

Л. Н. ЗАХАРОВ

НАЧАЛА ТЕХНИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Под редакцией
докт. хим. наук проф.
Х. В. БАЛЬЯНА



Ленинград
«Химия»
Ленинградское отделение
1981

Захаров Л. Н.

Начала техники лабораторных работ. — Л.: Химия, 1981 — 192 с., ил.

Книга является практическим руководством по технике лабораторных работ в общей и органической химии. Изложены рациональные приемы приготовления растворов, взвешивания, перемешивания, фильтрования и других работ; описаны методы очистки веществ, сборка наиболее распространенного оборудования. Большое внимание уделено вопросам техники безопасности.

Книга предназначена для преподавателей и лаборантов производственных и исследовательских лабораторий, будет полезна учащимся ПТУ и техникумов, а также студентам младших курсов вузов.

192 с., 93 рис., 11 табл., библиография 10 названий.

Рецензенты: докт. хим. наук проф. *Х. В. Бальян*, канд. хим. наук *Л. А. Карцова*.

3 $\frac{20507-012}{050(01)-81}$ 12.81.1801000000

© Издательство «Химия», 1981

ПРЕДИСЛОВИЕ

Важным резервом повышения эффективности труда инженерных и научных работников исследовательских и производственных химических лабораторий является наличие квалифицированных техников, лаборантов и препараторов. В современных условиях лаборантам не достаточно правильно выполнять лишь простейшие операции — взвешивание, приготовление растворов и т. п. от них требуется также умение самостоятельно осуществлять синтезы по описанным методикам, выбрать оптимальный путь очистки полученных продуктов и надежно их идентифицировать, они призваны выполнять основную часть вспомогательных работ при проведении научных исследований.

Книга может служить в качестве учебного пособия при подготовке лаборантов-химиков как в профессионально-технических училищах, так и непосредственно в химических лабораториях.

Автор сделал попытку, не перегружая пособие описанием множества разнообразных приборов специального назначения, выявить общие наиболее рациональные принципы работы. Не останавливаясь подробно на теоретических вопросах техники лабораторных работ, автор стремился вести изложение материала таким образом, чтобы читатель ясно представлял себе смысл всех манипуляций, достоинства и

недостатки любого метода, основные пути оптимизации процессов.

Автор признателен многочисленным сотрудникам различных научно-исследовательских, заводских и учебных химических лабораторий, чей многолетний опыт в области лабораторной техники в обобщенном виде вошел в книгу. Он также с благодарностью примет любые критические замечания и предложения читателей.

1

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Сложность работы химика заключается в чрезвычайном разнообразии используемого оборудования и материалов, а также методов работы и выполняемых операций. Подавляющее большинство работ в лаборатории неизбежно связано с потенциально опасными и вредными факторами, поэтому организации безопасного труда химиков должно быть уделено особое внимание. В то же время, никакими самыми подробными правилами невозможно охватить все конкретные ситуации, возникающие на практике. Надежной гарантией безаварийной работы может служить лишь полное понимание работниками смысла каждой операции, каждого действия, существа происходящих явлений и их возможных результатов, сознательное соблюдение требований техники безопасности. Эти требования не являются пустой формальностью, они выработаны огромным опытом многих поколений химиков и в основе своей глубоко рациональны.

Никакое отступление от правил не может быть оправдано ни особыми обстоятельствами, ни «разумными» доводами. Недооценка опасности свидетельствует скорее всего о недостаточной квалификации работника, а умышленное пренебрежение требованиями техники безопасности — о его профессиональной непригодности. Нередки случаи, когда жертвами несчастных случаев в лабораториях становятся не сами нарушители, а их товарищи по работе. Об этом должны постоянно помнить лица, склонные к риску.

Соблюдение правил техники безопасности должно войти в привычку. Поэтому нельзя нарушать их даже при полной уверенности, что в данном случае это не приведет к аварии: если неправильный навык закрепится, в дальнейшем он может быть автоматически применен и в других, опасных условиях. Кроме того, менее опытные работники могут перенять неверный прием без учета конкретных обстоятельств, что явится причиной несчастного случая.

Приведенные ниже правила дают лишь самое общее, первоначальное представление о технике безопасности. На каждом предприятии, в каждой лаборатории разрабатываются более подробные инструкции. Без сдачи экзамена по этим инструкциям, с учетом специфики и характера работы, никто не может быть допущен к самостоятельной работе в лаборатории.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. К любой работе можно приступать только в том случае, если все ее этапы понятны и не вызывают никаких сомнений. При возникновении каких-либо неясностей следует немедленно обратиться к руководителю. Перед выполнением незнакомых операций, а также перед работой с новыми веществами каждый начинающий работник должен получить подробный индивидуальный инструктаж.

2. Нетривиальные операции, связанные с повышенной опасностью, необходимо проводить только под непосредственным наблюдением руководителя или опытного работника.

3. Каждый работник должен иметь в индивидуальном пользовании защитные приспособления — очки или маску для защиты глаз и лица, респираторы для работы с пылящими веществами, заранее подогнанный противогаз, резиновые перчатки, а также спецодежду — халат, а в некоторых случаях головной убор и прорезиненный фартук. Весьма желательно постоянное ношение защитных очков в рабочих помещениях.

При проведении любых операций, связанных хотя бы с малейшей опасностью повреждения или засоре-

ния глаз, работать без очков или маски категорически запрещается.

Необходимо учитывать высокую сорбционную способность текстильных материалов по отношению к ядовитым веществам и газам. Выделяясь из пор загрязненной одежды в течение длительного времени, яды могут оказывать вредное действие на организм. Поэтому спецодежду следует регулярно отдавать в стирку.

В случае попадания каких-либо химических веществ на одежду, ее необходимо немедленно очистить, а если это невозможно — заменить. Нельзя хранить вместе рабочие халаты и личную одежду.

4. Исследовательские и опытные работы, результат которых невозможно предсказать заранее, не следует проводить сразу с большими количествами веществ. Однако, даже если пробные опыты с малыми количествами реактивов проходят гладко, при переходе к крупным наработкам следует соблюдать осторожность. Так, например, если выделение тепла или вспенивание массы в небольших объемах не вызывает осложнений, то при значительных нагрузках они могут явиться причиной аварии.

При воспроизведении описанных в литературе синтезов следует по крайней мере первый опыт проводить с рекомендованными количествами веществ и строго придерживаться условий, указанных в прописи.

5. Любые работы в химической лаборатории надо выполнять точно, аккуратно, не допуская поспешности и беспорядочности. Все необходимые расчеты следует делать заранее и только в рабочих журналах. Производить записи и расчеты на черновиках или случайных бумажках не разрешается.

6. На рабочем месте могут находиться только необходимые в данный момент приборы и оборудование. Все, что могло бы помешать своевременной ликвидации последствий возможной аварии, должно быть убрано.

7. Все сотрудники лаборатории обязаны владеть приемами оказания первой (доврачебной) помощи при несчастных случаях — уметь накладывать повязки для остановки кровотечения, проводить

искусственное дыхание, неспрямой массаж сердца и т. д. В каждом рабочем помещении на видном месте должна находиться полностью укомплектованная аптечка первой помощи. Состав аптечки зависит от характера работ, выполняемых в лаборатории, и должен быть согласован с врачом. По мере расходования медикаментов аптечку необходимо немедленно пополнять.

8. В лабораторных помещениях **запрещается:**

- работать при неисправной вентиляции;
- производить какие-либо работы, не связанные непосредственно с выполнением порученных заданий;
- курить, принимать пищу;
- работать без спецодежды;
- шуметь, громко разговаривать, производить резкие движения;
- хранить личную одежду;
- работать в лаборатории одному;
- оставлять без присмотра работающие установки, нестационарные нагревательные приборы, открытое пламя.

Если нужно ненадолго отлучиться от работающей установки, следует обязательно поручить присмотр за ней достаточно квалифицированному сотруднику. При этом надо ввести его в курс дела и самым подробным образом проинструктировать. Разумеется, прибегать к подобной помощи следует только в крайних случаях. Нельзя поручать установку другим лицам, если она еще не вышла на рабочий режим, работает нестабильно, имеет какие-либо отклонения от нормы.

РАБОТА С РЕАКТИВАМИ

При работе с реактивами следует исходить из того, что любые химические вещества, даже самые «безобидные», в большей или меньшей степени ядовиты. Особенно опасно систематическое попадание в организм в течение длительного времени даже ничтожных количеств соединений, вызывающее хронические отравления. Тяжелые последствия хронических отравлений усугубляются тем, что их симптомы на первой стадии бывают не ярко выраженными (общая слабость, сонливость, снижение работоспособно-

сти и т. п.) и не вызывают особой тревоги до тех пор, пока дальнейшее проникновение ядов в организм не приводит к серьезным трудноизлечимым поражениям.

Для предотвращения попадания химических соединений на кожу, в рот, в дыхательные пути необходимо соблюдать следующие меры предосторожности.

1. В рабочих помещениях не следует создавать запасов реактивов, особенно летучих — через неплотности в упаковке они могут испаряться и отравлять атмосферу в лаборатории. Необходимые для текущей работы реактивы следует держать плотно укупороенными, а наиболее летучие (например, соляную кислоту, раствор аммиака, бром) — на специальных полках в вытяжном шкафу.

2. Все работы с пылящими и летучими реактивами следует проводить только в вытяжном шкафу. Шкафы, в которых сушат вещества, также обязательно устанавливают под тягой.

3. При работе с ядовитыми химическими веществами необходимо быть особенно аккуратными. Просыпанные или пролитые случайно реактивы следует немедленно и тщательно убрать.

4. Категорически запрещается выбрасывать в раковины не смешивающиеся с водой жидкости и твердые вещества, а также сильные яды. Отходы подобного рода следует в конце рабочего дня выносить в специально отведенные места для сливов.

В аварийных ситуациях, когда лабораторное помещение внезапно оказывается отравленным ядовитыми парами или газами, оставаться в помещении для проведения каких-либо работ (отключение аппаратуры, уборка пролитого растворителя и т. п.) можно только в противогазе. **Противогаз всегда должен находиться на рабочем месте и быть готовым к немедленному применению** (марки фильтрующих противогазов и их назначение см. в приложении).

Многие реактивы поступают в лабораторию в крупной таре. **Отбор мелких порций веществ непосредственно из барабанов, больших бутылей и т. д. запрещен.** По этой причине расфасовка реактивов — довольно частая операция в лабораторной практике. Эта операция связана с рядом опасностей,

поэтому доверять се можно только опытным лицам, хорошо знающим свойства данных веществ.

Расфасовку твердых реактивов, способных раздражать кожу или слизистые оболочки, следует производить в перчатках, защитных очках или в маске. Волосы надо убирать под берет или косынку, манжеты и ворот халата должны плотно прилегать к телу.

После работы с пылящими веществами полезно принять душ, а спецодежду отдать в стирку. Для защиты органов дыхания от пыли и едких паров пользуются респираторами или противогазами. Нельзя заменять респираторы марлевыми повязками — они недостаточно эффективны.

Жидкости рекомендуется разливать с помощью сифонов или передавливать их небольшим напором воздуха (рис. 1). Для переливания жидкостей из больших бутылей удобны деревянные или металлические стояки; бутылка закрепляется при этом в гнезде, посаженном на ось, благодаря чему ее можно плавно наклонять под любым углом (рис. 2). Особенно осторожно следует переливать концентрированные кислоты и другие едкие жидкости. Для работы с ними обязательно надевают резиновые сапоги и перчатки, защитную маску, длинный прорезиненный фартук. Чтобы не образовывалось брызг, жидкость должна течь тонкой равномерной струей.

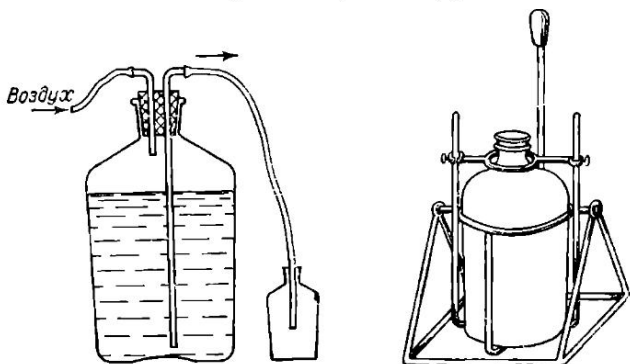


Рис. 1. Передавливание жидкости из большой бутылки напором воздуха.

Рис. 2. Стояк для крупных бутылей.

Расфасовку агрессивных реактивов должны производить не менее чем два работника. Наготове должны находиться средства дезактивации — вода, раствор соды и т. д. Дымящие и летучие жидкости, а также твердые пылящие вещества расфасовывают на открытом воздухе или в специальных вентилируемых помещениях.

При расфасовке многих органических растворителей необходимо принимать специальные меры предосторожности. Дело в том, что хотя их пары не обладают выраженным раздражающим действием, они в то же время весьма токсичны. При переливании же больших количеств растворителей (особенно, если оно производится неаккуратно и без вентилиации) легко может создаться концентрация паров, опасная для здоровья и даже жизни. Использование сифонов при расфасовке таких растворителей, как четыреххлористый углерод, бензол, толуол, нитробензол, пиридин и т. п., является обязательной мерой предосторожности. Работать следует при очень хорошей вентиляции, желательно в противогазе.

Важным требованием техники безопасности является сохранение чистоты реактивов. Ни в коем случае нельзя путать пробки от банок с реактивами, собирать просыпанное вещество и сыпать его обратно в банку с реактивом, доставать продукт грязным шпателем и т. д.

Все емкости с химическими веществами, хранящиеся в лаборатории (в том числе и емкости с промежуточными продуктами в многостадийных синтезах), если они не используются немедленно, должны быть снабжены разборчивыми этикетками с указанием названия соединения и его формулы.

Запрещается исправлять надписи на этикетках, наклеивать новые этикетки, не сняв старых, наносить на тару легко смывающиеся надписи. Ошибочное использование не того реактива, который необходим для работы, — частая причина несчастных случаев.

Пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными этикетками категорически запрещается. В подобных случаях необходимо либо точно установить формулу вещества, либо немедленно уничтожить его.

Хранение реактивов допускается лишь в специально оборудованных, хорошо вентилируемых помещениях в строгом порядке. Не разрешается совместное хранение реактивов, способных бурно взаимодействовать друг с другом, например окислителей и восстановителей, кислот и щелочей. Обособленно следует хранить следующие группы реактивов: 1) взрывчатые вещества; 2) горючие или сжиженные газы (ацетилен, водород, пропан-бутан и др.); 3) самовозгорающиеся и воспламеняющиеся вещества (карбид кальция, щелочные металлы, белый фосфор и др.); 4) легковоспламеняющиеся жидкости (диэтиловый эфир, ацетон, петролейный эфир, бензин, бензол и т. д.); 5) вещества, способные вызвать воспламенение (перманганат калия, концентрированные азотная и серная кислоты и др.); 6) сильные яды (ряд солей синильной кислоты, ртути, соединения мышьяка, метанол — яд и др.).

Нормы и правила хранения реактивов разрабатываются и утверждаются отдельно в каждой организации в зависимости от особенностей работы, наличия оборудованных складских помещений и т. п.

