

Примечание 2. Рекомендуется по мере отгонки эфира добавлять эфирную вытяжку в колбу с помощью небольшой капельной воронки, вставленной на пробке в дефлегматор.

Диоксан-1,4*



этиленгликоля	50 г
серной кислоты (<i>d</i> 1,84)	8 г (4,3 мл)

50 г чистого сухого этиленгликоля и 8 г серной кислоты (*d* 1,84) помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную дефлегматором с термометром и нисходящим холодильником. Содержимое колбы осторожно нагревают до кипения (на асбестовой сетке) и спустя некоторое время начинается отгонка продукта реакции (температура паров 84—88°). Медленную отгонку ведут до тех пор, пока при температуре паров в 102° содержимое колбы не начнет резко чернеть и вспениваться, что сопровождается выделением сернистого газа.

На этом нагревание заканчивают.

Из полученного погона диоксан высаливают поташом.

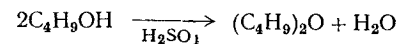
Всплывший легкий слой отделяют при помощи делительной воронки и сушат сначала сплавленным поташом, а затем сплавленным едким кали. Едкое кали берется для осмоления и удаления альдегида, находящегося в продукте реакции.

Высушенный продукт реакции перегоняют 3—4 раза над металлическим натрием до полного удаления примесей, реагирующих с натрием. При последней разгонке собирают следующие фракции: I фракция: т. кип. 98—100° (предгон); II фракция: т. кип. 100—103° (диоксан).

Выход диоксана 19 г.

Т. кип. чистого диоксана 102—103°; n_D^{20} 1,4140.

Дибутиловый эфир



н.-бутилового спирта	50 г
серной кислоты (<i>d</i> 1,84)	7 мл
3 н. раствора едкого натра	200 мл
насыщенного раствора хлористого кальция	30 мл

В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную двурогим форштоссом, в который вставляется дефлегматор (с термо-

* А. Е. Фаворский. ЖРФХО, 38, 741 (1906).

метром), соединенный с нисходящим холодильником, и капельная воронка, вносят 50 г *n*-бутилового спирта и при размешивании приливают 7 мл концентрированной серной кислоты (*d* 1,84). В колбу кладут кипятыльники и осторожно кипятят смесь, чтобы при медленной отгонке дистиллата температура отходящих паров не превышала 100—101° (примечание 1). Время от времени получаемый дистиллат отделяют от воды, сливая ее в маленький мерный цилиндр, а смесь спирта и эфира переносят в капельную воронку и вводят по каплям обратно в реакционную колбу, не прерывая перегонки.

Когда отгонится 9—10 мл воды (обычно через 3—4 часа), вносят обратно в колбу отогнавшуюся в приемник смесь спирта и эфира (после отделения от воды), кипятят смесь еще 15—20 минут и прекращают нагревание.

Содержимое колбы охлаждают, приливают при размешивании и охлаждении 30 мл 3 н. раствора едкого натра и переносят в делительную воронку. Промывают раствором щелочи, пока промывные воды не будут иметь щелочную реакцию, затем 30 мл воды, 30 мл насыщенного раствора хлористого кальция и высушивают хлористым кальцием. Фильтруют, помещают в колбу на 100 мл с высоким дефлегматором и перегоняют, собирая погон, переходящий до 135°. Тогда охлаждают, вносят кусочек металлического натрия, заменяют дефлегматор на более короткий и перегоняют дибутиловый эфир, собирая его в пределах 140—145° (примечание 2).

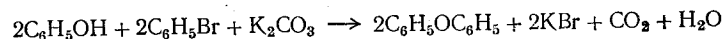
Выход около 25 г.

Чистый дибутиловый эфир кипит при 142,4°.

Примечание 1. Тройная смесь *n*-бутиловый спирт—вода—дибутиловый эфир кипит при 91°. Двойная смесь *n*-бутиловый спирт—вода кипит при 93,5°.

Примечание 2. Не перегонять досуха! При перегонке досуха могут быть взрывы, так как эфиры образуют взрывчатые перекиси.

Дифениловый эфир



фенола	16,8 г
бромбензола	15,7 г
поташа	15 г
меди (молекулярной)	0,2 г

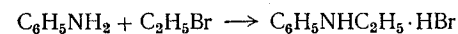
В круглодонную колбу, снабженную длинным воздушным восходящим холодильником, помещают 15 г прокаленного и тонко растертого поташа (примечание 1), 16,8 г фенола, 15,7 г бромбензола, 0,2 г порошка молекулярной меди и нагревают смесь на

масляной бане при 210° в течение двух часов. Затем охлаждают, добавляют к реакционной смеси 10%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции и перегоняют с водяным паром. Вначале перегоняется не вступивший в реакцию бромбензол; когда в холодильнике начнут появляться кристаллы дифенилового эфира, меняют приемник. Полученный таким путем дифениловый эфир отсасывают и сушат на глиняной тарелке: т. пл. 27°; т. кип. 259°. Выход 14 г.

Дифениловый эфир может быть перекристаллизован из 50%-ного этилового спирта.

Примечание 1. Для получения фенолята калия вместо поташа можно применять едкое кали. С фенолятом натрия реакция протекает плохо.

Диэтиланилин



$$C_6H_5NHC_2H_5 + C_2H_5Br \rightarrow C_6H_5N(C_2H_5)_2 \cdot HBr$$

анилина	20 г
бромистого этила	60 г
едкого натра	26,6 г

В круглодонной колбе, снабженной хорошо действующим обратным холодильником, кипятят 20 г свежеперегнанного анилина и 30 г бромистого этила до тех пор, пока вся масса не затвердеет. Образуется бромистоводородная соль моноэтиланилина, на что требуется около двух часов нагревания. По окончании реакции охлаждают колбу и приливают по частям (при охлаждении во избежание сильного разогревания) раствор 13,3 г едкого натра в 40 мл воды. Выделившийся этиланилин отделяют в делительной воронке и снова кипятят в колбе с большим обратным холодильником с 30 г бромистого этила до затвердения всей массы.

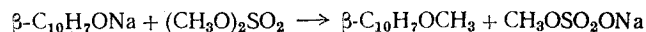
Полученную бромистоводородную соль диэтиланилина растворяют в воде, нагревают до кипения в течение нескольких минут, чтобы удалить избыток непрореагировавшего бромистого этила; охлаждают раствор и осторожно разлагают соль раствором 13,3 г едкого натра в 40 мл воды.

Выделившийся свободный диэтиланилин высушивают плавленным едким кали, фильтруют и перегоняют с небольшим дефлегматором и воздушным холодильником, собирая фракцию с т. кип. 214—216°, представляющую собой почти чистый диэтиланилин. Чистый диэтиланилин кипит при 216°.

Выход 20 г.

* С. Г. Крапивин. Практические работы по органической химии. М., 1910, стр. 226.

Метиловый эфир β -нафтола (неролин)



β -нафтола	0,29 г
диметилсульфата	0,3 г
2 н. раствора едкого натра	2 мл

0,29 г β -нафтола всыпают в пробирку, приливают 2 мл 2 н. раствора едкого натра, закрывают каучуковой пробкой и встряхивают до полного растворения.

В узкой обрезанной пробирке отвешивают 0,3 г (примечание) диметилсульфата и с помощью пипетки вносят около $\frac{1}{3}$ этого количества в пробирку с нафтолятом натрия.

Закрыв пробирку пробкой, энергично встряхивают ее в течение 5 минут, после чего добавляют следующую треть диметилсульфата и повторяют встряхивание опять в продолжение 5 минут; наконец, вводят оставшийся диметилсульфат, смыв остатки его несколькими каплями метилового спирта. Тщательно встряхивают еще 5—7 минут, затем присоединяют к пробирке обратный холодильник и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 минут для доведения реакции до конца и гидролиза избыточного диметилсульфата.

По охлаждении реакцию смесь переносят в маленькую делительную воронку емкостью 15—20 мл, добавляют 5 мл эфира и несколько раз встряхивают. После отделения нижнего слоя к оставшемуся в делительной воронке эфирному раствору неролина прибавляют кусочек хлористого кальция и вновь встряхивают.