РАБОТА С ОГНЕОПАСНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Хотя гореть или поддерживать горение может большинство веществ и материалов, наибольшую опасность в пожарном отношении представляют легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) и твердые вещества, горючие жидкости (ГЖ), горючие газы, вещества, способные в определенных условиях самовоспламеняться, а также сильные окислители.

ЛВЖ и ГЖ занимают среди огнеопасных веществ особое место: они широко используются во многих лабораториях; их пары даже при комнатной температуре легко образуют с воздухом огнеопасные и взрывоопасные смеси. Максимальную осторожность следует проявлять при работе с диэтиловым эфиром. Его пары тяжелее воздуха и обладают свойством «растекаться» по поверхности лабораторного стола, например. Поэтому наличие огня, искрящего электрооборудования, раскаленных предметов и т. п. даже на расстоянии 3—5 м от места работы с эфиром может вызвать его вспышку.

Безопасная работа с ЛВЖ может быть обеспечена лишь при соблюдении следующих правил.

1. **Нельзя допускать попадания горючих паров в атмосферу.** Запрещается производить какие-либо работы с ЛВЖ вне вытяжного шкафа. При проведении процессов, связанных с их нагреванием, следует пользоваться эффективными водяными холодильниками. Необходимо строго следить, чтобы емкости с ЛВЖ не оказались рядом с нагретыми предметами, не освещались прямыми лучами солнца. Сушку больших количеств веществ от ГЖ, а также управление последних следует производить под вакуумом.

2. **Воспрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок или электрических приборов** — для воспламенения воздушно-газовой смеси достаточно искры, возникающей при пользовании электрическими выключателями, штепселями и т. д. ЛВЖ можно нагревать с помощью пара или горячей воды (воду для бани необходимо нагревать вдали от ЛВЖ). Чтобы избежать случайного применения другими лицами пламени или электричества в опасном соседстве с ЛВЖ, следует перед началом работы с огнеопасными веществами поставить об этом в известность всех работающих в комнате.

3. Очень важно заранее принять все возможные меры, чтобы последствия аварии, если она все же произойдет, были минимальными. Работы, связанные с применением больших количеств ЛВЖ, целесообразно разбить на несколько операций. Под приборы, содержащие более 0,5 л горючей жидкости, необходимо помещать кювету, чтобы жидкость не разлилась в случае аварии. Наличие на рабочем месте емкостей с ЛВЖ или других горючих материалов во много раз увеличивает вероятность возникновения крупного пожара в результате даже незначительной вспышки. Наиболее опасные жидкости, такие как диэтиловый эфир или ацетон, запрещается хранить в рабочих комнатах. В конце смены их остатки должны быть вынесены на склад ЛВЖ или в специально отведенное помещение. Не разрешается также использовать для хранения и переноски ЛВЖ тонкостенные стеклянные емкости.

Если случайно разольется значительное количество горючих жидкостей, необходимо немедленно обесточить комнату общим рубильником, погасить огонь во всех источниках его, а места пролива засыпать песком, который затем надо собрать и вынести в место слива отходов ЛВЖ.

Каждое рабочее помещение должно быть снабжено средствами для тушения пожаров в соответствии с существующими нормами. Обязательно наличие сухого песка, асбестового одеяла, пенного и углекислотного огнетушителей.

Залогом успешной ликвидации местных загораний является оперативность и правильное применение средств огнетушения.

Применение пенных огнетушителей в лабораторных условиях неизбежно приводит к порче оборудования, реактивов и т. д. и может принести больше вреда, чем сама вспышка. Поэтому пенные огнетушители рекомендуется применять лишь для тушения крупных очагов пламени, когда другие средства малоэффективны.

Водой нельзя тушить не смешивающиеся с ней жидкости, например бензин, петролейный эфир, бензол, толуол и другие углеводороды (см. стр. 54), а также бурно реагирующие с ней вещества — щелочные металлы, карбид кальция и т. п.

Небольшие очаги пламени иногда легко ликвидировать, засыпав их песком, накрыв асбестовым одеялом или мокрой тряпкой. Вместо песка часто используют сухие порошковые огнетушители.

Наиболее предпочтительным средством огнетушения в условиях химических лабораторий являются углекислотные огнетушители. Имеющийся в них диоксид углерода не содержит воды и не причиняет вреда оборудованию. Углекислотные огнетушители весьма удобны и эффективны для тушения практически любых вспышек и пожаров на небольшой площади. Ими нельзя пользоваться при горении одежды на человеке. В этом случае незаменимы асбестовые или войлочные одеяла.

При возникновении вспышки очень важно ликвидировать ее в самом начале. Если этого не удалось

сделать в первые несколько секунд и горение усиливается, следует немедленно позвать на помощь товарищей и вызвать пожарную команду, не прекращая борьбы с огнем. От участка загорания необходимо удалить все горючие материалы, выключить вентиляцию, газ, нагревательные приборы.

При воспламенении электрических приборов или проводов следует в первую очередь отключить электричество общим рубильником, затем потушить огонь углекислотным огнетушителем или песком.

РАБОТА СО СТЕКЛОМ

Причиной большинства травм в химических лабораториях является неправильное обращение со стеклянной посудой. Стекло — хрупкий материал и выдерживает лишь незначительные механические нагрузки. *Применение физической силы при работе со стеклянными приборами не допускается.*

Существует много способов разъединения заклинившихся шлифов — осторожное нагревание муфты пламенем спиртовки, смачивание шлифа растворителями (например спиртом), легкое постукивание по муфте деревянным молоточком и т. п. Однако применение усилий во всех случаях должно быть исключено.

Большую осторожность следует проявлять при монтаже или разработке приборов из стекла. Все металлические лапки должны иметь мягкую прокладку на соприкасающихся со стеклом поверхностях, винты должны закручиваться легко и свободно.

Внутренний диаметр резиновых шлангов, предназначенных для соединения отдельных частей прибора, должен быть лишь ненамного меньше диаметра соединяемых стеклянных трубок. При надевании шланга трубку держат возможно ближе к концу, шланг слегка поворачивают. Для уменьшения трения рекомендуется слегка смазать одеваемый конец трубки глицерином или вазелиновым маслом.

Использовать посуду, имеющую трещины, категорически запрещается. Осколки разбитой посуды убирают только с помощью щетки и совка, но ни в коем случае не руками.

При вскрывании ампул и разрезании стеклянной трубки небольшого диаметра необходимо обернуть их

полотенцем, слегка надпилить в нужном месте гранью напильника или специальным резцом (без нажима!) и, упираясь в трубку большими пальцами с противоположной надпилу стороны, резко растянуть части трубки в разные стороны, слегка сводя их под углом. Если легкого усилия окажется недостаточно, следует немного углубить надпил и повторить описанный прием. *Разламывать трубки или вскрывать ампулы, не обернув их при этом полотенцем, категорически запрещается.* Рекомендуется также прикоснуться к надпилу раскаленным гвоздем или стеклянной палочкой и сразу же смочить это место каплей воды. Край разрезанной трубки следует немедленно оцавить.

Стеклянные приборы и посуду больших размеров можно переносить только двумя руками. Крупные бутылки с жидкостями переносят в специальной оплетке с ручками. Поднимать бутылки за горло запрещается.

Стекло не выдерживает резких перепадов температур. Процессы, требующие нагревания выше 100 °С, рекомендуется проводить в посуде из термостойкого стекла. Особенно следует оберегать от неравномерного нагревания толстостенные стеклянные изделия — эксикаторы, колбы Бунзена, мерные цилиндры, массивные стеклянные краны и т. п. Их нельзя мыть очень горячей водой, помещать в разогретый сушильный шкаф, наливать в них горячие жидкости. В приборах из термостойкого стекла наиболее уязвимы места спаев. При резком перепаде температур они могут дать трещину.

В рабочем столе или шкафу следует держать только самую необходимую, постоянно используемую посуду. Минимальный запас посуды необходим, однако он должен храниться отдельно. Если посуда не имеет своего постоянного места, хранится неаккуратно, в тесноте, она неизбежно разобьется.

РАБОТА С ГАЗОВЫМИ БАЛЛОНАМИ

Многие газы поступают в лаборатории в сжатом, сжиженном или растворенном виде в стальных баллонах (цвета и маркировка баллонов см. приложение).

По своим свойствам все газы разделяются на три группы:

1) горючие и поддерживающие горение (ацетилен, водород, пропан — бутан, этилен, кислород и т. д.);

2) ядовитые (фосген, оксид углерода (II), сероводород, хлор, сернистый газ, аммиак и др.);

3) негорючие (азот, аргон, гелий, диоксид углерода).

Опасность работы с газовыми баллонами связана не только с горючестью, взрывоопасностью и ядовитостью содержащихся в них газов, но также с высоким давлением газа в баллоне (до 15 МПа).

При транспортировке, установке и хранении газовых баллонов необходимо придерживаться следующих правил.

1. При транспортировке и установке баллонов следует оберегать их от нагревания, толчков, ударов, падений. *При сильном ударе баллон может взорваться.*

2. Транспортировать баллоны можно только на специальных тележках или носилках. При перестановке баллонов внутри лабораторного помещения их осторожно перекачивают вручную в наклонном положении. Вентили при транспортировке должны быть обязательно защищены стальными или чугунными предохранительными колпаками, навешивающимися на горловину баллона.

Запрещается переносить баллоны на руках, на плечах или на спине.

3. Баллоны устанавливают в специальных стойках либо прикрепляют их к рабочему столу или стене железными хомутами или цепью.

4. Место для установки баллонов должно быть удалено от источников тепла (электроприборов, батарей парового отопления, газовых горелок); баллон следует предохранять от нагревания солнечными лучами.

5. *Запрещается устанавливать непосредственно в рабочих помещениях баллоны вместимостью свыше 12 л с горючими и поддерживающими горение, а также ядовитыми газами.* Для их установки выделяют либо специальные подсобные помещения, либо металлические будки, расположенные во дворе рядом с

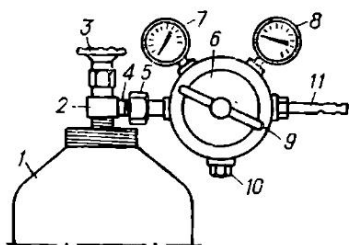


Рис. 3. Присоединение газового редуктора к баллону:

1—баллон; 2—вентиль; 3—маховик; 4—штуцер; 5—накидная гайка; 6—редуктор; 7—манометр высокого давления; 8—манометр низкого давления; 9—регулирующий винт; 10—предохранительный клапан; 11—патрубок для выхода газа из редуктора.

лабораторным корпусом. Подвод газов от баллонов до рабочего места монтируется работниками соответствующих служб по специальным правилам с помощью медных или стальных трубок.

Рядом с рабочим местом допускается установка баллонов с инертными газами и диоксидом углерода, однако по возможности их также рекомендуется размещать вне лабораторного помещения.

Приводим правила работы с газовыми баллонами.

1. Перед началом работы с баллоном следует внимательно осмотреть вентиль, проверить, не повреждена ли резьба бокового штуцера, нет ли утечки газа, не забито ли отверстие.

2. Перед присоединением редуктора к боковому штуцеру необходимо ослабить регулировочный винт, поворачивая его влево (присоединение редуктора к баллону показано на рис. 3).

3. **Отбор газа из баллона без редуктора запрещается.**

4. Не реже одного раза в год редукторы необходимо сдавать на проверку в службу контрольно-измерительных приборов предприятия (КИП). Не разрешается пользование просроченными или неисправными редукторами.

5. Присоединив редуктор, следует до начала отбора газа убедиться в отсутствии течи. Для этого места соединений смазывают мыльной пеной.

6. При обнаружении течи необходимо, если это возможно, ликвидировать ее — подтянуть резьбовые соединения (предварительно закрыв вентиль), сменить прокладку накидной гайки редуктора и т. п. **Самостоятельно ремонтировать вентиль запрещается.**

В случае неисправности вентиля баллон подлежит возврату с надписью: «Полный, неисправен вентиль».

7. Отбор газа из баллона осуществляют с помощью регулировочного винта редуктора, медленным вращением его по часовой стрелке до тех пор, пока не установится нужный ток газа по счетчику пузырьков. В качестве счетчика используют склянку Тищенко для жидкостей (см. рис. 55), соединенную с патрубком редуктора резиновой трубкой и заполненную (для всех газов, кроме аммиака) концентрированной серной кислотой или силиконовым маслом. При работе с аммиаком вместо серной кислоты используют 50% -ный раствор едкого кали.

8. **Стекланный прибор, в который подают газ из баллона, обязательно должен иметь сообщение с атмосферой.** Если не предусмотреть выход газа из прибора, давление внутри последнего быстро возрастет, что может привести к взрыву.

9. По окончании работы закрывают вентиль баллона, дают снизиться давлению, что проверяют по манометру высокого давления редуктора, после чего ослабляют регулировочный винт редуктора, вращая его против часовой стрелки. **Запрещается оставлять баллон в нерабочем состоянии с незакрытым вентилем или с неослабленным регулировочным винтом редуктора.**

10. **Нельзя выпускать весь газ из баллона.** При достижении в баллоне остаточного давления 0,1—0,15 МПа (1—1,5 атм) необходимо прекратить работу, плотно закрыть вентиль, снять редуктор, навернуть заглушку на штуцер вентиля, надеть колпак на баллон, после чего отправить баллон на перезарядку, сделав на нем надпись мелом: «Пустой».

РАБОТА СО РТУТЬЮ

Металлическая ртуть и ее соединения весьма токсичны. Особую опасность представляют пары металлической ртути, поскольку они бесцветны, не имеют запаха, и, в то же время, поступая в организм в течение длительного периода даже в ничтожных концентрациях, приводят к тяжелейшим хроническим отравлениям. Опасные для здоровья концентрации паров ртути в воздухе рабочих помещений создаются,

например, при недостаточно тщательной уборке случайно пролитой металлической ртути. Неопытные работники часто не придают этому должного значения, между тем мельчайшие капли ртути, попав, например, в щели пола, за плинтуса и т. п. на многие месяцы отравляют атмосферу в лаборатории.

Начальные симптомы хронического отравления парами ртути — повышенная возбудимость, быстрая утомляемость, головные боли, расстройства нервной системы — часто не связывают с истинной причиной — отравлением ртутью, и работник продолжает находиться в отравленной атмосфере, в результате чего развиваются более серьезные поражения нервной системы вплоть до потери трудоспособности. Последствия хронических ртутных отравлений с трудом поддаются лечению. Предельно допустимая концентрация паров ртути в воздухе рабочих помещений $0,01 \text{ мг/м}^3$, а среднесменная — $0,005 \text{ мг/м}^3$, причем концентрации на уровне ПДК и даже ниже при воздействии в течение нескольких лет все же приводят к хроническим отравлениям.

В настоящее время в химических лабораториях, кроме специально оборудованных, запрещено использование приборов с открытой поверхностью ртути. В повседневной работе основными источниками опасности являются мелкие приборы, в которых ртуть хорошо изолирована, например ртутные манометры для измерения остаточного давления (при работе с применением вакуума) и ртутные термометры, при поломке которых пролитая ртуть может отравить помещение.

В случае попадания ртути на мебель, на приборы или на пол рабочего помещения следует немедленно сообщить об этом руководителю работы и организовать самую тщательную уборку всего помещения. Следует учитывать, что металлическая ртуть очень подвижна и мельчайшие ее шарики могут разбегаться далеко от места аварии, попадая в щели, трещины и прочие труднодоступные места.

Прежде всего следует тщательно собрать все видимые капли ртути, сметая их волосистой кисточкой в «фунтики» из гладкой бумаги, как в совок. Собранную ртуть помещают в толстостенные банки с водой,

Ни в коем случае нельзя выбрасывать ртуть в раковины или мусорные ведра. Из различных углублений и щелей ртуть собирают при помощи пластинок из чистой оцинкованной жести, к которым легко прилипают мелкие шарики ртути. Хранят такие пластинки с прилипшей ртутью также в специальных банках под слоем воды. Иногда для сбора ртути удобно пользоваться пастой из смеси порошка пиролюзита и 5%-ного раствора HCl в отношении 1 : 2.

При сборе ртути нельзя ограничиваться осмотром только доступных участков. Мебель и приборы, под которые могли попасть шарики ртути, обязательно переставляют. В месте, где разлилась ртуть, неплотно прилегающие к полу участки линолеума вскрывают, плитку отрывают от стен.

После того, как все видимые капельки ртути будут собраны, производят обработку зараженного места. Всю зараженную поверхность, а особенно щели и трещины, обрабатывают кистью, обильно смоченной 20%-ным водным раствором хлорного железа, и оставляют его до полного высыхания. При этом ртуть переходит в мелкодисперсное состояние, а затем частично или полностью окисляется. Поверхность далее тщательно промывают мыльной, а затем чистой водой. Вместо раствора хлорного железа можно использовать 0,2%-ный раствор перманганата калия, подкисленный соляной кислотой ($d = 1,19$) из расчета 5 мл кислоты на 1 л раствора.

2

МЫТЬЕ И СУШКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ

К любому работнику химической лаборатории предъявляется категорическое требование — не использовать для работы грязную посуду и оборудование. Даже ничтожные количества загрязнений могут резко и зачастую непредсказуемо повлиять на ход химических процессов и погубить результаты длительного труда.

Обычно стеклянная посуда считается вполне чистой, если при внимательном ее осмотре не обнаружено никаких загрязнений и после ополаскивания вода стекает со стенок, не образуя отдельных капель.

МЫТЬЕ ПОСУДЫ

Существует множество способов очистки химической посуды, ниже рассмотрены наиболее распространенные из них.

Мытье водой. Холодная вода отмывает только хорошо растворимые в ней загрязнения. Поскольку при нагревании растворимость большинства веществ в воде резко увеличивается, горячей водой можно вымыть посуду значительно быстрее и лучше. Для механического удаления приставших к стенкам сосуда загрязнений применяют различного рода ерши и щетки с мягкой щетиной. Нельзя чистить посуду песком, наждачной бумагой, стальной проволокой, так как на поверхности стекла при этом неизбежно образуются царапины.

Мытье с применением моющих средств. Для удаления не растворяющихся в воде загрязнений органического происхождения, особенно жировых и смолистых веществ, рекомендуется применение различных моющих растворов. В лабораториях чаще всего используют растворы хозяйственного мыла, стиральных паст и порошков, соды (карбоната натрия), фосфата натрия.

Использованные насадки, алонжи, мелкие колбы и другие мелкие детали стеклянных приборов рекомендуется перед окончанием рабочего дня положить в кастрюлю с нагретым мыльным раствором и прокипятить, после чего вынуть и тщательно ополоснуть горячей водой. Моющий раствор может быть использован многократно. Бутыли, крупные колбы, стаканы и прочие емкости ополаскивают изнутри небольшим количеством горячего моющего раствора, после чего чистят их ершом или щеткой и, наконец, моют горячей водой.

Если загрязнения нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в кислотах или щелочах, их смы-

вают небольшими количествами концентрированных или разбавленных растворов минеральных кислот, например серной (*осторожно!*) или соляной, либо водным раствором едкого натра. Иногда для окончательного удаления загрязнений приходится оставлять посуду на некоторое время в эксикаторе или другом сосуде вместе с раствором кислоты. Для ускорения раствор кислоты или щелочи слегка подогревают.

После мытья посуды щелочными моющими растворами, особенно концентрированными щелочами, следует очень тщательно промыть ее горячей водой, а еще лучше — ополоснуть разбавленной соляной кислотой, так как щелочи хорошо адсорбируются поверхностью стекла и при ополаскивании холодной водой полностью с нее не удаляются.

Пропаривание. Обработка посуды водяным паром позволяет добиться очень высокой степени чистоты. Поскольку эта операция довольно длительная — пропаривание обычно продолжается около часа — ее используют при проведении особо тонких работ, когда вредны даже ничтожные количества загрязнений. Простейший прибор для пропаривания колб и пробирок изображен на рис. 4. Наличие в лаборатории центральной паровой сети значительно упрощает операцию.

Мытье органическими растворителями. Нередко для очистки посуды от нерастворимых в воде органических веществ целесообразно использовать растворители. К наиболее пригодным для этой цели следует отнести изопропиловый спирт, ацетон, хлороформ, петролейный эфир и некоторые другие. Не следует использовать дорогие или дефицитные, а также особо огнеопасные и ядовитые растворители (см. гл. 6).

Посуду ополаскивают несколько раз минимальными порциями подходящего растворителя, сливая их каждый раз в специально отведенную банку.

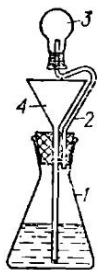


Рис. 4. Простейший прибор для пропаривания химической посуды:

1 — колба с кипящей водой; 2 — трубка для отвода пара; 3 — очищаемая колба; 4 — воронка для стока конденсата.

Мытье хромовой смесью. Хромовая смесь относится к самым эффективным моющим средствам. Ее действие основано на окислении загрязнений с образованием растворимых соединений. Приготавливают ее, исходя из следующего расчета: к 100 мл концентрированной серной кислоты добавляют примерно 9 г сухого бихромата калия. Приготовление и применение этой смеси требует большого внимания и осторожности. В открытых сосудах хромовая смесь быстро портится, поэтому хранят ее в фарфоровых стаканах, снабженных крышками, или стеклянных эксикаторах, установленных на эмалированных или керамических поддонах.

Колбы и стаканы больших размеров осторожно ополаскивают изнутри небольшим количеством хромовой смеси, которую затем полностью сливают обратно в сосуд для хранения. Мелкую посуду целиком окунают в хромовую смесь. Далее тигельными щипцами посуду вынимают и тщательно промывают водой.

Наиболее эффективна нагретая хромовая смесь. Небольшие количества хромовой смеси можно нагревать в прочных термостойких стаканах. При мытье пипеток хромовую смесь набирают в них с помощью резиновой груши.

Свежая хромовая смесь имеет темно-оранжевый цвет. После долгой работы она теряет свои окислительные свойства и приобретает темно-зеленую окраску, что указывает на необходимость ее замены.

Использованную хромовую смесь ни в коем случае не следует выливать в раковину. Ее необходимо осторожно перелить в банку для кислых сливов и отнести в специально отведенное для сливов место.

При мытье химической посуды следует соблюдать следующие основные правила.

1. Мыть посуду следует сразу же после ее использования, в крайнем случае — в конце рабочего дня. Нельзя откладывать очистку грязной посуды на следующий день.

2. При выборе способа очистки необходимо исходить из природы загрязнений — их растворимости в воде или водных растворах, в органических растворителях, способности окисляться,

3. Если заранее неизвестно, какой метод очистки следует предпочесть, начинать надо с наиболее простого и доступного способа — мытья горячей или мыльной водой. Прибегать к использованию более мощных средств — горячих растворителей, концентрированных кислот и щелочей, хромовой смеси — следует только в тех случаях, когда загрязнения не отмываются водой.

4. При мытье посуды надо обязательно надевать резиновые перчатки, а в случае использования агрессивных жидкостей, особенно хромовой смеси, концентрированных щелочей и т. п. — защитные очки или маску.

5. Весьма желательно, чтобы очистка посуды осуществлялась непосредственно работавшим с ней сотрудником. Поручать эту операцию другим лицам допускается лишь в тех случаях, когда в лаборатории работают с однотипными веществами, загрязнения неагрессивны, нетоксичны и легко смываются каким-либо одним способом. Если свойства загрязнений лабораторту неизвестны, перед мытьем посуды он должен получить подробный инструктаж.

6. Посуду, предназначенную для проведения особо точных операций и для аналитических целей, после мытья водопроводной водой, следует несколько раз ополоснуть дистиллированной водой.

СУШКА ПОСУДЫ

Наиболее рациональна такая организация работы, при которой у работника всегда имеется достаточный запас чистой и сухой посуды. В этом случае обычно не возникает необходимости в срочной сушке посуды и ее сушат на воздухе.

Сушку посуды на воздухе удобно проводить, используя специальные (располагаемые обычно над раковинами) доски с наклонными колышками. Каждый раз перед сушкой посуды колышки необходимо тщательно протирать, поскольку они могут быть пыльными. Не следует допускать, чтобы высохшая посуда долго хранилась на колышках, поскольку при этом она неизбежно пылится.

Для ускорения сушки обычно используют сушильные шкафы. Рекомендуемая температура

сушки — 100—120 °С. В современных сушильных шкафах с поддувом воздуха посуда сохнет за несколько минут.

Срочно высушить необходимый для работы сосуд можно также, продув его воздухом, лучше подогретым. Для этого внутрь сосуда вводят стеклянную трубку, соединенную резиновым шлангом с линией сжатого воздуха или лабораторной воздуходувкой. Чтобы сосуд при этом не запылился, рекомендуется пропускать воздух через фильтр — поглотительную склянку со стеклянной ватой. Время сушки можно значительно сократить, если перед продувкой воздухом ополоснуть посуду минимальным количеством ацетона.

Следует иметь в виду, что поверхность стекла способна адсорбировать небольшое количество влаги, которая не удаляется с помощью указанных способов сушки. Для работ, связанных с применением абсолютных безводных веществ, посуду непосредственно перед работой необходимо либо обжечь снаружи в пламени горелки, либо прогреть в сушильном шкафу при температуре до 200 °С не менее часа.

При хранении чистой сухой посуды важно исключить возможность ее загрязнения, поэтому после сушки посуду необходимо помещать в ящики лабораторного стола или в шкаф. Крупные сосуды, которые не помещаются в стол, следует обязательно закрывать пробками, ватными тампонами или фильтровальной бумагой.

3

СБОРКА ЛАБОРАТОРНЫХ УСТАНОВОК

Стеклянные приборы любой сложности для проведения различных операций могут быть собраны из простейших стеклянных деталей.

Соединение отдельных стеклянных частей путем пайки применяется сравнительно редко, в основ-

ном в тех случаях, когда прибор устанавливается стационарно и не подлежит разборке. Спайка обеспечивает полную герметичность прибора, поэтому к ней приходится прибегать при работе с высоким вакуумом и в отдельных случаях — с особо чистыми веществами, чтобы исключить возможность попадания загрязнений через неплотности соединений.

С помощью спайки трудно осуществить соединение деталей из различных сортов стекла с различными коэффициентами линейного расширения: при охлаждении спай неизбежно растрескивается. В таких случаях используют необратимые замазки и клеи.

Разъемные соединения осуществляют с помощью стеклянных шлифов, пробок и трубок из различных эластичных материалов, а также с помощью обратимых плавких замазок.

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ УСТАНОВОК

Стеклянные шлифы

В настоящее время в химических лабораториях широко применяется соединение отдельных частей стеклянных приборов с помощью нормальных конусных взаимозаменяемых шлифов. На рис. 5 изображены некоторые наиболее часто используемые детали со шлифами, а на рис. 6 — в качестве примера собранный на шлифах прибор для синтеза. При наличии разнообразных стандартных шлифованных деталей удастся быстро собрать прибор любой сложности.

В отличие от резиновых пробок шлифы легко поддаются очистке и не являются источниками загрязнений. Хорошо изготовленные шлифованные соединения обеспечивают высокую герметичность приборов, при их сборке и разборке обычно не требуются усилия, поэтому они реже ломаются.

Нормальные конусные шлифы имеют стандартную конусность 1:10 и строго определенные размеры. Стеклянная аппаратура снабжается шлифами № 14,5; № 19 и № 29 (номер шлифа обычно соответствует наибольшему его диаметру в мм). Для крупногабаритной аппаратуры иногда используются шлифы № 45, а для микроаппаратуры — № 7,5 и № 10.

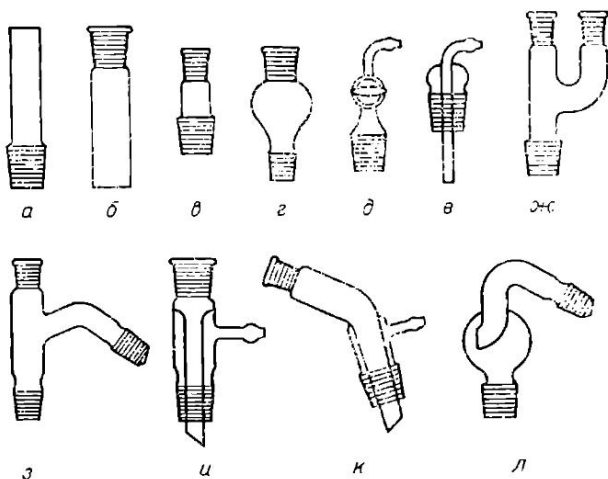


Рис. 5. Стекланные детали с нормальными конусными шлифами:

а—кери; б—муфта; в—переход НШ 14/НШ 29; г—переход НШ 29/НШ 14; д—пробка с краном; е—пробка с отводом; ж—двугорлый фортитос; з—насадка Вюрца; и—насадка для отсасывания; к—вакуумный алонж; л—брызгоотбойник.

Пожалуй, единственным недостатком конусных шлифов является их склонность к заклиниванию. Однако этого явления удастся полностью избежать при работе с хорошо подогнанными шлифами и при правильном использовании смазки. Простейшим критерием качества шлифованного соединения является отсутствие покачивания керна в муфте и легкость их вращения друг относительно друга без смазки.

Продажные шлифы довольно часто не отличаются высоким качеством и их необходимо дополнительно притирать. Эта операция может быть выполнена в стеклодувной мастерской на специальном станке. Срочную притирку какой-либо детали можно осуществить и вручную при наличии тол-

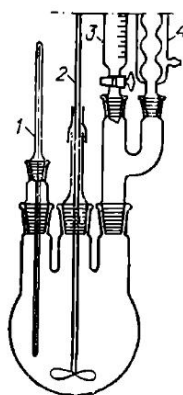


Рис. 6. Прибор на шлифах для синтеза:

1—термометр; 2—мешалка; 3—капельная воронка; 4—обратный холодильник.

кого абразивного порошка или пасты ГОИ и некоторого запаса терпения. Небольшое количество абразивного материала наносят на смоченную поверхность шлифа и поворачивают керн в муфте в ту и другую сторону с небольшим нажимом. Вся операция притирки занимает от 10 минут до получаса; за это время приходится несколько раз добавлять новые порции абразива.