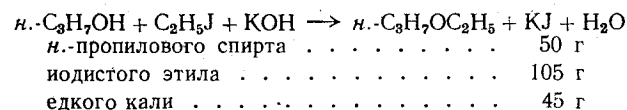
В случае отделения водного слоя, его сливают и встряхивание с хлористым кальцием повторяют до тех пор, пока над нераспавшимся зерном хлористого кальция не останется прозрачный эфирный раствор. Для окончательного просушивания оставляют стоять еще 2—3 часа. Затем эфирный раствор неролина сливают в тарированный стаканчик емкостью 10 мл, и эфир осторожно выпаривают на подогретой водяной бане (горелка должна быть потушена). Остаток взвешивают и определяют выход сырого продукта реакции. Полученный неролин перекристаллизовывают из метилового (или этилового) спирта.

Температура плавления метилового эфира β -нафтола (неролина) 72° .

Выход почти количественный.

Примечание. Диметилсульфат очень ядовит. Работа требует осторожности и должна проводиться под тягой.

Этилпропиловый эфир



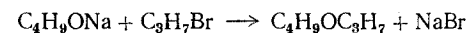
В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют при нагревании 45 г растертого едкого кали (предохранительные очки!) в 50 г *n*-пропилового спирта. Затем постепенно в течение часа при энергичном перемешивании приливают из капельной воронки 105 г иодистого этила, не допуская разогревания выше $30\text{--}40^\circ$. После введения иодистого этила продолжают перемешивание еще час, нагревая колбу на водяной бане до $30\text{--}40^\circ$ (примечание 1). По мере хода реакции выпадает осадок иодистого калия. По окончании реакции отгоняют этилпропиловый эфир и непрореагировавший пропиловый спирт от иодистого калия, нагревая смесь на сетке. Этилпропиловый эфир повторно кипятят и перегоняют над металлическим натрием в колбе, снабженной небольшим дефлегматором. Т. кип. $62\text{--}63^\circ$ (примечание 2).

Выход около 25 г.

Примечание 1. Если реакцию проводить при более высокой температуре, то усиливается побочная реакция—отщепление иодистого водорода от иодистого этила с образованием этилена.

Примечание 2. Кипячение и перегонку над металлическим натрием продолжают до тех пор, пока блестящая поверхность натрия не перестанет изменяться.

Пропилбутиловый эфир



<i>n</i> -бутилового спирта	200 мл
бромистого пропила	61,5 г
натрия металлического	11,5 г

Пропилбутиловый эфир получается взаимодействием пропилбромидом и бутилата натрия в автоклаве при нагревании.

Бутилат натрия готовят следующим образом: к колбе Вюрца емкостью 250 мл заранее подбирают резиновую пробку с капилляром для перегонки в вакууме (примечание 1) и соединяют колбу с холодильником, к которому присоединяют на резиновой пробке другую колбу Вюрца, служащую приемником при отгонке в вакууме. В колбу помещают 170—200 мл бутилового спирта, высушенного предварительно прокаленным поташом, и сначала закрывают колбу простой пробкой. Затем постепенно, время от времени открывая колбу, вносят разрезанный на небольшие

куски и сохраняемый под абсолютным эфиром металлический натрий (11,5 г). Новую порцию натрия вводят после того, как прореагирует прибавленная ранее. Чтобы ускорить растворение натрия, осторожно подогревают колбу на сетке.

Когда весь натрий растворится, реакционную колбу немного охлаждают, вставляют заранее подготовленную пробку с капилляром, присоединяют прибор к водоструйному насосу и, защитив глаза очками, включают насос.

Отгонку избыточного бутилового спирта производят, равномерно обогревая колбу коптящим пламенем горелки до тех пор, пока не отгонится весь спирт (примечание 2).

По охлаждении колбу разбивают в ступке, сухой бутилат натрия быстро измельчают, переносят в автоклав на 250—400 мл и туда же приливают 61,5 г бромистого пропила.

Автоклав закрывают, туго завинчивают крышку и нагревают, постепенно доводя температуру до 170—180°; в автоклаве развивается давление в 15—15,5 атм. Этого давления превышать не следует.

Реакционную смесь нагревают в автоклаве в течение 20—24 часов.

По окончании нагревания и охлаждении автоклава осторожно открывают вентиль для выпуска газообразных продуктов реакции (примечание 2), а затем автоклав вскрывают и к реакционной массе осторожно прибавляют 100—150 мл ледяной воды до растворения осадка.

Слой эфира отделяют в делительной воронке, водный раствор экстрагируют три раза небольшими порциями серного эфира. Эфирные вытяжки соединяют с пропилбутиловым эфиром. После высушивания безводным сульфатом натрия или магния отгоняют серный эфир (с дефлегматором) и подвергают пропилбутиловый эфир фракционированной перегонке.

При перегонке с дефлегматором главная масса продукта реакции переходит при 110°. Эта главная фракция представляет собой азеотропную смесь пропилбутилового эфира и бутилового спирта.

Для удаления бутилового спирта эту фракцию обрабатывают сначала половинным объемом 50%-ной серной кислоты, энергично встряхивая смесь в делительной воронке, а затем дважды 55%-ной серной кислотой порциями по 1/3 объема.

Затем отделяют пропилбутиловый эфир, промывают водой, нейтрализуют 10—15%-ным раствором едкого натра и высушивают хлористым кальцием. После трех-четырёхчасового нагревания с металлическим натрием в колбе с обратным холодильником пропилбутиловый эфир перегоняют над металлическим натрием из колбы с дефлегматором: т. кип. 116—117°.

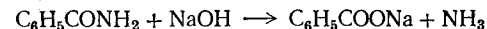
Выход около 14,5 г.

Примечание 1. Капилляр, вставленный в резиновую пробку подгоняется до начала работы. Растворение натрия ведут, закрывая колбу корковой пробкой, которая при перегонке в вакууме заменяется пробкой с капилляром.

Примечание 2. Выход продукта реакции зависит от тщательности отгонки спирта от бутилата натрия. Спирт должен быть отогнан до конца. В противном случае при действии спиртовой щелочи на галогеналкил происходит отщепление галогеноводорода с образованием непредельного углеводорода, в рассматриваемом случае—пропилена.

VIII. ГИДРОЛИЗ

Бензойная кислота из бензамида



бензамида	1,2 г
20%-ного раствора едкого натра	5 мл

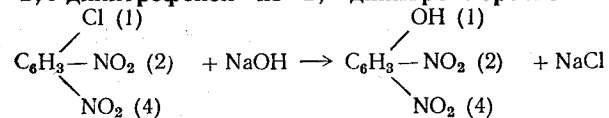
В круглодонной колбе на 10—15 мл, снабженной обратным холодильником, смешивают 1,2 г бензамида с 5 мл 20%-ного раствора едкого натра и кипятят до прекращения выделения аммиака.

Затем охлаждают полученный раствор и подкислением концентрированной соляной кислотой выделяют бензойную кислоту. Бензойную кислоту отфильтровывают, промывают на воронке очень малыми порциями холодной воды и высушивают: т. пл. 120—121°.

Выход 1 г.

Бензойную кислоту очищают возгонкой: т. пл. 121,7°.

2,4-динитрофенол из 2,4-динитрохлорбензола



2,4-динитрохлорбензола	25 г
едкого натра	13 г

В литровой круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят смесь 25 г 2,4-динитрохлорбензола и 13 г едкого натра в 500 мл воды до тех пор, пока не получится прозрачный раствор (1,5—2 часа); тогда фильтруют раствор горячим и подкисляют соляной кислотой. После охлаждения отсасывают выделившийся 2,4-динитрофенол, промывают водой и высушивают.

Выход 18—20 г.

После перекристаллизации из спирта получают 2,4-динитрофенол в виде бледно-желтых листочков: т. пл. 114°.

Бензиловый спирт из хлористого бензила



хлористого бензила	20 г
поташа	14 г
соды	12 г
мыла	1 г

В круглодонную колбу на 250 мл, снабженную двурогим форштоссом с мешалкой и обратным холодильником, помещают 20 г хлористого бензила, 14 г поташа, 12 г соды, 1 г мыла и приливают 100 мл воды. Реакционную смесь энергично перемешивают при нагревании в течение 4—6 часов на кипящей водяной бане.

По окончании гидролиза (когда исчезнет запах хлористого бензила) раствор оставляют на ночь, и бензиловый спирт всплывает, образуя верхний слой. Если расслаивание не наступает, то высаливают бензиловый спирт поваренной солью.