Необходимо отметить, что хотя тщательная притирка отнимает много труда и времени, все же в большинстве случаев следует избегать использования неплотных шлифов. Дефекты притирки никогда не удастся компенсировать большим количеством смазки. Из зазора между шлифами смазка легко вымывается растворителями или вытекает при нагревании, что нередко приводит к заклиниванию шлифов, особенно в присутствии щелочных растворов и реагентов, вызывающих затвердевание смазки. Вероятность заклинивания увеличивается также в связи с тем, что плохо притертые керн и муфта соприкасаются не всей поверхностью, в результате чего нагрузка на единицу площади шлифованного соединения оказывается слишком большой. Разъединение же заклинившихся шлифов отнимает гораздо больше времени, чем предварительная притирка, не говоря уже о том, что при разъединении шлиф может сломаться.

Особое внимание качеству шлифов должно быть уделено при сборке вакуумных установок, когда подсос воздуха нежелателен. С целью обеспечения полной герметичности прибора используют различные типы вакуумных смазок. Минимальное количество смазки наносят кольцом на среднюю часть керна, затем вставляют керн в муфту и несколько раз поворачивают. Хорошо смазанный шлиф кажется прозрачным. Применение избытка смазки не дает никаких преимуществ, но приводит к загрязнению реакционной массы.

Хорошую вакуумную смазку, пригодную также для смазывания кранов, можно приготовить самостоятельно. Для этого сплавляют на паровой бане при перемешивании 1 масс. ч. парафина, 3—8 ч. вазелина и 3—15 ч. сырого каучука. В зависимости от

соотношения компонентов смазки получается более или менее густой.

Вакуумные смазки, выпускаемые промышленностью, различаются по консистенции; чем выше рабочая температура, тем более густую смазку необходимо использовать. В то же время не следует допускать разложения смазки, которое может происходить при высоких температурах: шлифы в этом случае бывает очень трудно разъединить. Поэтому, если в ходе работы шлифованное соединение нагревается выше 200°C , рекомендуется применять тонкую графитовую пудру или силиконовую смазку.

При работе с агрессивными веществами, в особенности свободными галогенами, концентрированной азотной кислотой и т. п., необходимо учитывать возможность химического разрушения компонентов смазки с образованием продуктов, которые нередко надежно склеивают шлифы. Избежать этого явления можно, применяя химически стойкие смазки, в частности силиконовую.

Во многих случаях было бы желательно обходиться вовсе без смазки. Такую возможность дает применение прозрачных конусных шлифов. Их размеры в точности соответствуют размерам обычных матовых шлифов, единственное различие заключается в характере поверхности, которая у прозрачных соединений совершенно гладкая. Получить такую поверхность можно либо методом горячей калибровки, либо путем полировки обычных шлифов.

Поскольку гладкие поверхности плотнее прилегают друг к другу, соединение прекрасно держит вакуум без смазки и почти никогда не заклинивает. Преимущества прозрачных шлифов, однако, полностью сводятся на нет при некачественном их изготовлении (когда керн качается в муфте), что, к сожалению, встречается довольно часто. Исправить заводской брак в лабораторных условиях невозможно. Такие соединения приходится пришлифовывать обычным образом, при этом они превращаются в обычные матовые шлифы.

Совершенно не склонны к заклиниванию сферические нормальные шлифы (рис. 7). При монтаже аппаратуры со сферическими шлифами

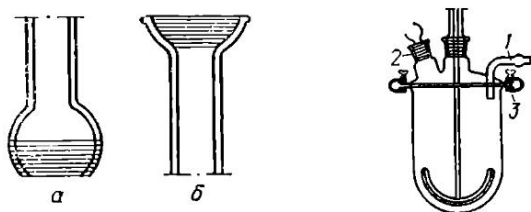


Рис. 7. Сферические нормальные шлифы:
а — шар; б — чашка.

Рис. 8. Стекло́нный реактор с пришлифованной крышкой:

1 — трубка для ввода инертного газа; 2 — горло для загрузки реагентов и для обратного холодильника; 3 — трубочины.

последние обязательно закрепляют специальными зажимами. Хотя они более сложны в изготовлении и менее удобны в работе по сравнению с коническими шлифами, для некоторых специальных целей их использование часто дает значительные преимущества. Примером могут служить стеклянные аппараты с подвижными частями (ротационный испаритель и др.), в которых шлифованные соединения испытывают нагрузку на изгиб. Сферические шлифы допускают незначительные отклонения частей соединения от оси, благодаря чему в системе не возникает нежелательных напряжений.

Для соединения деталей большого диаметра обычно пользуются плоскими шлифами. При необходимости их укрепляют с помощью пружинных зажимов или специальных трубочин с мягкими прокладками. На рис. 8 изображен стеклянный реактор для проведения реакций полимеризации. Наличие съемной крышки с плоским шлифом обеспечивает достаточную термичность и в то же время значительно облегчает выгрузку из реактора вязких полимерных растворов (и даже твердого полимера) и позволяет вводить в реактор нескладывающуюся мешалку.

Пробки

В настоящее время корковые и резиновые пробки при монтировании стеклянной аппаратуры (особенно в лабораториях органической химии) вытесняются

шлифованными соединениями, обладающими несомненными преимуществами. Однако полностью отказываться от использования пробок, которые исправно служили многим поколениям химиков, было бы нецелесообразно. При надлежащем уходе и правильном применении пробки способны если не конкурировать со шлифами, то, во всяком случае, успешно их дополнять.

Основной недостаток корковых и резиновых пробок — их химическая и термическая нестойкость, способность разрушаться и загрязнять химические соединения. Однако в тех случаях, когда пробки не соприкасаются с агрессивными жидкостями и парами, а также органическими растворителями, их применение вполне допустимо.

Корковые пробки. При монтаже аппаратуры почти не используются. Для герметизации различных сосудов рекомендуется выбирать мягкие, эластичные пробки без щербин и каналов. Диаметр пробки подбирают с таким расчетом, чтобы она входила в горло сосуда не более чем на половину своей длины, иначе ее будет трудно вытащить.

Повысить эластичность пробки иногда удастся, размяв ее с помощью специального жема или другого приспособления. Если при этом пробка крошится, использовать ее не следует.

Необходимо иметь в виду, что пробка легко адсорбирует различные химические соединения, поэтому недопустимо использовать одну и ту же пробку для закрывания сосудов с различными веществами. Следует учитывать малую стойкость корковых пробок к кислотам и щелочам, а также способность многих органических растворителей экстрагировать из пробки окрашенные вещества.

Пропитка пробок конторским силикатным клеем с добавлением примерно 5% (масс.) глицерина и последующая сушка увеличивает их устойчивость к действию органических веществ. Пробки становятся стойкими к кислотам и щелочам, если пропитать их расплавленным парафином или, лучше, сплавом 1 масс. ч. полиэтилена и 5 ч. парафина. При этом увеличивается долговечность пробок и их герметизирующие

свойства, уменьшается их адсорбционная способность.

Если необходимо проделать в пробке отверстие, например для хлоркальциевой трубки при закрывании бутылей с эфиром, сверлить всегда следует с нижнего основания (меньшего диаметра). После окончания сверления из канала тщательно удаляют крошки, при необходимости отверстие выравнивают с помощью тонкого круглого напильника. Полезно также повторить пропитку.

Резиновые пробки. Применяются как для закрытия сосудов, так и для соединения отдельных частей при сборке стеклянной аппаратуры. Вредное действие на резиновые пробки оказывает большинство органических растворителей, многие концентрированные кислоты, сильные окислители. Так же, как и корковые пробки, они не выдерживают длительного нагревания выше 150°C . Чтобы пробки не засыхали и не теряли эластичность при хранении, их держат в плотно закрывающейся широкогорлой банке в парах аммиака. Погружение пробок в расплавленный парафин с последующей выдержкой в сушильном шкафу при $100\text{--}110^{\circ}\text{C}$ повышает не только их долговечность, но также устойчивость к агрессивным веществам.

Отлично зарекомендовали себя в работе пробки из силиконового каучука. Они обладают высокой эластичностью и термоустойчивостью, меньше подвержены действию органических растворителей и агрессивных веществ.

Вставляя резиновые пробки в горла сосудов, особенно тонкостенных, следует очень осторожно, плотно, но без значительных усилий. Поскольку коэффициент трения резины по стеклу довольно велик, пробки обязательно слегка смазывают очень небольшим количеством глицерина или вазелинового масла. Смазка способствует также лучшей герметизации соединения и облегчает последующее разъединение.

Сверление резиновых пробок также должно производиться легко, без усилий, что достигается при использовании достаточно острого смазанного глицерином сверла. Его диаметр должен быть несколько меньше диаметра вставляемой трубки.

Полиэтиленовые пробки. Применяются исключительно для герметизации сосудов. Во многих случаях они бывают даже удобнее и практичнее пробок на шлифах, так как никогда не заклинивают и, правильно подобранные, обеспечивают полную герметичность без смазки. От корковых и резиновых пробок полиэтиленовые отличаются прекрасной устойчивостью по отношению к органическим растворителям, хотя они не выдерживают длительного контакта с сильными окислителями и нагревания выше 80—100 °С. Пробки из полипропилена сравнительно более термостойки.

Фторопластовые (тефлоновые) пробки и детали. Могут быть изготовлены в лабораторных мастерских путем вытачивания из фторопластовых стержней подходящего диаметра. Благодаря своей чрезвычайно высокой химической стойкости, способности выдерживать нагревание до 200 °С, очень небольшому коэффициенту трения, фторопласт является одним из самых предпочтительных материалов для изготовления многих уплотнительных и соединительных деталей в лабораторной практике. Фторопластовые детали ценны также тем, что их легко содержать в чистоте, а сами они не являются источниками загрязнений. Они практически не бьются, не ломаются и не требуют, в отличие от корковых и резиновых пробок, никакого специального ухода, а потому служат очень долго.

С другой стороны, фторопласт пока является дефицитным материалом. Его широкое применение ограничивается тем, что детали из фторопласта в лабораторных условиях можно только вытачивать из цельного куска, но нельзя, например, отливать или выдувать. Фторопласт не поддается также склеиванию или спайванию.

Поскольку фторопласт недостаточно эластичен, не следует изготавливать из него монолитные пробки наподобие корковых или резиновых. Фторопластовые пробки пригодны для закрывания стеклянных сосудов лишь при условии

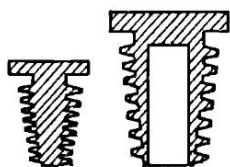


Рис. 9. Фторопластовые пробки с «лабиринтовым» уплотнением.

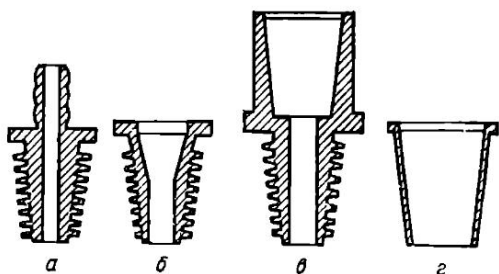
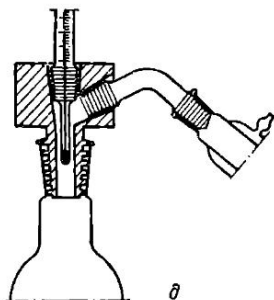


Рис. 10. Соединительные детали из фторопласта:

а — пробка с отводом;
б — переход
НШ 14/НШ 29; в — пе-
реход НШ 29/НШ 29;
г — вкладыш НШ 29;
д — двухгорлый фторо-
пластовый форштосс
в приборе для пере-
гонки.



очень тщательной притирки. Предпочтительнее пробки с так называемым «лабиринтовым» уплотнением (рис. 9). Их изготавливают строго по размерам горла сосуда. Обращаются с ними так же, как и со стеклянными шлифованными пробками: вставляют плотно, но без нажима, слегка поворачивая вокруг оси.

Фторопластовые детали и вкладыши прекрасно работают в соединении с нормальными конусными шлифами. Их рекомендуется использовать в тех случаях, когда соединение подвергается действию агрессивных веществ или щелочных растворов. Применение фторопластовых деталей полностью исключает возможность заклинивания шлифов. Кроме того, они очень хорошо держат вакуум (особенно в паре с прозрачными шлифами) и, что особенно ценно, не требуют смазки.

На рис. 10, а—в приведены некоторые соединительные детали из фторопласта, на рис. 10, г — вкладыш, вставляемый между керном и муфтой для предотвращения заклинивания, а на рис. 10, д — пример использования двухгорлого фторопластового форштосса в приборе для перегонки жидкостей.

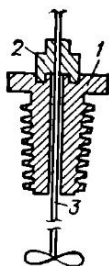


Рис. 11. Фторопластовый затвор для герметизации сосудов с мешалкой:

1 — неподвижная пробка; 2 — втулка, плотно надетая на вал мешалки; 3 — вал мешалки.



Рис. 12. Двухходовой кран из фторопласта.

Вообще же ассортимент фторопластовых деталей может быть весьма разнообразен. Незначительный коэффициент трения материала делает его весьма ценным для изготовления трущихся узлов. Так, на рис. 11 изображен фторопластовый затвор для колбы с мешалкой. При условии достаточно точного изготовления он удовлетворительно держит вакуум и очень удобен в работе. Такие затворы устойчиво работают на малых и средних оборотах и во многих случаях с успехом заменяют затворы с цилиндрическими шлифами (см. стр. 78), выгодно отличаясь от последних большей доступностью и прочностью. На рис. 12 изображен двухходовой кран из фторопласта, также обладающий многими преимуществами перед стеклянными кранами. Иногда из фторопласта делают только пробку для крана и вставляют ее в корпус обычного стеклянного двух- или трехходового крана. Такой модификации поддаются любые краны, в том числе на делительных и капельных воронках. При работе с жидкостями, растворяющими или разрушающими смазку, обычные стеклянные краны доставляют много неприятностей: через некоторое время после начала работы они начинают подтекать, заедать, смазка загрязняет жидкость. В таких случаях замена пробки крана на фторопластовую, несомненно, является весьма удачным решением проблемы.

Шланги

Шланги в лабораторной практике широко используются для обеспечения гибких соединений отдельных частей прибора и различных приборов, подвода воды,

газа и т. д. Наибольшее распространение получили резиновые шланги, хотя для некоторых целей применяются шланги из полиэтилена, полихлорвинила, силиконового каучука и других материалов.

Резиновые шланги различаются как по диаметру и толщине стенок, так и по физическим и химическим свойствам резины, из которой они изготовлены. Шланги с относительно толстыми стенками — вакуумные, применяются в основном для сборки приборов и установок, работающих при пониженном давлении. Они выдерживают также повышенное давление газов, причем величина допустимого рабочего давления для шлангов с узким отверстием и толстыми стенками определяется не столько прочностью самого шланга, которая для большинства целей достаточна, а надежностью его крепления в местах соединений.

Ввиду малой химической и термической стойкости резины следует избегать использования резиновых трубок в тех случаях, когда возможен их длительный непосредственный контакт с органическими растворителями, окислителями, сильными кислотами, едкими парами, горячими жидкостями и т. п. Органические растворители вызывают либо набухание и разрушение резины, либо экстрагируют из нее низкомолекулярные продукты и загрязняются при этом.

Для соединения стеклянных трубок выбирают не потерявшие эластичности и не растрескавшиеся резиновые шланги. Шланги, не бывшие в употреблении, при необходимости предварительно очищают изнутри от талька и других механических загрязнений при помощи ватного тампона, смоченного, например, спиртом. При очистке шлангов большой длины ватный тампон продергивают с помощью суровой нитки, которую пропускают через шланг, привязав к ее концу какой-либо грузик, например дробинку.

Конец стеклянной трубки, на которую надевают шланг, обязательно смазывают небольшим количеством глицерина или вазелинового масла. При сборке вакуумных систем полезно конец шланга на несколько секунд опустить в расплавленный парафин, после чего немедленно надеть шланг на трубку.

Полиэтиленовые и полихлорвиниловые шланги недостаточно эластичны, поэтому перед надеванием на трубку большего диаметра конец такого шланга рекомендуется держать в горячей воде до размягчения.

ОБЩИЕ ПРИЕМЫ СБОРКИ ЛАБОРАТОРНЫХ УСТАНОВОК

Основой для сборки различных стеклянных установок обычно служат либо лабораторные штативы, либо стационарные рамы или стенды. Детали установок закрепляются с помощью лапок, колец и муфт (рис. 13). Лапки и кольца обязательно должны иметь на соприкасающихся со стеклом поверхностях мягкие резиновые или войлочные прокладки. Если прокладок нет, на губы лапок натягивают отрезки резиновых шлангов или приклеивают клеем 88Н или 88НП куски мягкой резины. Во избежание поломки стеклянных деталей не следует туго закручивать винты лапок. Лучше вначале создать необходимое усилие, сдвинув губы лапки пальцами, а затем винтом зафиксировать положение губ.

Для закрепления колб вместимостью более 1 л с содержимым недостаточно одной лапки. Колба должна быть либо погружена в баню, либо опираться дном на кольцо. Вообще же следует стремиться обходиться минимальным количеством лапок. Так, на-

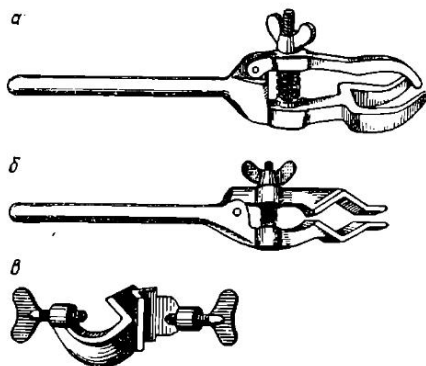


Рис. 13. Металлические лапки (а, б) и муфта (в).

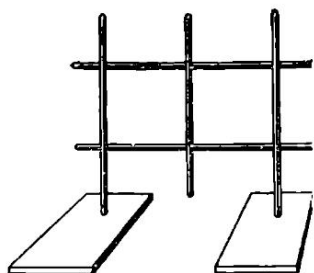
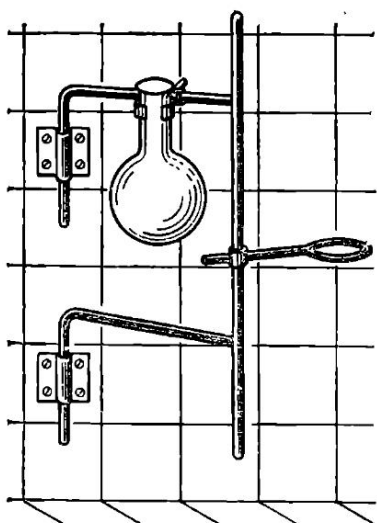


Рис. 14. Штатив-кронштейн шарнирно закрепленный на стене.

Рис. 15. Передвижная настольная рама для монтирования установок.

пример, для закрепления традиционной установки для перегонки жидкостей (см. рис. 67) достаточно трех лапок: две поддерживают перегонную и приемную колбы, третья — холодильник. Нагревательную баню в этом случае располагают на кольце так, чтобы ее можно было легко опустить.

Некоторые широко используемые установки многократного применения, например батареи колонок для сушки газов, приборы для определения температуры плавления и т. п., целесообразно либо монтировать на отдельных штативах, чтобы их можно было не разбирая отставлять в сторону, когда они не нужны, либо неподвижно закреплять в наиболее удобном месте.

Для многих целей, особенно при недостатке места, что обычно ощущается, например, в вытяжном шкафу, очень удобны штативы-кронштейны, шарнирно закрепленные на стене (рис. 14).

Сложные установки, которые невозможно закрепить на одном штативе, рекомендуется монтировать на передвижных или стационарных рамах. На рис. 15 изображена сварная передвижная настольная рама, изготовленная из двух штативов с массивными

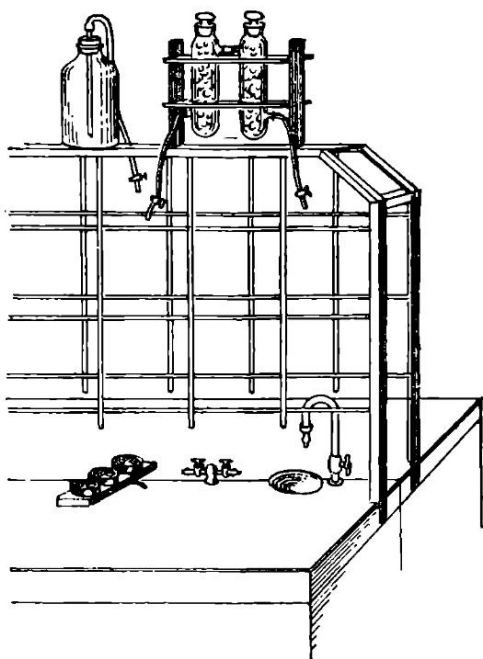


Рис. 16. Стационарная монтажная рама на рабочем столе.

платформами и стальных стержней того же сечения. Если имеются стержни достаточной длины, любая рама при необходимости может быть легко собрана с помощью муфт. Иногда удобнее использовать не настольные, а большие, в рост человека, монтажные рамы, устанавливаемые на полу. Монтирование установок на рамах предпочтительнее, чем на двух-трех несвязанных штативах, так как в последнем случае система получается более шаткой и ее невозможно передвинуть в собранном виде.

В некоторых лабораториях с успехом используются стационарные монтажные стенды. Они могут быть закреплены как на столе (рис. 16), так и на стене при помощи вделанных в нее стальных стержней. Такие стенды удобнее тем, что поверхность стола остается свободной и ее проще содержать в чистоте.

РАБОТА ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Для проведения многих операций в лабораторной практике — фильтрования, перегонки, сушки и др. — требуется применение разрежения.

Для большинства целей пригоден вакуум, создаваемый водоструйными насосами (рис. 17). Их действие основано на захватывании воздуха струей воды, с большой скоростью вытекающей из сопла. Водоструйные насосы очень чувствительны к изменению напора воды. Если насос работает на замкнутую систему, любое уменьшение напора вызывает «захлебывание» насоса, в результате чего вода начинает поступать через боковой отросток в эвакуируемый прибор. По этой причине никогда не следует напрямую соединять насос и прибор, в котором создают разрежение. Обычно рядом с насосом устанавливают предохранительный сосуд — склянку Вульфа или Тищенко вместимостью не менее 1 л (см. рис. 55). Для прикрепления насоса к водопроводному крану используют отрезок вакуумного или толстостенного резиноканевого шланга с широким отверстием. Шланг закрепляют с помощью толстой медной или мягкой стальной проволоки.

Если сопло насоса хорошо центрировано, то при достаточном напоре воды в водопроводной сети вакуум, создаваемый насосом, зависит только от давления насыщенного пара воды, которое снижается с понижением ее температуры. Поэтому зимой

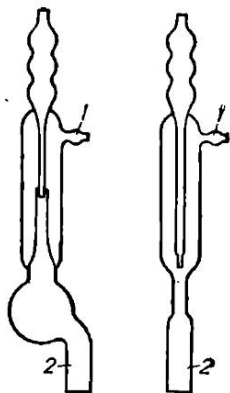


Рис. 17. Водоструйные насосы:

1 — патрубок для присоединения к ловушке;
2 — патрубок для спуска воды в раковину.

с помощью водоструйных насосов в замкнутой системе можно получить остаточное давление 0,8—1,3 кПа (6—10 мм рт. ст.), тогда как летом — не менее 2,0—2,6 кПа (15—20 мм рт. ст.).

В конце работы с водоструйным насосом нужно сперва впустить воздух в систему, открыв кран на предохранительном сосуде (см. рис. 55), и только после этого выключить воду.

При необходимости создания более глубокого вакуума используют масляные насосы. Хорошие ротационные масляные вакуум-насосы, заправленные свежим высококачественным маслом, не содержащим летучих примесей, могут давать остаточное давление около 1—0,1 Па (0,01—0,001 мм рт. ст.). Чаще всего, однако, масляные насосы применяют для создания остаточного давления порядка 70—400 Па (0,5—3 мм рт. ст.).

По сравнению с водоструйными насосами масляные обладают во много раз большей производительностью, что существенно при проведении многих работ. Водоструйные же насосы, в отличие от масляных, исключительно просты в обращении, дешевы и практически не требуют ухода. Поэтому следует избегать использования масляного насоса в тех случаях, когда можно обойтись водоструйным. Так, например, откачивание вакуум-эксикаторов при сушке веществ от воды и легкокипящих растворителей необходимо проводить с помощью водоструйного насоса. И лишь когда вещество практически высохнет, для удаления последних следов растворителя можно применить более глубокое разрежение.

Масляные насосы необходимо оберегать от летучих кислот, которые быстро приводят к коррозии металлических частей и выходу насоса из строя, а также от паров воды и органических растворителей, загрязняющих масло.

Необходимым условием хорошей работы масляного насоса является правильная сборка поглощающей системы, устанавливаемой между насосом и вакуумируемым прибором. Она должна, во-первых, обеспечивать надежную защиту насоса от любых паров, легко конденсирующихся газов и агрес-

Рис. 18. Охлаждаемая ловушка для сушки газов:

1—охлаждающая смесь; 2—полиэтиленовая крышка; 3—колбочка для приема конденсата.



сивных веществ, а во-вторых, обладать по возможности минимальным сопротивлением движению газа.

Улавливание паров летучих веществ можно производить с помощью адсорбентов или химических поглотителей. Достаточно полное поглощение обеспечивает лишь батарея из нескольких (обычно четырех-пяти) колонок с различными твердыми поглотителями. Однако такой способ защиты насоса не лишен серьезных недостатков: поглотители приходится довольно часто менять или регенерировать, батарея колонок оказывает очень большое сопротивление току газа, что резко снижает производительность насоса.

Гораздо практичнее применение охлаждаемых ловушек. В качестве хладагента используют смесь твердого диоксида углерода с органическими растворителями, например ацетоном, реже — жидкий азот. В крайнем случае можно пользоваться, например, смесью хлорида кальция со снегом (см. стр. 95), но это менее удобно.

Из множества различных конструкций охлаждаемых ловушек особенно следует рекомендовать изображенную на рис. 18. Ее вместимость от 0,5 до 1 л, расстояние между стенками — 2—3 см. Наличие крана не обязательно, но дает возможность опорожнять приемную колбочку от конденсата, не прерывая работы.

На выходе из ловушки, заполненной охлаждающей смесью на основе диоксида углерода, газ может содержать пары некоторых агрессивных веществ, например хлористый водород (в присутствии влаги последний улавливается полностью). Поэтому после охлаждаемой ловушки рекомендуется устанавливать одну колонку с крупными гранулами щелочи. При желании можно установить также дополнительную колонку с большими кусками прокаленного в вакууме активного угля. Необходимость замены твердых

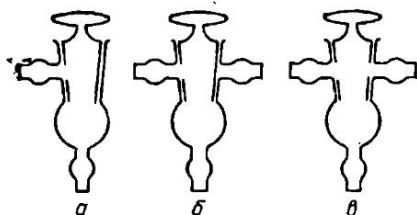


Рис. 19. Вакуумные краны: а—двухходовой; б, в—трехходовые.

поглотителей в данном случае возникает весьма редко.

Взаимное расположение насоса, по-

глотительной системы и вакуумной установки должно по возможности обеспечивать минимальную протяженность вакуумной линии. При сборке следует стремиться также к уменьшению числа перегибов и узких мест. Необходимо помнить, что увеличение сопротивления системы тем сильнее снижает производительность насоса, чем при более глубоком вакууме он работает. При необходимости создания остаточного давления менее 133 Па (1 мм рт. ст.) следует использовать вакуумные шланги с диаметром отверстия не менее 10 мм и специальные вакуумные краны с широкими каналами (рис. 19).

Полые пробки в кранах в большинстве случаев следует предпочесть массивным пробкам. Число кранов в системе также следует свести к минимуму, так как они могут быть источниками неплотностей.

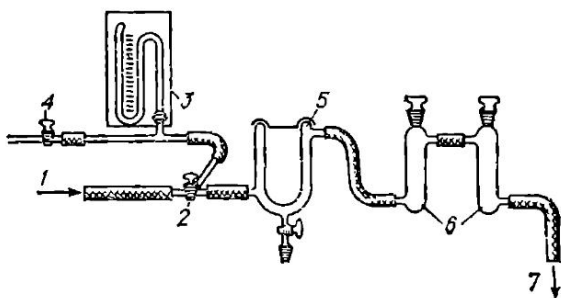


Рис. 20. Схема сборки вакуумной системы:

1—вход газа из откачиваемого прибора (эксикатор, прибор для перегонки и т. п.); 2—трехходовой кран; 3—ртутный манометр; 4—кран для впуска воздуха; 5—охлаждаемая ловушка для сушки газа; 6—поглотительные колонки с осушителем; 7—выход газа к масляному насосу.

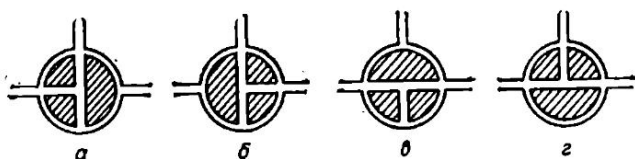


Рис. 21. Рабочие положения трехходового крана в системе, показанной на рис. 20.

На рис. 20 изображена схема одного из возможных вариантов сборки вакуумной системы, содержащей в основной линии один трехходовой кран. Кран имеет четыре рабочих положения, что позволяет в процессе работы соединять манометр с вакуумным прибором при отключенном насосе (для проверки герметичности прибора) (рис. 21, а); соединять манометр с насосом при отключенном приборе (для измерения максимального разрежения, даваемого насосом) (рис. 21, б); соединять прибор с насосом при отключенном манометре (если нет необходимости в измерении вакуума) (рис. 21, в); соединять вместе прибор, насос и манометр (основное рабочее положение) (рис. 21, г). Иногда вместо трехходового крана устанавливают стеклянный тройник, а отключение частей вакуумной линии осуществляют с помощью зажимов, из которых наиболее удобны хирургические (рис. 22). На линии манометра имеется кран для впуска воздуха. Следует твердо придерживаться правила: в конце работы вначале впускают воздух в систему и лишь затем отключают насос. **Поступать наоборот нельзя: выключение насоса без предварительного впуска воздуха может в случае неисправности обратного клапана вызвать переброс масла в систему.** Непосредственно у насоса рекомендуется устанавливать предохранительный стеклянный шар вместимостью 1—1,5 л, задерживающий масло при случайном перебросе.

Кран для впуска воздуха иногда полезно соединить с капилляром (рис. 23). Такое приспособление позволяет регулировать степень разрежения в приборе во время работы путем регулирования подсоса воздуха.

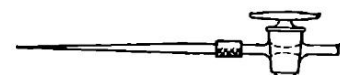


Рис. 22. Корнцанг (хирургический зажим).