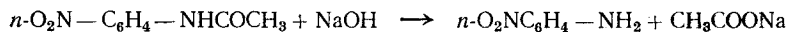
Бензиловый спирт отделяют, водный раствор экстрагируют дихлорэтаном и соединяют полученную вытяжку с бензиловым спиртом.

Дихлорэтановый раствор бензинового спирта высушивают прокаленным поташом, фильтруют и после отгонки дихлорэтана перегоняют бензиловый спирт из колбы Вюрца, собирая погон с т. кип. 200—208°.

Чистый бензиловый спирт кипит при 204,7°.

Выход 13 г.

n-Нитроанилин из *n*-нитроацетанилида



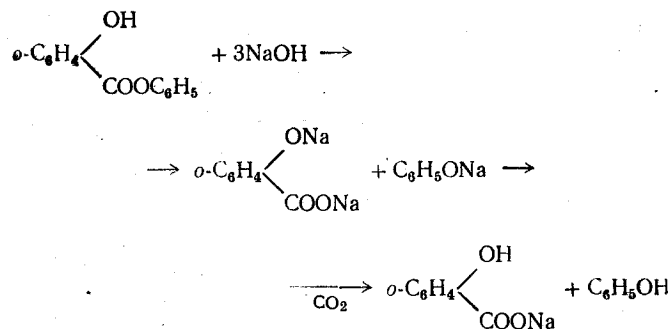
<i>n</i> -нитроацетанилида	12 г
35%-ного раствора едкого натра	10 мл

В круглодонной колбе на 250 мл с обратным холодильником кипятят смесь 12 г *n*-нитроацетанилида, 15 мл воды и 10 мл 35%-ного раствора едкого натра, наблюдая за тем, чтобы реакция раствора во все время оставалась щелочной. Кипячение продолжают до тех пор, пока проба раствора (одна капля на стеклянной палочке) не будет нацело растворяться в 10%-ной соляной кислоте.

Обычно гидролиз заканчивается в течение 2,5—3 часов. Реакционной смеси дают охладиться до 40°, отфильтровывают *n*-нитроанилин, тщательно промывают его холодной водой, отжимают и высушивают в сушильном шкафу при 100°: т. пл. 148°.

Выход 8—8,5 г.

Салициловая кислота и фенол из салола



салола	2,5 г
раствора едкого натра 10%-ного	15 мл
соляной кислоты 20%-ной	15 мл

В круглодонную колбу на 50 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 2,5 г салола и 15 мл 10%-ного раствора едкого натра. Реакционную смесь кипятят в течение двух часов на сетке, после чего, охладив колбу, заменяют обратный холодильник приспособлением для пропуска двуокси углерода (примечание). Углекислоту пропускают в раствор до полного разложения фенолята натрия.

Затем отгоняют фенол с водяным паром, отбирая при этом около 300 мл дистиллата. К полученному дистиллату прибавляют бромной воды до появления слабой не исчезающей окраски брома. Выпавший трибромфенол отсасывают, промывают водой, хорошо отжимают и высушивают. Трибромфенол плавится при 95°. Выход почти количественный.

Водный раствор натриевой соли салициловой кислоты переносят в фарфоровую чашку, сгущают выпариванием и выделяют салициловую кислоту осторожным подкислением 20%-ным раствором соляной кислоты.

Выделившуюся салициловую кислоту отсасывают, промывают водой, отжимают, высушивают и возгоняют.

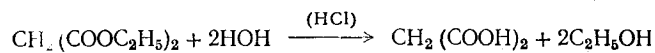
Чистая салициловая кислота плавится при 159°.

Выход 1,5 г.

Примечание. К реакционной колбе заранее подбирается пробка с двумя трубками, одна из которых доходит до дна колбы, а другая оканчивается под пробкой.

Этот прибор используется для насыщения раствора двуокисью углерода, а затем для отгонки фенола с водяным паром.

Малоновая кислота из малонового эфира *



малонового эфира 40 г
соляной кислоты (*d* 1,19) 150 мл

В круглодонную колбу на 500 мл с обратным воздушным холодильником помещают 40 г малонового эфира и 120 мл концентрированной соляной кислоты (*d* 1,19). Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. По окончании реакции содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане до образования кристаллической, кашицеобразной массы. После охлаждения кристаллы малоновой кислоты отсасывают, отжимают, промывают небольшим количеством эфира и высушивают на воздухе: т. пл. 133—135°.

К фильтрату прибавляют двукратный объем концентрированной соляной кислоты, нагревают на водяной бане 1—2 часа, затем выпаривают и обрабатывают, как указано выше. Таким путем из маточного раствора получают еще некоторое количество малоновой кислоты.

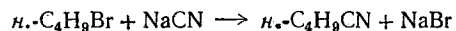
Чистая малоновая кислота—бесцветные кристаллы: т. пл. 130—135° (с разложением).

Выход 19,5 г.

Выход несколько повышается, если гидролиз проводят при механическом перемешивании.

Валериановая кислота из валеронитрила

1. Валеронитрил (бутилцианид):



цианистого натрия 24,4 г
бромистого бутила 62,5 г
метилового спирта (чистого) 97,5 мл

В круглодонную колбу (на 500 мл), снабженную двурогим форштоссом с обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 24,4 г тонко растертого цианистого натрия (примечание 1), 31,5 мл воды, кипятыльники и нагревают на водяной бане до полного растворения цианистого натрия. Затем приливают раствор 62,5 г бромистого бутила в 72,5 мл чистого метилового спирта и кипятят реакционную смесь на водяной бане в течение 28—30 часов.

* В. М. Роднонов и В. К. Зворыкина. Изв. АН СССР (ОХН), 1943, стр. 221.

Содержимое колбы охлаждают, отсасывают выделившийся бромистый натрий и промывают его на фильтре 25 мл метилового спирта. Фильтрат переносят в круглодонную колбу (на 500 мл) с хорошо действующим высоким дефлегматором и отгоняют метиловый спирт на водяной бане, наблюдая за тем, чтобы температура отходящих паров не поднималась выше 68—69°. Затем прибавляют 125 мл воды, заменяют дефлегматор низко поставленной отводной трубкой, соединенной с нисходящим холодильником, и перегоняют на сетке до тех пор, пока не перестанут переходить маслянистые капли (примечание 2). Полученный погон переносят в делительную воронку, отделяют сырой бутилцианид, высушивают его хлористым кальцием и перегоняют на сетке из колбы (на 100 мл): большая часть переходит при 138—141°. Нижекипящую фракцию высушивают хлористым кальцием и вновь перегоняют, причём получают еще некоторое количество бутилцианида (примечание 3).

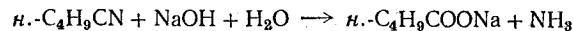
Бутилцианид—бесцветная жидкость: т. кип. 140°. Выход 24 г.

Примечание 1. Цианистый натрий чрезвычайно ядовит. Работу с ним надо проводить с большой осторожностью только под тягой. Руки обмывают немедленно. Все остатки растворов цианистых солей сливают под тягой в раковину, пустив из крана сильную струю воды. Ступку, пестик и колбу обмывают водой и ни в коем случае не моют кислотой.

Примечание 2. Остаток в колбе содержит бромистый натрий, немного не вошедшего в реакцию цианистого натрия и высококипящие побочные продукты реакции. Эти остатки охлаждают и выливают под тягой в раковину, пустив из крана сильную струю воды. Колбу моют также под тягой сначала водой, а затем споласкивают метиловым спиртом.

Примечание 3. Бутилцианид содержит незначительную примесь (<1%) бутилизоцианида (т. кип. 114—117°), придающего ему неприятный запах. Полученный препарат вполне пригоден, однако, для получения из него валериановой кислоты. Для очистки от примеси *n*-бутилизоцианида сырой, еще не перегонный, бутилцианид дважды промывают при встряхивании в делительной воронке половинными объемами концентрированной соляной кислоты, тщательно отстаивая и отделяя после каждого промывания. Затем тщательно промывают водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия и снова водой. Высушивают хлористым кальцием и перегоняют из колбы (на 50 мл) с небольшим дефлегматором. Погон чистого бутилцианида собирают в интервале 139—141°. Если получена нижекипящая фракция (из-за недостаточного высушивания) то сушат ее снова и перегоняют затем из меньшей колбы.