Рис. 23. Кран с капилляром для регулирования давления в вакуумной линии.

Работа с вакуумными системами требует строгого соблюдения следующих мер предосторожности (правила работы при вакуум-перегонке см. стр. 149).

1. Любые работы с использованием вакуума следует обязательно проводить в **защитных очках или маске**. Установки для вакуум-перегонки необходимо экранировать проволоочной сеткой или органическим стеклом. Вакуум-эксикаторы и колбы Бунзена перед работой помещают в специальные матерчатые чехлы или оборачивают полотенцем.

2. Все стеклянные детали, применяемые для сборки системы, должны быть предварительно проверены на отсутствие трещин, пузырей и других видимых дефектов. Шлифы и краны необходимо тщательно очистить и смазать тонким слоем вакуумной смазки.

3. Для сборки вакуумных установок **нельзя использовать плоскодонные колбы и склянки**, кроме специально предназначенных для работы при пониженном давлении (например, колбы Бунзена, см. стр. 105).

4. После сборки установки ее следует испытать на герметичность при максимальном рабочем разрежении. Для этого замкнутую систему вакуумируют, после чего с помощью трехходового крана или зажима перекрывают шланг, ведущий к насосу, и наблюдают за показаниями манометра.

5. Перед окончанием работы необходимо вначале отключить ртутный манометр, затем осторожно впустить воздух в систему при помощи специально предусмотренного крана и только после этого выключить насос.

5

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

ФОРМУЛЫ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

В приводимой ниже таблице приняты следующие обозначения:

M_B — молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$\mathcal{E}$ — эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;

ρ — плотность раствора, г/мл.

Способ выражения концентраций					
название и определение	обозначение и единица измерения	M	N	C	P
Молярная — число молей растворенного вещества на 1 л раствора	M , моль/л	M	$\frac{N\mathcal{E}}{M_B}$	$\frac{C}{M_B}$	$\frac{P \cdot 10\rho}{M_B}$
Эквивалентная (нормальная) — число эквивалентных масс растворенного вещества на 1 л раствора	N , моль/л	$\frac{MM_B}{\mathcal{E}}$	N	$\frac{C}{M_B}$	$\frac{P \cdot 10\rho}{\mathcal{E}}$
Число граммов растворенного вещества на 1 л раствора	C , г/л	MM_B	$N\mathcal{E}$	C	$P \cdot 10\rho$
Процентная* — число граммов растворенного вещества на 100 г раствора	P , % (масс.)	$\frac{MM_B}{10\rho}$	$\frac{N\mathcal{E}}{10\rho}$	$\frac{C}{10\rho}$	P

* Для жидкостей может применяться величина P_V , % (об.) — число миллилитров растворенной жидкости в 100 мл раствора.

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ

Для приготовления определенного количества раствора какого-либо вещества заданной концентрации исходят из следующих данных: а) из количества

чистого вещества и растворителя; б) из количества раствора данного вещества с более высокой концентрацией, чем заданная, и количества чистого растворителя или в) из количества двух растворов того же вещества, один из которых имеет концентрацию больше нужной, а другой — меньше.

Растворение вещества в воде

Пусть требуется приготовить A граммов раствора концентрации P [в % (масс.)]. Тогда:

$$x = \frac{PA}{100} \quad (1)$$

$$b = A - x \quad (2)$$

где x — необходимая масса растворяемого вещества, г; b — необходимая масса воды, г.

Если нужно приготовить определенный объем V раствора (в мл) концентрации P , находят по таблицам плотность ρ (в г/см³) раствора данного вещества требуемой концентрации. Поскольку $A = V\rho$, формула (1) будет иметь вид:

$$x = \frac{PV\rho}{100} \quad (3)$$

В тех случаях, когда растворяемое вещество представляет собой кристаллогидрат, т. е. содержит кристаллизационную воду, для расчета необходимого его количества используют формулу:

$$x = \frac{PAM_1}{100M_2} \quad (4)$$

$$b = A - x \quad (5)$$

где x — необходимая масса кристаллогидрата, г; M_1 — молярная масса кристаллогидрата; M_2 — молярная масса вещества без кристаллизационной воды; b — необходимая масса воды, г.

Если нужно приготовить раствор объемом V (в мл) заданной нормальности N , вычисляют значение эквивалентной массы $\mathcal{E}$ растворяемого вещества, после чего находят необходимую его навеску (в г) по формуле:

$$x = \frac{NV\mathcal{E}}{1000} \quad (6)$$

При приготовлении раствора заданной молярной концентрации применяют аналогичную формулу:

$$x = \frac{MM_B V}{1000} \quad (7)$$

где M — молярная концентрация раствора; M_B — молярная масса растворяемого вещества; V — заданный объем раствора, мл.

Разбавление раствора водой

Пусть требуется приготовить раствор концентрации P_2 из имеющегося раствора с более высокой концентрацией P_1 . Обозначим массу раствора до разбавления A_1 , а массу раствора после разбавления — A_2 . Тогда массу воды b (в г), необходимую для разбавления, находят по формуле (8) или (9) в зависимости от того, задано ли значение A_1 или A_2 .

$$b = A_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (8)$$

$$b = A_2 \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (9)$$

$$A_2 = A_1 + b \quad (10)$$

В тех случаях, когда известна не масса, а объем раствора, необходимо по таблицам найти плотности растворов данного вещества исходной и конечной концентраций — ρ_1 и ρ_2 соответственно. Тогда, если нужно приготовить раствор объемом V_2 (в мл) концентрации P_2 [в % (масс.)], а концентрация исходного раствора равна P_1 [в % (масс.)], то объем исходного раствора вычисляется по формуле:

$$V_1 = \frac{V_2 \rho_2 P_2}{P_1 \rho_1} \quad (11)$$

Объем воды (в мл) для разбавления: $b = V_2 - V_1$.

Смешивание двух растворов различной концентрации

Пусть требуется приготовить раствор заданной концентрации из двух растворов того же вещества, один из которых имеет концентрацию больше нужной, а другой — меньше. Чтобы определить, в каких пропорциях следует смешивать растворы, пользуются «правилом креста», которое наглядно показано на следующем примере:

	Концентрация исходных растворов, %	Требуемая концентра- ция, %	Следует смешивать
Раствор 1	95	60	(60-40=20) → 20 ч. раствора 1
Раствор 2	40		
			(95-60=35) → 35 ч. раствора 2

Смешиваемые растворы можно измерять в объемных или массовых частях в зависимости от того, в объемных или массовых процентах выражают концентрацию растворов.

«Правило креста» можно применять и в случаях разбавления раствора чистым растворителем. При этом концентрацию вещества в чистом растворителе считают равной нулю:

	Концентрация исходных растворов, %	Требуемая концентра- ция, %	Следует смешивать
Раствор	96	40	(40-0=40) → 40 ч. раствора
Чистый растворитель	0		
			(96-40=56) → 56 ч. чистого растворителя

Для получения более концентрированного раствора растворением в нем дополнительного количества компонента твердое вещество условно считают раствором с концентрацией 100%:

	Концентрация исходных растворов, % (масс.)	Требуемая концентрация, % (масс.)	Следует смешивать
Твердое вещество	100	55	(55-35=20) → 20 масс.ч. твердого вещества
Раствор	35		
			(100-55=45) → 45 масс.ч. раствора

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ

1. При приготовлении растворов следует соблюдать чистоту. Вся необходимая посуда должна быть заранее тщательно вымыта. Готовить растворы следует, используя чистые реактивы и дистиллированную воду.

2. Подлежащие растворению твердые вещества, особенно труднорастворимые, рекомендуется измельчать, так как растворение крупных кристаллов и комков происходит очень медленно.

3. Некоторые вещества, будучи растертыми в тонкий порошок, имеют свойство плавать по поверхности воды, не смачиваясь. Перед растворением такие порошки следует растереть в ступке с небольшим количеством воды до образования однородной кашицы, которую затем смывают водой в стакан и далее растворяют как обычно. Иногда перед растворением смачивают порошок несколькими каплями спирта.

4. Применение для приготовления растворов горячей воды при точных работах не рекомендуется. Хотя нагревание и ускоряет процесс растворения, оно приводит к изменению концентрации за счет испарения и к неточностям в измерении объемов.

5. Если растворение происходит медленно, суспензию необходимо перемешивать с помощью механической мешалки или, лучше, взбалтывать в закрытой склянке или колбе на механическом встряхивателе.

6. Легко растворяющиеся твердые вещества и жидкости перемешивают вручную в закрытом сосуде (если не предвидится выделения газов или паров) путем встряхивания или многократного перевертывания сосуда; можно перемешивать их стеклянной лопаточкой в стакане.

7. При растворении сильных кислот, особенно серной и азотной, следует приливать кислоту в воду, но ни в коем случае не наоборот.

8. Следует помнить, что взвешивание жидких кислот, а также летучих жидкостей можно производить только в герметически закрывающихся сосудах. Чаше же нужные количества жидкостей отмеряют мерными цилиндрами или пипетками. Плотность жидкости при этом либо измеряют с помощью денсиметра (см.

стр. 71), либо находят в справочниках. В последнем случае измерение объема жидкости необходимо производить при той же температуре, для которой указана плотность: разница даже в несколько градусов может привести к заметным ошибкам.

9. Растворение сухих щелочей в воде необходимо производить, добавляя щелочь в воду небольшими порциями и осторожно перемешивая. Если оставить гранулированную или чешуированную щелочь в сосуде с водой на некоторое время без перемешивания, гранулы слипнутся в единый комок, на растворение которого уйдет очень много времени, даже если перемешивание затем возобновить.

10. Концентрированные растворы едких щелочей не рекомендуется хранить; их готовят непосредственно перед употреблением. Если потребность в хранении все же возникает, используют бутылки из полиэтилена или покрывают стеклянные бутылки изнутри слоем парафина, поскольку концентрированные щелочи выщелачивают стекло. Для нанесения защитного слоя готовят 10—15%-ный раствор парафина в бензине и наливают его в бутылку в таком количестве, чтобы хватило для равномерного смачивания всей внутренней поверхности. Затем бутылку продувают воздухом до полного удаления паров бензина.

11. Если необходимо приготовить насыщенный раствор вещества, растворимость которого в воде неизвестна, вещество добавляют небольшими порциями, каждый раз добиваясь полного растворения, до тех пор, пока последняя порция уже не будет растворяться. Следует иметь в виду, что с повышением концентрации раствора скорость растворения падает. Поэтому быть уверенным, что состояние насыщения достигнуто, можно лишь в том случае, если количество твердого вещества не уменьшилось после по крайней мере получасового перемешивания раствора.

Рекомендуется также готовить насыщенный раствор в теплой воде, а затем охладить его до комнатной температуры. Некоторое количество растворенного вещества должно при этом выпасть в осадок. Исключение составляют очень немногие вещества (например, карбонат лития), растворимость которых в воде с повышением температуры уменьшается.

Хранят насыщенные растворы как правило с небольшим избытком нерастворившегося твердого вещества.

12. Подлежащие хранению растворы необходимо сразу после приготовления перелить в плотно закрывающиеся сосуды и снабдить этикетками с указанием названия и формулы растворенного вещества, концентрации раствора и даты его приготовления. Вместимость сосуда для хранения должна быть такой, чтобы раствор заполнял его почти доверху.

6

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Основные области применения органических растворителей — перекристаллизация и экстрагирование веществ, приготовление растворов различных реактивов, промывка продуктов реакции, жидкостная хроматография. Органические растворители служат средой для проведения многих реакций как в органической, так и в неорганической химии.

Очень важно, чтобы применяемые растворители были достаточно чистыми. Ясно, однако, что при проведении различных работ требования к чистоте растворителей могут весьма различаться. Поэтому универсальных методов очистки не существует.

При высоких требованиях к чистоте растворителя как правило нецелесообразно прибегать к очистке технических продуктов, которая очень трудоемка и не всегда достаточно эффективна. В настоящее время вполне доступными являются растворители квалификации ч. д. а. (чистые для анализа) и х. ч. (химически чистые). Но даже эти растворители, которые для большинства целей можно использовать без дополнительной очистки, нередко содержат заметное количество влаги. При необходимости обезвоживания

чистых растворителей пользуются одним из предложенных ниже методов (см. гл. 15).

Органические растворители представляют собой жидкие продукты, относящиеся к различным классам органических соединений — углеводородам, простым и сложным эфирам, спиртам и др. Ниже рассмотрены некоторые из наиболее часто используемых представителей этих классов.

Алифатические углеводороды

Алифатические углеводороды представляют собой бесцветные, легкоподвижные жидкости, широко применяющиеся в качестве химически инертных растворителей и разбавителей, а также для перекристаллизации многих органических веществ. Пентан и легкий петролейный эфир используют для отмывки кристаллов от высококипящих углеводородных растворителей перед сушкой. Некоторые свойства алифатических углеводородов приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Углеводород	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36	0,626	1,358
Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	68,7	0,659	1,375
Гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	98,4	0,684	1,387
Изооктан	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	99,2	0,692	1,392
Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	125,7	0,703	1,397
Петролейный эфир				
легкий	Смесь углеводородов	35—60	0,59—0,62	—
тяжелый	То же	60—80	0,64—0,66	—
Примечание. Здесь и далее d_4^{20} — относительная плотность; n_D^{20} — показатель преломления.				

Все перечисленные алифатические углеводороды относятся к легковоспламеняющимся жидкостям. Особенно опасны в пожарном отношении пентан, петролейный эфир, гексан. Они обладают низкой температурой вспышки и образуют с воздухом взрывоопасные смеси.

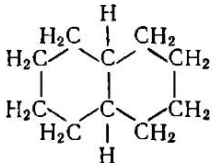
Алифатические углеводороды не смешиваются с водой, при 20 °С они содержат не более 0,01% (масс.) влаги. Если желательно получить совершенно сухой растворитель, его перегоняют над металлическим натрием без доступа воздуха и хранят в герметически закрытой склянке над натриевой проволокой (см. стр. 172).

Пары алифатических углеводородов обладают легким наркотическим действием, в высокой концентрации опасны для здоровья.

Алициклические углеводороды

По свойствам (табл. 2) и применению алициклические углеводороды близки к алифатическим.

ТАБЛИЦА 2

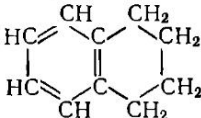
Углеводород	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Циклогексан	C_6H_{12}	81,4	0,779	1,426
Декалин		192	0,886	1,48

Ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды представляют собой бесцветные жидкости с характерным запахом, применяются в качестве растворителей для перекристаллизации, извлечения (экстракции), проведения реакций. Обладают более высокой (по сравнению с алифатическими углеводородами) растворяющей способностью по отношению ко многим классам органических соединений. Некоторые свойства ароматических углеводородов приведены в табл. 3.

Бензол, толуол и ксилол относятся к легковоспламеняющимся, а тетралин — к горючим жидкостям.