2. Валериановая кислота:



n-валеронитрила (бутилцианида) 24 г
едкого натра (чистого) 23 г
серной кислоты (*d* 1,84) 16 мл

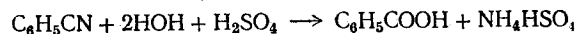
В круглодонную колбу (на 500 мл) помещают 24 г бутилцианида и раствор 23 г чистого едкого натра в 65 мл воды и кипятят на сетке до тех пор, пока весь бутилцианид не перейдет в раствор (6—10 часов). Затем приливают через холодильник 25 мл воды, сильно охлаждают колбу и постепенно, при перемешивании содержимого колбы, прибавляют 32 мл разбавленной серной кислоты (1 : 1). Плавающий сверху слой валериановой кислоты отделяют, а сильно кислый водный раствор дважды извлекают бензолом. Соединив бензольные вытяжки с отделенной ранее валериановой кислотой, отфильтровывают (если это нужно) от взвешенных твердых частиц и высушивают бензольный раствор безводным сульфатом натрия или магния. После отгонки бензола перегоняют валериановую кислоту, собирая ее при 183—185° (примечание).

Валериановая кислота—бесцветная жидкость с прилипчивым неприятным запахом пота: т. кип. 184°.

Выход 21—22 г.

Примечание. Валериановую кислоту лучше перегонять в вакууме.

Бензойная кислота из бензонитрила

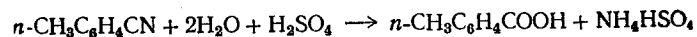


бензонитрила 9 г
серной кислоты (*d* 1,84) 30 мл

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят 30 мл концентрированной серной кислоты (*d* 1,84), 20 мл воды и 9 г бензонитрила, пока в холодильнике не появятся кристаллы бензойной кислоты (1 час). При охлаждении смеси бензойная кислота выкристалливывается. Ее отделяют фильтрованием, промывают небольшими порциями холодной воды и перекристаллизовывают из горячей воды, а затем возгоняют: т. пл. 121,7°.

Выход почти количественный.

n-Толуиловая кислота из *n*-толунитрила



n-толунитрила 10 г
серной кислоты (*d* 1,84) 30 мл

В круглодонной колбе (на 100 мл) с обратным холодильником к 20 мл воды приливают 30 мл концентрированной серной кислоты и прибавляют 10 г *n*-толунитрила. Реакционную смесь кипятят на сетке до тех пор, пока в форштоссе холодильника не появят-

ся бесцветные кристаллы *n*-толуиловой кислоты (через 30—45 минут).

Колбу охлаждают и выливают ее содержимое в небольшое количество воды. После охлаждения отсасывают выкристаллизовавшуюся толуиловую кислоту и хорошо отжимают. Для очистки от незначительной примеси толуиламида сырую толуиловую кислоту растворяют в небольшом избытке разбавленного раствора едкого натра, фильтруют и осаждают кислоту, прибавляя по каплям концентрированную соляную кислоту до кислой реакции раствора на конго.

Полученную таким путем *n*-толуиловую кислоту перекристаллизовывают из горячей воды, добавив небольшое количество порошка активированного угля: кипятят 2—3 минуты и фильтруют через складчатый фильтр. При охлаждении раствора выпадает *n*-толуиловая кислота; ее отсасывают и высушивают (примечание).

n-Толуиловая кислота—бесцветные кристаллы: т. пл. 179°.

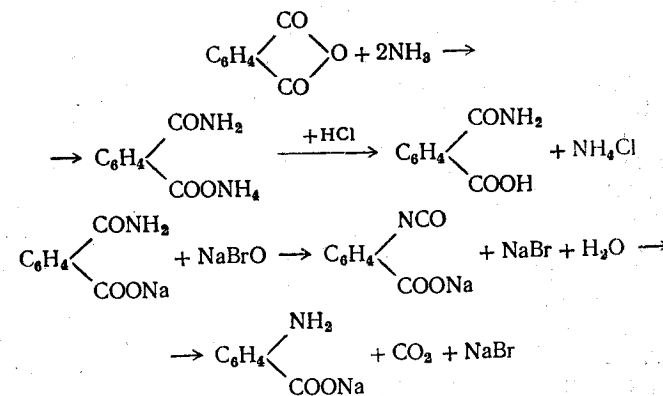
Выход 10—10,5 г.

n-Толуиловую кислоту можно окислить в терефталевую кислоту.

Примечание. *n*-Толуиловую кислоту можно перекристаллизовать из разбавленного спирта: кислоту растворяют в минимальном количестве кипящего спирта и прибавляют по каплям воду до появления легкой мути. Затем вносят небольшое количество порошка активированного угля, кипятят несколько минут и быстро фильтруют кипящий раствор через складчатый фильтр. При охлаждении раствора выпадает *n*-толуиловая кислота; ее отсасывают и высушивают.

IX. АМИНИРОВАНИЕ

Антрапиловая кислота *



* Приводится по С. Г. Крапивину. Практические работы по органической химии. М., 1910, стр. 205.

фталевого ангидрида	20 г
аммиака (<i>d</i> 0,96)	80 мл
соляной кислоты (<i>d</i> 1,112)	100 мл
10%-ного раствора едкого натра	240 мл
брома	5,3 мл (16 г)
30%-ной уксусной кислоты	40 мл

К 20 г тонко растертого фталевого ангидрида, помещенного в небольшую колбу, приливают 80 мл разбавленного аммиака (*d* 0,96; ~10%-ный раствор) и быстро взбалтывают смесь причем через 2—3 минуты почти весь фталевый ангидрид растворяется и образуется аммонийная соль фталаминовой кислоты (примечание 1). Быстро охладив нагревшуюся жидкость, отфильтровывают от небольшого количества кристалликов непрореагировавшего фталевого ангидрида и выделяют свободную фталаминовую кислоту действием 64 мл соляной кислоты удельного веса 1,112 (получается смешением равных объемов чистой крепкой кислоты и воды). Охлаждают под краном при сильном взбалтывании, отсасывают кристаллы фталаминовой кислоты на воронке Бюхнера и промывают очень малым количеством холодной воды. Кислоту высушивают между листами бумаги или в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Фталаминовая кислота плавится при 148—149°. Выход около 20 г (примечание 2).

Бромноватисто-кислый натрий готовят приливанием 5,3 мл (16 г) брома к 140 мл 10%-ного раствора едкого натра при энергичном взбалтывании и охлаждении, чтобы избежать образования бромноватой щелочи. Для завершения реакции раствор выдерживают 15—20 мин.

16,5 г фталаминовой кислоты растворяют в 100 мл 10%-ного раствора едкого натра и при охлаждении (под краном) и энергичном перемешивании прибавляют небольшими порциями (по 20 мл) бромноватисто-кислый натрий. По окончании прибавления оставляют раствор стоять на полчаса.

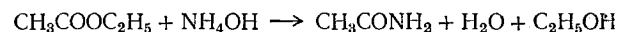
Затем приливают немного крепкого раствора сернисто-кислого натрия (примечание 3) и осторожно прибавляют 35 мл соляной кислоты прежней концентрации (жидкость сильно вскипает вследствие выделения углекислоты и сернистого газа). Сгущают раствор до объема 100 мл (выпариванием на водяной бане), фильтруют и осаждают антраниловую кислоту, но уже не соляной кислотой, с которой она дает соль, а 40 мл 30%-ной уксусной кислоты. Сильно охлаждают раствор, отсасывают выделившуюся антраниловую кислоту и перекристаллизовывают ее из горячей воды. Т. пл. антраниловой кислоты: 144—145°. Выход около 10—11 г. Антраниловая кислота, как и многие орто-аминокислоты, сладковатого вкуса.

Примечание 1. При употреблении более крепкого раствора аммиака может образоваться фталамид.

Примечание 2. Точку плавления фталаминовой кислоты следует определить быстро, так как иначе могут образоваться продукты внутренней конденсации между NH₂ и COOH-группами, к которой так склонны ортопроизводные рассматриваемого типа.

Примечание 3. Если сразу прибавить соляной кислоты, то не вошедшая в реакцию бромноватистая соль даст свободную бромноватистую кислоту, которая с бромистым калием в кислом растворе выделит свободный бром. Аминопроизводное может в этих условиях подвергнуться одновременно окислению и бромированию. Чтобы избежать этого, надо сначала прибавить быстро окисляющегося вещества, например, сернисто-кислого натрия, который и окисляется оставшимся бромноватисто-кислым натрием.

Ацетамид



уксусноэтилового эфира	50 г
аммиака 25%-ного	75 г
аммиак газообразный	(из баллона)

В склянке с притертой пробкой смешивают 50 г уксусноэтилового эфира и 75 г 25%-ного раствора аммиака. Охлаждая смесь ледяной водой, насыщают ее газообразным аммиаком (при 8—10°) до получения гомогенной жидкости; тогда закупоривают склянку и оставляют реакционную массу на два дня в холодном месте. Затем переливают ее в колбу Вюрца и перегоняют сначала с водяным (до 150°), а затем с воздушным холодильником.

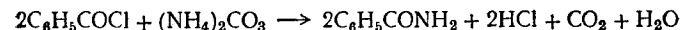
От 190° собирается амид, который застывает в приемнике. Амид отжимают на глиняной тарелке, сушат в эксикаторе над серной кислотой и еще раз перегоняют при атмосферном давлении или в вакууме.

Выход 22 г.

Ацетамид: т. кип. 221—222°; т. пл. 81°.

Перекристаллизованный из эфира ацетамид не имеет запаха.

Бензамид



хлористого бензоила	1,3 г
углекислого аммония	2,5 г

В фарфоровой чашечке смешивают 2,5 г тонко измельченного углекислого аммония с 1,3 г хлористого бензоила, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на водяной бане под тягой при помешивании не меньше 30 минут. Реакционная масса становится сухой. К ней приливают немного воды и нагревают на кипящей водяной бане, причем следы хлористого бензоила удаляются с водяным паром. По охлаждению отфильтровывают выпавший бензамид, отжимают и перекристаллизовывают из воды: т. пл. 130°.

Выход 0,8 г.

Гиппуровая кислота

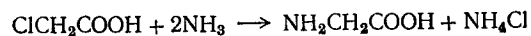


гликоколя	1,87 г
едкого натра	1,3 г
хлористого бензоила	3,9 г

К насыщенному водному раствору 1,87 г гликоколя прибавляют 1,3 г едкого натра, растворенного в минимальном количестве воды, и затем по каплям при взбалтывании небольшой избыток хлористого бензоила (3,9 г). Следят за тем, чтобы среда все время была щелочной. Когда исчезнет запах хлористого бензоила, жидкость подкисляют соляной кислотой (реакция на конго). Через два часа кристаллы отсасывают и, высушив их на воздухе, промывают затем на воронке эфиром для удаления примеси бензойной кислоты. Промывая кристаллы эфиром на воронке, выключают предварительно насос, хорошо перемешивают кристаллы палочкой и тогда отсасывают. Гиппуровую кислоту перекристаллизовывают из горячей воды: т. пл. 187°.

Выход 3 г.

Гликоколь * (из монохлоруксусной кислоты и аммиака)



монохлоруксусной кислоты	23,5 г
аммиака (<i>d</i> 0,90)	1 л
метилового спирта	100 мл

23,5 г монохлоруксусной кислоты растворяют в 1 л водного раствора аммиака (*d* 0,90) и оставляют стоять на 48 часов. Затем раствор переливают в колбу Вюрца и под тягой отгоняют главную массу жидкости.

Для улавливания аммиака в приемник наливают небольшое количество разбавленной соляной кислоты (10—15%) и собирают прибор так, чтобы алонж находился над поверхностью кислоты. Когда основная масса жидкости отгонится, оставшийся в колбе раствор переливают в чашку и под тягой упаривают его на водяной бане досуха.

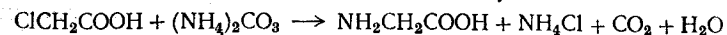
Полученную смесь гликоколя и хлористого аммония экстрагируют метиловым спиртом в приборе Сокслета в течение 6 часов. Хлористый аммоний переходит в раствор, а гликоколь остается в гильзе прибора. Его высыпают и просушивают на воздухе. Гликоколь сладок на вкус, не дает реакции с реактивом Несслера (примечание); дает фиолетовое окрашивание с хингидроном: т. пл. 232—236° (с разложением).

Выход 9 г.

* В. Е. Тищенко. ЖРФХО, 53, 200 (1923); см. также J. Am. Chem. Soc. 53, 2797 (1931).

Примечание. Если полученный препарат будет давать положительную реакцию с реактивом Несслера или с азотнокислым серебром, то его следует перекристаллизовать из воды.

Гликоколь (из монохлоруксусной кислоты и карбоната аммония)



монохлоруксусной кислоты	25 г
концентрированного водного аммиака	50 мл
углекислого аммония	110 г
метилового спирта	325 мл

В круглодонную колбу, снабженную нисходящим холодильником и термометром, доходящим почти до дна колбы, помещают 110 г углекислого аммония, 50 мл концентрированного водного аммиака, 25 мл воды и осторожно нагревают на водяной бане до 58°. При этой температуре в течение 10 или более минут медленно добавляют раствор 25 г монохлоруксусной кислоты (95%-ной) в 20 мл воды. Температура реакционной смеси не должна превышать 60°. Смесь нагревают в течение 4 часов. Постепенно повышают температуру до 80° и отгоняют аммиак и углекислоту в приемник с водой. Под конец смесь нагревают на голом пламени горелки, пока температура жидкости не достигнет 112°. Добавляют 0,5 г животного угля, кипятят 10 минут и отсасывают горячую жидкость. Фильтрат (около 50 мл) охлаждают до 70° и смешивают со 175 мл метилового спирта. Через 12—24 часа отфильтровывают сырой гликоколь. Его очищают суспендированием в течение двух часов в 75 мл 90%-ного метилового спирта и отсасывают. После этого гликоколь содержит около 0,2%-ного хлористого аммония.

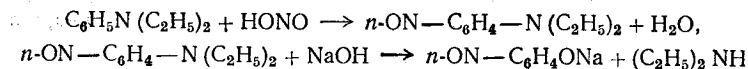
Выход 12,5—13 г.

Для окончательной очистки гликоколь растворяют в 25 мл воды, нагревая почти до кипения. Добавляют 0,5 г животного угля и фильтруют горячим. При добавлении 60 мл метилового спирта гликоколь выпадает. Через 4 часа его отфильтровывают и промывают 3 раза метиловым спиртом (по 5 мл).

Выход чистого гликоколя 11—11,5 г.

Примечание. Растворимость гликоколя в метиловом спирте: в 90,5%-ном—0,3%, в 80%-ном—0,6%, в 80%-ном+эквивалентное количество хлористого аммония—1,38%.

Диэтиламин *



* С. Г. Крапивин. Практические работы по органической химии. М., 1910, стр. 226.

диэтиланилина	60 г
азотистокислого натрия	32 г
соляной кислоты (<i>d</i> 1,19)	335 г
едкого натра	180 г

60 г диэтиланилина растворяют в 285 г крепкой соляной кислоты (*d* 1,19) и 300 г воды. Полученный раствор хлористоводородной соли диэтиланилина охлаждают ледяной водой, вносят в него 200 г мелких кусков льда и осторожно при перемешивании (температура должна быть все время около 0°), приливают раствор 32 г азотистокислого натрия в 160 г воды. После часового стояния (лучше при перемешивании) полученный раствор *n*-нитрозодиэтиланилина (примечание 1) переливают в двухлитровую круглодонную колбу, прибавляют по частям при сильном взбалтывании и охлаждении раствор 140 г едкого натра в 420 г воды и перегоняют на сетке, собирая погон в колбу, в которую налито 50 г крепкой соляной кислоты (конец алонжа, одетого на холодильник, должен быть на 1 см погружен в кислоту). Перегонку продолжают до тех пор, пока погон сохраняет еще щелочную реакцию.

Полученный раствор хлористоводородного диэтиламина выпаривают в чашке на водяной бане досуха, переносят сухой остаток в круглодонную колбу на 250 мл и прибавляют постепенно при сильном охлаждении и размешивании предварительно охлажденный раствор 40 г едкого натра в 120 мл воды; соединяют колбу с высоким дефлегматором (50—60 см) с присоединенным к нему хорошо действующим холодильником и приемником, охлаждаемым охладительной смесью. Колбу нагревают на сетке, регулируя пламя таким образом, чтобы пары воды и все высококипящие примеси (примечание 2) по возможности конденсировались в дефлегматоре и в приемник попадал только диэтиламин, за чем следят по показанию термометра, вставленного в дефлегматор. Перегонку ведут медленно и по достижении 60° прекращают нагревание колбы.