ТАБЛИЦА 3

Углеводород	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Бензол	C_6H_6	80 ($t_{\text{пл}} = 5,5 ^\circ\text{C}$)	0,879	1,501
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	110,6	0,867	1,497
Ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	138—144	0,862—0,875	$\approx 1,50$
Тетралин		207,6	0,969	1,546

Бензол является одним из наиболее опасных для здоровья растворителей. Он поступает в организм главным образом при вдыхании паров, но способен проникать и через неповрежденную кожу. Действует как сильный яд. Наиболее ярко выражены изменения кроветворной системы, причем последствия отравлений бензолом проявляются иногда через несколько лет. В СССР запрещена работа с бензолом беременным женщинам и лицам до 18 лет. Предельно допустимая концентрация бензола в воздухе рабочих помещений (ПДК) составляет 5 мг/м^3 и совпадает с порогом восприятия запаха. Таким образом, находиться в помещении, где отчетливо чувствуется запах бензола, опасно.

Толуол и ксилол действуют аналогично бензолу, но, вследствие их меньшей летучести, работа с ними менее опасна. Тетралин не относится к сильным ядам, действует как слабый наркотик.

Ввиду особой токсичности бензола следует, если это возможно, заменять его другими растворителями — гептаном, циклогексаном, толуолом, смесью циклогексана и толуола. При использовании ароматических углеводородов необходимо соблюдать особые меры предосторожности — работать только при хорошей вентиляции, не допускать попадания паров в атмосферу. Для защиты от умеренных концентраций паров применяют фильтрующий противогаз марки А (коричневая коробка).

Ароматические углеводороды не смешиваются с водой, при 20 °С содержат не более 0,06% (масс.) влаги. Сушить их рекомендуется с помощью металлического натрия или азеотропной перегонкой (см. стр. 164): при медленной перегонке с хорошим дефлегматором вода в виде азеотропа уходит в первую фракцию, составляющую 5—10% от объема жидкости. Можно их сушить также любыми достаточно эффективными твердыми осушителями (см. стр. 169).

Хлорпроизводные углеводородов

Хлорпроизводные углеводородов применяются как растворители для извлечения органических соединений, для растворения жиров, для химической чистки одежды, реже — для перекристаллизации. Во многих случаях они обладают более высокой растворяющей способностью по сравнению с углеводородами, однако обычно содержат больше примесей и реакционноспособны, что необходимо учитывать при работе с ними. Некоторые свойства хлорпроизводных углеводородов приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Хлорпроизводное углеводородов	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Метиленхлорид	CH_2Cl_2	40	1,325	1,424
Хлороформ	CHCl_3	61,2	1,489	1,448
Четыреххлористый угле- род	CCl_4	76,8	1,595	1,466
Дихлорэтан	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	83,5	1,256	—

Из перечисленных в табл. 4 хлорсодержащих растворителей дихлорэтан относится к легковоспламеняющимся жидкостям, остальные — негорючи.

Перечисленные растворители тяжелее воды и не смешиваются с ней. Растворимость воды в четыреххлористом углероде при 20 °С — 0,008% (масс.), в хлороформе — 0,065%, в дихлорэтано — 0,14%. Чистый товарный хлороформ всегда содержит до 1% (масс.) этилового спирта для защиты хлороформа от окисления. Для грубой сушки хлорпроизводных

углеводородов можно рекомендовать хлорид кальция, для более полной — фосфорный ангидрид или цеолиты NaA с последующей перегонкой (для сушки хлороформа лучше использовать не хлорид кальция, который способствует образованию следов фосгена, а сульфат магния).

Хлорпроизводные углеводородов нельзя сушить металлическим натрием, так как происходит взрыв, а также сухими щелочами, которые вызывают постепенное разложение растворителей.

Хранить хлорированные углеводороды следует в темных стеклянных склянках без доступа воздуха, так как на свету и при действии кислорода они разлагаются.

Пары галогенпроизводных углеводородов действуют наркотически. Особенно сильными ядами являются четыреххлористый углерод и дихлорэтан, вызывающие при вдыхании их паров поражения печени, почек и других органов. Способны всасываться через кожу. Опасные для здоровья и даже смертельные концентрации паров CCl_4 могут образоваться, если, например, растворитель разольется на поверхности рабочего стола, а также при чистке одежды большим количеством четыреххлористого углерода. Смертельная доза дихлорэтана при приеме внутрь составляет 20—50 мл. ПДК в воздухе рабочей зоны для CCl_4 составляет 20 мг/м³, для дихлорэтана — 10 мг/м³. Индивидуальная защита — фильтрующий противогаз марки А.

Простые эфиры

Диэтиловый эфир (его часто называют просто эфиром) — один из наиболее широко применяющихся в лабораторной практике растворителей. Он отличается хорошей растворяющей способностью и в то же время низкой температурой кипения, поэтому особенно удобен для извлечения — его легко испарить из вытяжек. При работе с эфиром следует учитывать, что он заметно растворим в воде [примерно 7% (масс.) при 20 °C]. Вода в небольшом количестве также растворяется в эфире (при 20 °C немногим более 1%).

Тетрагидрофуран и диоксан по растворяющей способности сходны с диэтиловым эфиром, но обладают более высокими температурами кипения и неограниченно смешиваются с водой. Некоторые свойства простых эфиров приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Эфир	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Диэтиловый эфир	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	35,6	0,714	1,353
Тетрагидрофуран	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} $	65,4	0,887	1,407
Диоксан	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} $	101,2	1,034	1,422

Перечисленные вещества относятся к легковоспламеняющимся жидкостям. Особенно опасен в пожарном отношении диэтиловый эфир: он обладает при комнатной температуре очень высокой летучестью, его пары тяжелее воздуха и способны распространяться по поверхности рабочего стола, образуя с воздухом взрывоопасные смеси.

Простые эфиры и им подобные вещества при хранении, особенно на свету, способны окисляться кислородом воздуха с образованием чрезвычайно взрывоопасных пероксидов. При перегонке таких растворителей пероксиды концентрируются в перегонной колбе, в результате чего часто происходят взрывы. **Перед работой с эфирами следует обязательно проверять, не присутствуют ли в них пероксиды.** Для этого 2—3 мл эфира встряхивают в пробирке с равным объемом 2%-ного раствора иодида калия и несколькими каплями разбавленной серной или соляной кислоты. Бурое окрашивание (выделяется свободный иод) указывает на присутствие пероксидов.

Для очистки от пероксидов эфиры и их аналоги фильтруют через колонку с прокаленным оксидом алюминия; при этом удаляется также большинство

примесей и вода. Фильтрование через колонку можно заменить встряхиванием с несколькими порциями оксида алюминия, общее количество которого должно составлять 10—15% от массы очищаемого растворителя.

Эффективный способ удаления пероксидов заключается в кипячении эфира над небольшим количеством порошкообразного едкого кали или едкого натра с последующей перегонкой. Применяют также встряхивание эфиров на холоду со свежеприготовленным раствором сульфата железа(II) FeSO_4 . После очистки обязательно повторяют проверку на присутствие пероксидов.

Основное количество воды удаляют из эфиров с помощью какого-либо дешевого осушителя, например прокаленного хлорида кальция. При необходимости более тщательной осушки растворители перегоняют над металлическим натрием и хранят над натриевой проволокой.

Диоксан и тетрагидрофуран рекомендуется хранить над гранулированной щелочью, чтобы обезвредить от пероксидов. Эффективными осушителями являются свежепрокаленный оксид алюминия и цеолит NaA.

Диоксан является сильным ядом с наркотическим действием, он избирательно влияет на печень и почки, вызывая в них необратимые изменения. Обладает кумулятивными свойствами, т. е. при регулярном вдыхании даже небольших количеств паров накапливается в организме, что усиливает вредное действие. ПДК в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³.

Тетрагидрофуран сходно действует на организм, однако менее ядовит. ПДК в воздухе рабочей зоны 100 мг/м³.

Пары диэтилового эфира обладают сильным наркотическим действием.

Сложные эфиры

Сложные эфиры представляют собой бесцветные жидкости с приятным фруктовым запахом. Применяются как растворители для экстрагирования, перекристаллизации, хроматографии. Растворяют многие

соединения, нерастворимые в простых эфирах. При экстрагировании этилацетатом из водных растворов необходимо учитывать, что его растворимость в воде при 20 °С составляет примерно 8,5% (масс.); насыщение водного слоя хлоридом натрия снижает его растворимость почти до нуля. Растворимость бутилацетата в воде составляет около 1% (масс.). В табл. 6 приведены свойства этил- и бутилацетата.

ТАБЛИЦА 6

Эфир	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Этилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	77,15	0,90	1,372
Бутилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	126	0,882	1,394

Как этилацетат, так и бутилацетат относятся к легковоспламеняющимся жидкостям. Их пары в высокой концентрации обладают наркотическим действием.

Для удаления основного количества воды эфиры выдерживают последовательно над хлоридом кальция и поташом, а с целью окончательной сушки перегоняют над оксидом фосфора(V). Эффективными осушителями являются также оксид алюминия и цеолит NaA.

Спирты

Спирты — наиболее употребительные растворители в лабораторной практике. Они обладают очень высокой растворяющей способностью по отношению ко многим органическим и неорганическим соединениям. Спирты используются в качестве среды для проведения многих реакций, для приготовления растворов реактивов, индикаторов и т. п., широко применяются при перекристаллизации. Все перечисленные спирты неограниченно растворяются в воде. Некоторые свойства спиртов приведены в табл. 7.

Спирты — сильные наркотики, причем этиловый, изопропиловый и пропиловый спирты ядовиты в основном при приеме внутрь. Метанол по своему

ТАБЛИЦА 7

Спирт	Формула	$t_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Метанол (метиловый спирт) *	CH_3OH	64,7	0,783	1,329
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,4	0,789	1,361
Изопропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	82,5	0,785	1,378
Пропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97,8	0,804	1,385

* Метиловый спирт поступает в продажу и значится в каталогах химических реактивов под названием «метанол—яд».

действию на организм является одним из наиболее опасных ядов среди органических растворителей. Попадание в желудок 5—10 мл метанола может вызвать слепоту, а доза 30—50 мл смертельна. Расстройства зрения возникают также при вдыхании паров метанола и при всасывании его через кожу. Метанол обладает резко выраженным кумулятивным эффектом. ПДК метанола в воздухе (5 мг/м^3) ниже порога его восприятия по запаху. В связи с особой опасностью метанола, к работе с ним допускаются только лица, прошедшие специальный инструктаж.

Перечисленные спирты относятся к легковоспламеняющимся жидкостям.

Снизить содержание воды в спиртах до 0,5% (масс.) можно, пропуская их через колонку со свежепрокаленным оксидом алюминия. При дальнейшем хранении над цеолитом КА получается абсолютный спирт (почти совершенно безводный), годный для многих целей. Спирт с содержанием воды менее 0,05% (масс.) можно получить несколькими методами, из которых наиболее удобный заключается в действии металлического магния. Для абсолютирования 1 л спирта (метилового, этилового и др.) в колбу емкостью 2 л, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г магниевой стружки, 0,3—0,5 г кристаллического иода и приливают 50—70 мл предварительно высушенного оксидом алюминия спирта. Смесь нагревают до полного растворения магния, после чего приливают оставшийся спирт и кипятят еще 20—30 мин. Далее обратный холодильник заменяют на нисходящий, к которому на шлифе присоединяют алонж с хлоркальциевой труб-

кой и в качестве приемника — склянку, в которой будет храниться абсолютный спирт. Затем спирт перегоняют. Холодильник, алонж и приемник должны быть предварительно высушены в шкафу при 150—200 °С.

Абсолютные спирты чрезвычайно гигроскопичны, все операции с ними производят без доступа воздуха. Хранят их в запарафинированных склянках.

Кетоны

Ацетон CH_3COCH_3 ($t_{\text{кип}} = 56,2\text{ }^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 0,791$ $n_D^{20} = 1,359$) представляет собой легколетучий растворитель с очень высокой растворяющей способностью, неограниченно смешивающийся с водой. Широко применяется для технических целей — приготовления охлаждающих смесей на основе «сухого льда», ополаскивания посуды перед сушкой, обезжиривания и очистки различных поверхностей и т. п.

В пожарном отношении ацетон чрезвычайно опасен вследствие высокой летучести. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси. При работе с ацетоном нужно соблюдать особые меры предосторожности: не допускать попадания паров в атмосферу, не применять в качестве источника нагревания открытый огонь (газовые горелки, электроплитки).

По действию на организм ацетон относится к сильным наркотикам, поражающим нервную систему. Опасно вдыхание паров в течение длительного времени или в высокой концентрации. ПДК ацетона 200 мг/м³.

Необходимость в специальной осушке ацетона возникает редко. Сушить его можно хлоридом кальция или поташом с последующей перегонкой, однако длительный контакт с этими осушителями приводит к накоплению в ацетоне продуктов его конденсации. Наилучшим осушителем является цеолит КА.

Карбоновые кислоты

Уксусная кислота CH_3COOH ($t_{\text{кип}} = 118,1\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}} = 16,6\text{ }^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1,049$; $n_D^{20} = 1,372$) является очень хорошим растворителем, обладающим

кислыми свойствами. Смешивается с водой неограниченно. Уксусная кислота, содержащая менее 2% (масс.) воды, называется ледяной, так как при охлаждении ниже 16 °С она образует кристаллы, похожие на лед.

Уксусная кислота относится к легковоспламеняющимся жидкостям. Обладает сильным раздражающим действием. Растворы с концентрацией кислоты выше 30% вызывают ожоги кожи.

С целью осушки уксусную кислоту подвергают вымораживанию. Для этого бутылку с кислотой охлаждают льдом, пока кислота почти полностью не замерзнет, затем остаток жидкости сливают, а кристаллам дают медленно оттаивать. По мере появления жидкости ее как можно чаще и полнее сливают до тех пор, пока объем слитой жидкости не достигнет $\frac{1}{4}$ общего количества кислоты. Оставшиеся кристаллы после оттаивания представляют собой безводную кислоту.

Если концентрация воды в уксусной кислоте точно известна, для обезвоживания кислоту кипятят несколько часов с рассчитанным количеством уксусного ангидрида. Можно также прокипятить кислоту с мелко растертым борным ангидридом, после чего перегнать.

Амиды кислот

Представляют собой бесцветные жидкости с очень высокой растворяющей способностью — они растворяют многие высокомолекулярные вещества, в том числе некоторые полимеры. Смешиваются с водой во всех соотношениях. Химически устойчивы, но разлагаются при контакте со щелочами и кислотами. Находят все более широкое применение в органическом синтезе и синтезе высокомолекулярных соединений. Ускоряют протекание многих реакций. Свойства некоторых амидов кислот приведены в табл. 8.

Вдыхание паров амидных растворителей вредно для здоровья, однако вследствие их невысокой летучести опасные концентрации достигаются только при испарении с больших поверхностей или при нагревании. Способны проникать через неповрежденную кожу. Относятся к горючим жидкостям.

ТАБЛИЦА 8

Амид кислоты	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
<i>N,N</i> -Диметилформамид (диметиламид муравьиной кислоты)	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	153	0,950	1,430
<i>N,N</i> -Диметилацетамид (диметиламидуксусной кислоты)	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	165,5	0,913	—

Для сушки амидные растворители подвергают фракционной перегонке, отбрасывая первую фракцию. Чтобы уменьшить потери растворителя и облегчить отделение азеотропа (см. стр. 164), перед перегонкой в перегонную колбу добавляют около 10% бензола. Рекомендуется также применение активированного оксида алюминия и цеолита NaA.

7

ВЗВЕШИВАНИЕ

Взвешивание — сравнительно несложная, но в то же время одна из самых ответственных операций в химической лаборатории.