Сырой диэтиламин высушивают плавленным едким кали и перегоняют над кусочком металлического натрия из колбы на 50 мл с дефлегматором, собирая чистый диэтиламин при 55—56° (760 мм).

Выход около 28 г.

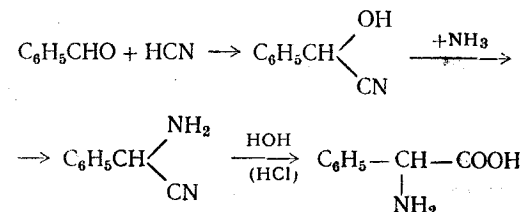
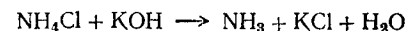
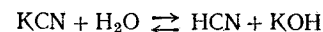
Диэтиламин следует хранить в запаянной ампуле.

Примечание 1. В диэтиланилине в качестве примесей обычно содержится моноэтиланилин и анилин. При нитрозировании моноэтиланилин дает довольно прочный нитроэтиланилин; анилин—хлористый фенилдиазоний.

Примечание 2. Содержащийся в продукте нитроирования хлористый фенилдиазоний при действии щелочи дает нелетучий фенолят натрия.

Нитроэтиланилин перегоняется с водяным паром и дает с соляной кислотой и водой хлористоводородную соль этиланилина и азотистую кислоту. В растворе соляной кислоты могут быть также хлористоводородная соль диэтиланилина (из не вошедшего в реакцию нитроэтиланилина), хлористый аммоний и ряд других примесей.

Фениламиноуксусная кислота *



бензальдегида	5 г
цианистого калия	3 г
хлористого аммония	2,5 г

В небольшой толстостенной склянке с резиновой пробкой растворяют 3 г цианистого калия и 2,5 г хлористого аммония в возможно небольшом количестве воды. Затем прибавляют 5 г бензойного альдегида и столько метилового спирта, чтобы весь альдегид перешел в раствор. Очень скоро происходит помутнение смеси, а через полчаса образуется эмульсия. Через три часа реакция заканчивается—на дне склянки выделяется тяжелое желтое масло.

Продукт реакции извлекают эфиром, промывают водой и после испарения эфира в вакууме обрабатывают 10%-ной соляной кислотой. Незначительную часть масла, не растворившегося в соляной кислоте, извлекают эфиром.

Из кислого водного раствора при медленном испарении выделяются хорошо образованные кристаллы солянокислой соли аминонитрила. Их отделяют, фильтрат сгущают выпариванием и получают еще немного кристаллов. Выход 5,2 г.

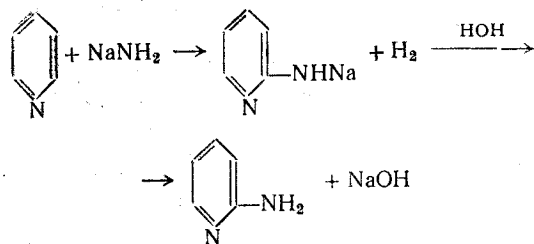
Солянокислую соль аминонитрила растворяют в дымящейся соляной кислоте, а на другой день разбавляют равным объемом воды и 2 часа кипятят в колбе с обратным холодильником. Образовавшуюся аминокислоту выделяют нейтрализацией раствора аммиаком, отделяют и перекристаллизовывают из водной муравьиной кислоты.

* Н. Д. Зелинский и Г. Л. Стадников. ЖРХО, 38, 722 (1906).

Фениламиноуксусная кислота возгоняется, не плавясь, при 255—256°.

Выход около 5,5 г.

2-аминопиридин *



пиридина	15,8 г
амида натрия	16 г
ксилола	50 мл
10%-ного раствора соды	50 мл

В круглодонную колбу (на 250 мл), снабженную двурогим форштоссом с обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 15,8 г пиридина, высушенного сплавленным едким кали и перегнанного с кусочком металлического натрия, 50 мл сухого ксилола, перегнанного над металлическим натрием и 16 г растертого под ксилолом амида натрия (примечание). Верхний конец трубки обратного холодильника закрывают пробкой с изогнутой под острым углом и опущенной вниз стеклянной трубкой, к которой присоединяют склянку Тищенко с небольшим количеством ксилола или серной кислоты (счетчик пузырьков).

Реакционную смесь нагревают 7—8 часов на масляной бане при 125—145°, регулируя нагревание таким образом, чтобы при возможно низкой температуре имело место равномерное и непрерывное выделение пузырьков водорода. После прекращения выделения водорода реакционную смесь охлаждают и осторожно по каплям при охлаждении и размешивании прибавляют из капельной воронки 35 мл 10%-ного раствора соды до полного разложения натриевого производного 2-аминопиридина и не вошедшего в реакцию амида натрия, а затем еще некоторое количество соды до разделения жидкости на два прозрачных слоя. Водный слой насыщают твердым едким натром, переливают содержимое колбы в делительную воронку и после отстаивания отделяют ксилольный слой. Из водного раствора 2-аминопиридин несколько раз извлекают ксилолом. Соединенные ксилольные вытяжки вы-

сушивают сплавленным едким кали. После отгонки ксилола 2-аминопиридин перегоняют в вакууме из колбы с воздушным холодильником или из колбы с саблевидной отводной трубкой, отбирая погон в интервале 94—97° (13 мм) или 117—120° (36 мм).

Полученный таким путем 2-аминопиридин перекристаллизовывают из лигроина.

2-аминопиридин—бесцветные листочки: т. пл. 57°; т. кип. 96° (13 мм).

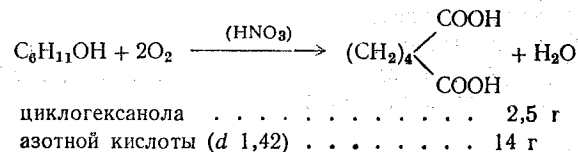
Выход 11—11,5 г.

Примечание. При работе с амидом натрия надо соблюдать осторожность! Амид натрия взвешивают в стаканчике под ксилолом, переносят в ступку с ксилолом и осторожно растирают под ксилолом, раздавливая кусочки пестиком.

Нельзя употреблять амид натрия, покрытый желто-бурым налетом из-за его особой взрывоопасности.

Х. ОКИСЛЕНИЕ

Адипиновая кислота



В круглодонную колбу на 25—50 мл, снабженную двурогим форштоссом, обратным холодильником и капельной воронкой, наливают 14 г азотной кислоты (d 1,42). Азотную кислоту нагревают до кипения (примечание) и при постоянном кипячении прибавляют по каплям 2,5 г циклогексанола со скоростью 8—10 капель в минуту. В начале реакция протекает очень бурно, поэтому циклогексанол следует прибавлять осторожно.

После прибавления всего циклогексанола реакционную смесь кипятят еще 10—15 минут, выливают в стакан, охлаждают льдом и отфильтровывают выпавшую адипиновую кислоту, хорошо отжимая ее. Адипиновую кислоту сушат на воздухе. Выход около 1 г.

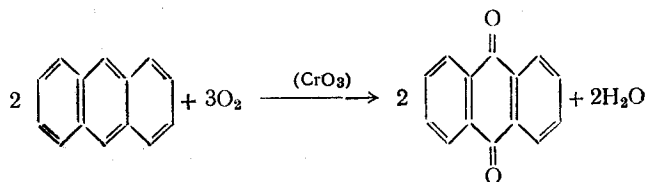
Сырую адипиновую кислоту перекристаллизовывают из концентрированной азотной кислоты (d 1,42); т. пл. 153°.

Примечание. Азотная кислота должна быть нагрета до кипения, для того чтобы окисление началось с момента попадания первых капель циклогексанола в кислоту.

Если до начала кипячения было уже добавлено некоторое количество циклогексанола, то может последовать сильный взрыв!

* А. Е. Чичибабини О. А. Зейде. ЖРФХО, 46, 1216 (1914);

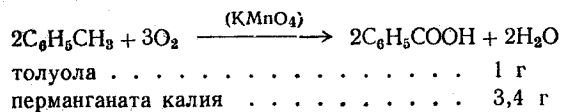
Антрахинон



антрацена	1,25 г
ледяной уксусной кислоты	75 мл
хромового ангидрида	5 г

В круглодонной колбе, снабженной двурогим форштоссом с обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют при кипячении 1,25 г тонко растертого антрацена в 55 мл ледяной уксусной кислоты и в течение часа при постоянном кипячении прибавляют из капельной воронки раствор 5 г хромового ангидрида в 5 мл воды и 20 мл ледяной уксусной кислоты. После охлаждения реакционную смесь разбавляют 150 мл воды, через час отфильтровывают выпавший антрахинон, промывают его водой, разбавленным раствором соды, снова водой и сушат на воздухе. Полученный сырой антрахинон перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. Выход около 1 г. Чистый антрахинон—желтые иглы с т. пл. 273°.

Бензойная кислота



В круглодонной колбе, снабженной двурогим форштоссом с обратным холодильником, нагревают на кипящей водяной бане 1 г толуола и 75 мл воды. В течение часа в реакционную колбу при взбалтывании вносят порциями 3,4 г перманганата калия. Нагревание продолжают при частом взбалтывании еще 4 часа, до обесцвечивания раствора (примечание).

После отгонки не вошедшего в реакцию толуола (из той же колбы, заменив обратный холодильник нисходящим) отфильтровывают выпавшую двуокись марганца (на воронке Бюхнера) и дважды промывают ее кипящей водой (по 10—15 мл). Фильтраты соединяют, выпаривают их на водяной бане до объема 10—15 мл, отфильтровывают от выпавшей двуокиси марганца и вновь промывают осадок двуокиси марганца на воронке очень небольшим количеством горячей воды.

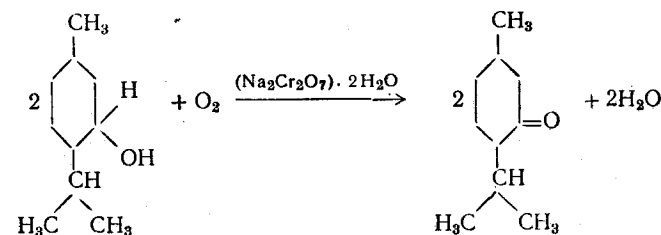
Промывные воды соединяют с упаренным раствором бензойнокислого калия, выпаривают до объема 7—10 мл и осаждают бензойную кислоту разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, прибавляя последнюю по каплям. Бензойную кислоту отфильтровывают и промывают на воронке очень малым количеством ледяной воды. После высушивания на воздухе бензойная кислота плавится при 120—121°.

Выход около 1 г.

Бензойная кислота летуча с водяным паром. Бензойную кислоту очищают возгонкой: т. пл. 121°.

Примечание: Если реакционная смесь остается окрашенной, обесцвечивание достигается прибавлением нескольких капель этилового спирта.

Ментон



ментола	4,5 г
двуххромовокислого натрия	6 г
серной кислоты (d 1,84)	5 г
5%-ного раствора едкого натра	30 мл

В коническую колбу помещают 6 г растертого двуххромовокислого натрия (или эквивалентное количество двуххромовокислого калия) и приливают к нему раствор 5 г концентрированной серной кислоты (d 1,84) в 30 мл воды.

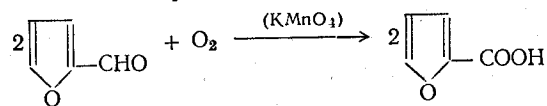
К этой смеси при помешивании термометром прибавляют в три или четыре порции 2,5 г ментола (примечание 1). Происходит разогревание, и температура реакционной массы повышается до 55° (примечание 2).

По окончании реакции температура падает. Масло, всплывшее по охлаждению, экстрагирует равным ему объемом эфира, отделяют эфирный слой и трижды промывают его 5%-ным раствором едкого натра (порциями по 10 мл); темно-коричневый раствор становится светло-желтым. Эфирный раствор высушивают безводным сульфатом натрия или магния. После отгонки эфира из микроколбочки для перегонки в вакууме перегоняют ментон при 18 мм/Нг в интервале 98—100°. Выход около 3 г.

Примечание 1. При прибавлении ментола образуется черная губчатая масса, которая затем размягчается и в конце опыта превращается в темно-коричневое масло.

Примечание 2. Температура может не повыситься до 55°. Тогда смесь слабо нагревают на водяной бане. Смесь надо нагреть и в том случае, если реакция начинается слишком медленно.

Пирослизевая кислота



фурфурола	25 г
перманганата калия	34 г
едкого натра	50 г

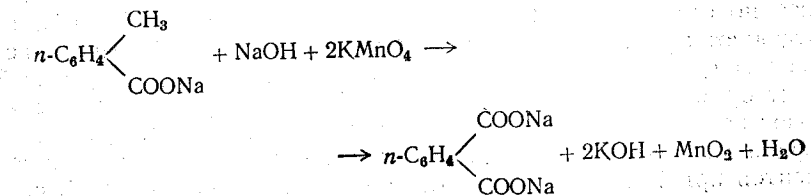
В двухлитровый стакан, снабженный механической мешалкой и термометром, вливают раствор 50 г едкого натра в 500 мл воды, прибавляют 25 г свежеперегнанного фурфурола и начинают перемешивание. Затем постепенно из капельной воронки при сильном перемешивании приливают раствор 34 г перманганата калия в 600 мл воды. Температура в реакционной массе должна быть 10—15°, для чего время от времени прибавляют кусочки льда. Введя весь раствор перманганата калия, перемешивание продолжают еще минут пять, а затем впускают водяной пар и нагревают им содержимое стакана почти до кипения. После этого отсасывают осадок двуокиси марганца, прибавляют к фильтрату соляной кислоты до нейтральной или слабощелочной реакции и выпаривают его в фарфоровой чашке, сначала довольно быстро (на сетке)—до 500 мл, а затем на водяной бане—до 250 мл.

Раствор охлаждают и прибавлением концентрированной соляной кислоты выделяют пирослизевую кислоту. Ее отсасывают, промывают 50 мл ледяной воды и высушивают. Из фильтрата экстракцией эфиром и последующим испарением его получают еще некоторое количество кислоты. Кислота может быть очищена перекристаллизацией из горячей воды.

Пирослизевая кислота плавится при 133—134°.

Выход 20 г.

Терефталевая кислота



<i>n</i> -толуиловой кислоты	1 г
перманганата калия	2,4 г
разбавленного раствора едкого натра	10 мл

В круглодонной колбе (на 100 мл), снабженной двурогим форштоссом с капельной воронкой и обратным холодильником, растворяют 1 г *n*-толуиловой кислоты в разбавленном растворе едкого натра и при кипячении постепенно прибавляют из капельной воронки раствор 2,4 г перманганата калия в 50 мл воды.

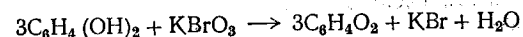
Если красный цвет раствора перманганата калия не исчезнет после продолжительного кипячения, то капельную воронку заменяют газопроводной трубкой и пропускают в раствор сернистый ангидрид, который окисляется двуокисью марганца, образуя растворимый сульфат марганца. Сернистый газ пропускают до тех пор, пока не исчезнет вся двуокись марганца и в осадке останется терефталевая кислота в виде белого мелкокристаллического порошка, имеющего вид песка (примечание). Кислоту отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Она возгоняется, не плавясь, при 300°; не растворяется в воде и в спирте.

Выход около 1,1 г.

Примечание. Можно обесцветить раствор, прибавляя по каплям спирт. Тогда отсасывают двуокись марганца (на фильтр сливают сначала раствор, а затем переносят осадок двуокиси марганца), дважды промывают горячей водой (по 5 мл), присоединяют промывные воды к раствору соли терефталевой кислоты и, нагрев его почти до кипения, осаждают терефталевую кислоту из раствора концентрированной соляной кислотой (до кислой реакции на конго). Нагревание способствует образованию более крупнозернистого осадка, который лучше отсасывается. Терефталевую кислоту промывают и высушивают на водяной бане.

Выход около 1,1 г.

Хинон



гидрохинона	10 г
бромноватокислого калия	5,5 г
5 н. серной кислоты	5 мл

В колбу (на 200 мл) вносят 100 мл воды, 5,5 г бромноватокислого калия и 5 мл 5 н. серной кислоты (примечание), перемешивают, прибавляют 10 г гидрохинона и, поместив в смесь термометр, нагревают до 60°. Твердые вещества растворяются и мгновенно начинается реакция, с образованием в качестве промежуточного соединения почти черного кристаллического хингидрона. Без дальнейшего подогревания температура самопроизвольно повышается до 75°. Через 10—15 минут окисление закончено, причем черный цвет реакционной массы изменяется до ярко-желтого цвета хл

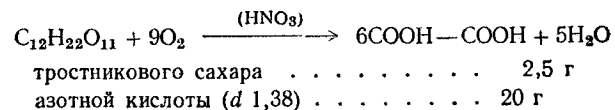
Реакционную смесь нагревают при 80° до полного растворения хинона, затем охлаждают до 0°, отфильтровывают хинон, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат.

При получении хинона по приведенной реакции никаких побочных продуктов не образуется. Хинон получается чистым с т. пл. 116°.

Выход почти количественный.

Примечание. Реакция катализируется небольшими количествами серной кислоты.

Щавелевая кислота



В колбе на 100 мл нагревают под тягой (примечание) 2,5 г растертого в порошок тростникового сахара с 20 г азотной кислоты (*d* 1,38). Как только начнется бурное выделение окислов азота, нагревание прекращают. Когда выделение бурых паров прекратится, жидкость выливают в чашку и выпаривают на водяной бане до объема 20 мл.

При охлаждении раствора щавелевая кислота выкристаллизовывается; ее отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Получается около 1 г чистой щавелевой кислоты.

Щавелевая кислота кристаллизуется с двумя молекулами воды: т. пл. 101,5°. Безводная щавелевая кислота плавится при 186—187° (с разложением).

Примечание. Работу проводят в вытяжном шкафу. Выделяющиеся окислы азота очень ядовиты.

Не вдыхать!

ОГЛАВЛЕНИЕ

Выпуск второй

Предисловие	3
<i>Глава I</i>	
ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
I. Общие положения	5
Меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев	7
Работа с взрывоопасными веществами и приборами	7
Работа с горючими веществами	9
Тушение местного пожара и горящей одежды	10
Первая помощь при ожогах, отравлении	11
II. Пониженное давление и правила работы на вакуум-установках	11
Правила работы на вакуум-установке	13
III. Сжатые газы и пользование ими	14
Сжатые и сжиженные промышленные газы	15
Баллоны для сжатых газов	20
Вентили к баллонам для сжатых газов	22
Редукционные вентили для пользования газами из баллонов	24
Отбор газа из баллона	25
Работа со сжатыми газами в лаборатории	26
Основные правила техники безопасности при работе с баллонами со сжатыми газами	27
IV. Калибрование термометров	29

V. Высушивание жидких органических соединений или растворов органических соединений в органических растворителях	34
VI. Органические растворители и их очистка	40
Петролейный эфир, бензин, лигроин	41
Бензол	43
Толуол	47
«Абсолютный» этиловый спирт	48
Совершенно безводный этиловый спирт	50
Абсолютный метиловый спирт	52
Совершенно безводный метиловый спирт	53
Абсолютный диэтиловый эфир	54
Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	58
Диоксан	58
Абсолютный ацетон	59
Ледяная уксусная кислота	61
Уксусноэтиловый эфир	61
Нитробензол	62
Пиридин	62
Хлороформ	63
Четыреххлористый углерод	64
Сероуглерод	65

Глава II

ПЕРЕГОНКА. ПРИНЦИПЫ ПЕРЕГОНКИ

Перегонка индивидуального вещества	67
Давление пара чистого веса	67
Перегонка чистого вещества	68
Перегонка вещества в присутствии практически недетучих веществ	69
Перегрев жидкости. Кипение с толчками. Кипятильники	70
Перегонка смеси двух несмешивающихся жидкостей. Перегонка с водяным паром	72
Перегонка смесей жидкостей, смешивающихся во всех отношениях	77
Дробная перегонка смеси двух жидкостей, смешивающихся во всех отношениях и не образующих нераздельно кипящих смесей	78
Перегонка смесей двух жидкостей с максимумом или минимумом температуры кипения	90
Примеры фракционированной (дробной) перегонки	97

Глава III

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ВОЗГОНКА

Выбор растворителя	106
------------------------------	-----

Общие правила кристаллизации твердого органического вещества	111
Определение температуры плавления	113
Очистка ацетанилида кристаллизацией из воды	114
Очистка нафталина кристаллизацией из спирта	115
Возгонка	116

Глава IV

РАБОЧИЙ ЖУРНАЛ ДЛЯ ЗАПИСИ РАБОТ В ПРАКТИКУМЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава V

ОСНОВНАЯ СПРАВОЧНАЯ И РЕФЕРАТИВНАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ПОЛЬЗОВАНИЕ ЕЮ

Chemisches Zentralblatt	123
Chemical Abstracts	130
Советский «Реферативный журнал Химия»	137
Систематический справочник по органической химии Ф. Ф. Бейльштейна	141
Общие замечания о технике подбора литературных данных	160

Глава VI

ПРИМЕРЫ СИНТЕЗОВ

I. Нитрование	165
<i>m</i> -Динитробензол	165
<i>n</i> -Нитроацетанилид	166
1-хлор-2,4-динитробензол	167
II. Сульфирование	168
Бензолсульфокислый натрий и дифенилсульфон	168
<i>n</i> -Толуолсульфокислота	169
β-Нафталинсульфокислый натрий	170
<i>o</i> - и <i>n</i> -Толуолсульфохлорид	171
<i>n</i> -Ацетанилидсульфохлорид (<i>n</i> -ацетаминобензолсульфохлорид)	172
III. Галондирование	173
Иодистый метил	173
Бромистый бутил	174
α-Бромнафталин и бромистый этил	175
Этиловый эфир бромуксусной кислоты	177
α-Броммасляная кислота	179
Хлористый бензил	179

Монохлоруксусная кислота	181
Хлористый бензоил	182
Бензолсульфохлорид	183
IV. Восстановление нитрогруппы	184
<i>o</i> -Аминофенол	184
<i>m</i> -Нитроанилин	185
Азоксибензол	186
V. Диазотирование	186
<i>n</i> -Толунитрил	186
Бензонитрил	188
β-Нафтолоранж	189
Гелиантин (метилоранж)	190
<i>n</i> -Нитроанилиновый красный	190
Конго-красный	192
VI. Ацилирование	193
Аспирин	193
Бензонафтол (бензойный эфир β-нафтола)	194
Диметилловый эфир щавелевой кислоты	194
Диэтиловый эфир щавелевой кислоты	195
Диэтиловый эфир фталевой кислоты	195
Диэтилсульфат	196
Изоамилнитрит	197
α-Пентаацетилглюкоза	198
Уксусный ангидрид	198
Уксусноизоамиловый эфир	199
VII. Алкилирование	200
Анизол	200
Диоксан-1,4	201
Дибутиловый эфир	201
Дифениловый эфир	202
Диэтиланилин	203
Метилловый эфир β-нафтола (неролин)	204
Этилпропиловый эфир	205
Пропилбутиловый эфир	205
VIII. Гидролиз	207
Бензойная кислота из бензамида	207
2,4-динитрофенол из 2,4-динитрохлор бензола	207
Бензиловый спирт из хлористого бензила	208
<i>n</i> -Нитроанилин из <i>n</i> -нитроацетанилида	208
Салициловая кислота и фенол из салола	209
Малоновая кислота из малонового эфира	210
Валериановая кислота из валеронитрила	210
Бензойная кислота из бензонитрила	212
<i>n</i> -Толуиловая кислота из <i>n</i> -толунитрила	212

IX. Амнирование	213
Антралиловая кислота	213
Ацетамид	215
Бензамид	215
Гиппуровая кислота	216
Гликоколь (из монохлоруксусной кислоты и аммиака)	216
Гликоколь (из монохлоруксусной кислоты и карбоната аммония)	217
Диэтиламин	217
Фениламиноуксусная кислота	219
2-аминопиридин	220
X. Окисление	221
Адипиновая кислота	221
Антрахинон	222
Бензойная кислота	222
Ментон	223
Пироглициевая кислота	224
Терефталевая кислота	224
Хинон	225
Щавелевая кислота	226