Все весы, используемые в химических лабораториях, можно условно подразделить на весы для грубого взвешивания, для точного взвешивания, для аналитических работ и для специальных целей. Последние предназначены для определения не массы тел, а других параметров, например влажности, плотности и т. п.

К грубому взвешиванию в лабораторной практике прибегают сравнительно редко, например при расфасовке реактивов в крупную тару, а также при некоторых работах, в которых точность не имеет решающего значения. В таких случаях используют различные марки чашечных весов, обеспечивающих погрешность взвешивания не более 1—2% от измеряемой массы. Удобны также циферблатные весы того же типа, что и используемые в магазинах.

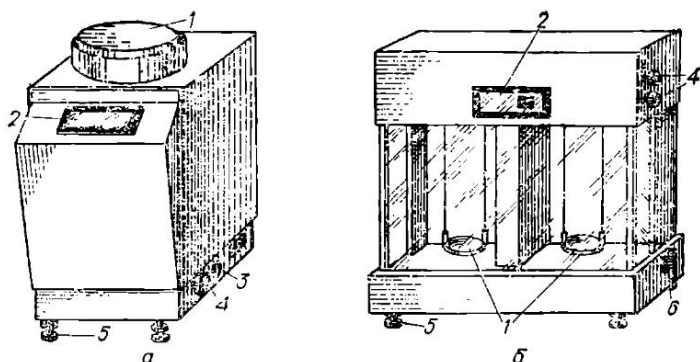


Рис. 24. Лабораторные квадрантные весы с выборкой тары типа ВЛКТ (а) и аналитические равноплечие типа ВЛР-200 г (б);

1—чашка; 2—цифровой указатель и световая шкала массы; 3—ручка установки нуля; 4—ручка устройства накладки гирь; 5—установочные винты; 6—рукоятка арретира.

Основную часть взвешиваний в химических лабораториях (за исключением аналитических лабораторий) выполняют на технических весах. Несмотря на кажущуюся простоту устройства, такие весы являются прибором высокого класса точности, поэтому работа с ними требует предельной аккуратности и осторожности. Грузоподъемность технических весов может составлять от 20 г до 10 кг, а допустимая погрешность — от ± 5 до ± 500 мг.

По конструкции различают весы с равноплечим коромыслом (с двумя чашками) и одноплечие (квадрантные) — с одной чашкой для груза и маятниковым противовесом — квадрантом. Квадрантные весы с полным механическим гиреналожением (типов ВЛТК, ВЛК и ВЛКТ) удобнее в работе по сравнению с равноплечими, поскольку менее подвержены поломкам, не требуют разновеса и обеспечивают высокую скорость взвешивания: массу груза считывают по световой шкале примерно через 10 с после его наложения на чашку весов (рис. 24, а).

Аналитические весы употребляются для особо точных взвешиваний, главным образом в количественном анализе, а также в исследовательских лабораториях при работе с малыми (менее 1 г) количествами веществ (рис. 24, б). Обычные аналитические весы

позволяют взвешивать с точностью до 0,1—0,5 мг, а микроаналитические — до 0,01—0,02 мг.

Для специальных целей применяются еще более точные ультрамикроаналитические весы.

Прежде чем приступить к взвешиванию на весах неизвестной марки, работник должен обязательно ознакомиться с техническим паспортом, в котором содержатся подробные сведения об устройстве и принципе действия, а также о правилах установки и эксплуатации прибора. К работе на аналитических весах начинающий работник может быть допущен только после правильного выполнения им контрольных взвешиваний, проводимых под наблюдением руководителя.

ПРАВИЛА РАБОТЫ С ВЕСАМИ

1. Обязательной операцией, предшествующей каждому взвешиванию, должно являться определение минимальной точности, необходимой для успешного осуществления данной работы. Проведение взвешивания (как, впрочем, и любых других измерений) с неоправданно высокой точностью является такой же грубой ошибкой, как и недостаточная точность работы. Так, например, поскольку для большинства аналитических работ погрешность определения не должна превышать десятых долей процента измеряемой величины, при взятии навески в 100 г можно допустить погрешность в 0,1 г, т. е. взвешивание необходимо производить на технических весах. При уменьшении пробы до 1 г допустимая погрешность составит 1 мг; в этом случае следует воспользоваться обычными аналитическими весами. При проведении работ, не связанных с количественным анализом, за редким исключением вполне достаточна точность до 1% измеряемой величины. **Недопустимо использование аналитических весов для грубых взвешиваний. Категорически запрещается также превышение максимальной грузоподъемности данных весов.**

2. Перед каждым взвешиванием или серией взвешиваний необходимо проверить состояние весов. Правильность установки весов определяется по отвесу или жидкостному уровню. Стрелка ненагруженных

весов должна указывать на нулевое деление шкалы или колебаться около него на равные расстояния в ту и другую сторону. Если это условие не соблюдается, весы следует отрегулировать с помощью поворотных грузиков на коромысле. (На некоторых марках весов предусмотрен специальный механизм регулировки нулевой точки). Чувствительность и правильность весов должна регулярно проверяться работниками службы контрольно-измерительных приборов. Не следует самостоятельно производить ремонт весов кроме устранения незначительных неисправностей. При обнаружении любых дефектов необходимо вызвать мастера-юстировщика.

3. Взвешиваемый предмет всегда помещается на левую чашку весов, а разновес — на правую. Исключение составляют весы с полным механическим гире-наложением, имеющие лишь одну чашку. Не допускается взвешивание каких-либо веществ непосредственно в чашке весов. Гигроскопичные и летучие твердые, а также жидкие вещества обязательно помещают в плотно закрывающиеся сосуды. Инертные вещества разрешается взвешивать в открытых сосудах или на листах гладкой бумаги, однако, чтобы предотвратить возможность случайного просыпания вещества и загрязнения весов, рекомендуется загнуть края листа так, чтобы он приобрел форму кюветы. На постоянно используемые в качестве тары сосуды полезно титановым карандашом нанести их точную массу, неизменность которой следует каждый раз проверять. Иногда тару не взвешивают, а уравнивают с помощью мелких гвоздей или кусочков алюминиевой проволоки. Некоторые марки весов снабжены специальным механизмом для компенсации тары.

4. Все марки технических и аналитических весов снабжены арретиром — специальным приспособлением для приведения коромысла весов в рабочее состояние. Открывать арретир можно только на момент взвешивания. *При открытом арретире категорически запрещаются всякие манипуляции с весами — добавление или убавление взвешиваемого вещества или разновеса, а также любые прикосновения к коромыслу или чашкам весов.* Поворачивать диск арретира

следует осторожным, плавным движением. При подборе разновесок, пока чашки весов не уравновешены, арретир открывают не до отказа, а лишь настолько, чтобы стало ясно, куда отклоняется стрелка.

5. При взвешивании какого-либо предмета разновес подбирают не беспорядочно, а руководствуясь следующей системой. Сначала на глаз грубо оценивают массу предмета и помещают на правую чашку весов гирьку заведомо большей массы. Слегка приоткрыв арретир убеждаются, что гирька действительно перевешивает. В этом случае ее заменяют следующей по порядку гирькой меньшей массы. Так поступают до тех пор, пока гирька не окажется легче взвешиваемого предмета. Тогда к ней добавляют следующую меньшую гирьку. Операцию повторяют, не пропуская ни одной гирьки. Когда предмет будет почти уравновешен, арретир открывают полностью и наблюдают за показанием стрелки.

6. Весы и точный разновес следует всячески оберегать от неблагоприятных внешних воздействий. Не разрешается без особой необходимости переставлять весы с занимаемого ими места. Технические и аналитические весы обычно устанавливают на специальный фундамент, не связанный с полом помещения, на кронштейны, заделанные в капитальную стену, или на амортизирующую подставку. Рядом с весами не следует помещать никаких других приборов. Для аналитических весов по возможности рекомендуется выделять специальную комнату. Весы должны быть надежно защищены от действия прямого солнечного света, а также от потоков теплого или холодного воздуха. Аналитические, а также некоторые марки технических весов снабжены застекленной витриной, предохраняющей их от пыли, движения воздуха, дыхания работающего и т. п. Во время работы следует открывать только боковые дверцы витрины, однако непосредственно в момент взвешивания они должны быть закрыты. При отсутствии витрины ее нетрудно изготовить, например из оргстекла. Внутри витрины полезно поместить твердый осушитель, например силикагель. Не разрешается взвешивать предметы, температура которых отличается от комнатной,— это приводит к искажению результатов.

Разновес к точным весам следует содержать в идеальной чистоте, ни в коем случае не брать гирьки руками — в каждом наборе имеется специальный пинцет с пластмассовыми или костяными наконечниками. Каждая гирька, если ею в данный момент не пользуются, должна находиться в отведенном для нее гнезде в специальном ящичке. Помещать гирьки даже временно непосредственно на рабочий стол или витрину весов запрещается. Нельзя также оставлять разновес на весах после окончания взвешивания.

После каждого взвешивания необходимо убедиться, что чашки весов или пол витрины не загрязнены случайно просыпанным веществом. Если небрежность все же допущена, весы немедленно очищают с помощью специального перышка или мягкой кисточки и протирают чистым куском замши, но ни в коем случае не влажной тряпкой. Чашки весов при очистке обязательно снимают с коромысла, менять их при этом местами не разрешается.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ И ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Определение массы жидкостей, кроме непосредственного взвешивания, с известной погрешностью можно производить объемным методом — с помощью пипеток, бюреток, мерных цилиндров, колб, мензурок и т. п. по формуле:

$$m = V\rho$$

где m — масса жидкости, г; V — ее объем, см³; ρ — плотность жидкости, г/см³.

Плотность жидкостей и растворов находят по справочным таблицам или определяют самостоятельно. В лабораторной практике наибольшее распространение получили два метода определения плотности: 1) определение степени погружения денсиметра в жидкость; 2) взвешивание жидкости в сосуде известного объема.

При определении плотности с помощью денсиметра последний погружают в цилиндр с жидкостью, термостатированной при определенной температуре, обычно при 20 или 15 °С. (рис. 25). Для измерения температуры жидкости используют термометр

чего с помощью капилляра или тонких полосок фильтровальной бумаги отбирают лишнюю воду, доводя ее уровень в шейке пикнометра до метки по нижнему краю мениска. Верхнюю часть шейки пикнометра и шлиф протирают досуха кусочком фильтровальной бумаги, закрывают пикнометр пробкой, тщательно вытирают его снаружи, обсушивают 20—25 мин, после чего взвешивают на аналитических весах. Вычитая из массы пикнометра с водой массу сухого пикнометра, получают массу воды в объеме пикнометра при 20 °С. Частное от деления полученного значения на 0,99823 г (масса 1 мл воды при 20 °С) и есть водная константа пикнометра.

При определении плотности какой-либо жидкости проводят те же операции, что и при определении водной константы. Для вычисления относительной плотности вещества d_4^{20} массу жидкости в объеме данного пикнометра делят на величину его водной константы.

8

ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

Для успешного проведения большинства химических процессов, связанных с тепло- или массообменом, необходимо принудительное перемешивание. Интенсивность перемешивания определяет не только скорость и полноту протекания процесса, но, часто, и возможность его проведения. В особенности это относится к случаям взаимодействия твердых или газообразных тел с жидкостями, а также двух несмешивающихся жидкостей.

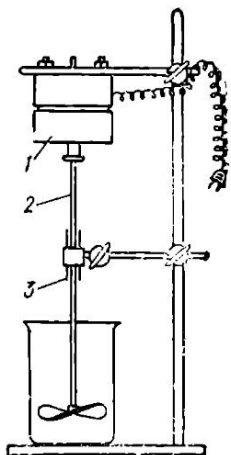
Перемешивание вручную путем взбалтывания (встряхивания) или с помощью стеклянной палочки применимо только к быстро протекающим процессам, например при титровании. В подавляющем большинстве случаев предпочтительнее механическое перемешивание, для чего в лабораторных условиях в настоящее время применяют почти исключительно электромоторы разной мощности. При необхо-

Рис. 26. Мешалка с мотором:

1 — электромотор; 2 — вал мешалки; 3 — отрезок фторопластовой трубки, закрепленный в лапке.

димости скорость вращения регулируют с помощью реостата или ЛАТРа (лабораторного автотрансформатора).

Стержень мешалки соединяют при помощи короткого отрезка резинового шланга с осью электромотора, закрепленного на штативе над реакционным сосудом. Использование гибкого привода позволяет расположить мотор на столе рядом с установкой. Для фиксирования положения мешалки ее стержень пропускают через закрепленную стеклянную трубку или трубку из мягкого металла (рис. 26). Работу мешалки проверяют, постепенно увеличивая скорость вращения мотора и придерживая вал мешалки рукой. Если установка собрана правильно, мешалка работает совершенно бесшумно. Недопустима даже малейшая вибрация вала мешалки.



ТИПЫ МЕШАЛОК

Выбор мешалки ни в коем случае не должен быть произвольным. Оптимальная форма и размеры лопастей определяются необходимой интенсивностью перемешивания, подвижностью массы, размерами и формой сосуда, конкретными условиями проведения процесса и т. д.

Наиболее универсальны мешалки пропеллерного типа с одной или двумя лопастями (рис. 27), выполненные из стекла или устойчивого к действию перемешиваемой среды металла. Они отлично перемешивают почти любые жидкости (за исключением очень вязких сиропов), пригодны как для интенсивного перемешивания, так и в тех случаях, когда необходимо обеспечить спокойную равномерную циркуляцию жидкости, например в жидкостных

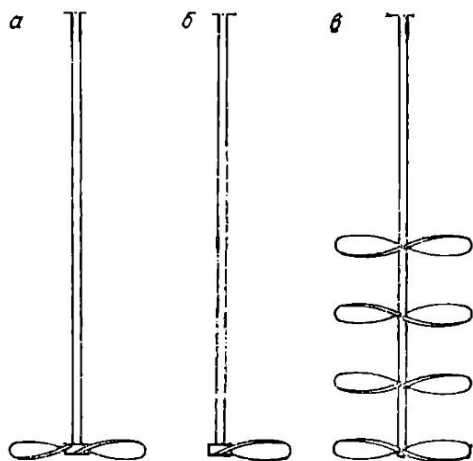


Рис. 27. Пропеллерные мешалки.

термостатах. Установленный у самого дна реакционного сосуда пропеллер, направляющий жидкость снизу вверх, способен поднять даже тяжелый осадок. Размах лопастей должен быть в несколько раз меньше диаметра сосуда. Для обеспечения большей турбулентности рекомендуется устанавливать мешалку не вертикально, а под некоторым углом. Если необходимо ввести мешалку в узкое горло, ее изготавливают со складными лопастями, расходящимися под действием центробежной силы.

Для перемешивания вязких жидкостей и паст мешалки малого диаметра не годятся. Наилучший эффект достигается с помощью якорных и рамных мешалок (рис. 28). Нижняя кромка якоря или рамы обычно соответствует форме дна реакционного сосуда. В стеклянных сосудах трущиеся о стенки и дно части мешалки должны быть обязательно снабжены протектором (покровом), например из резинового шланга или пластмассовых колец. Особенно удобны в лабораторных условиях якорные мешалки со сменными лопастями, вырезанными из листовой пластмассы, например фторопласта или полиэтилена. Шарнирно закрепленные на оси, они могут быть введены даже в колбу с узким горлом. При сборке установки для перемешивания очень вязких

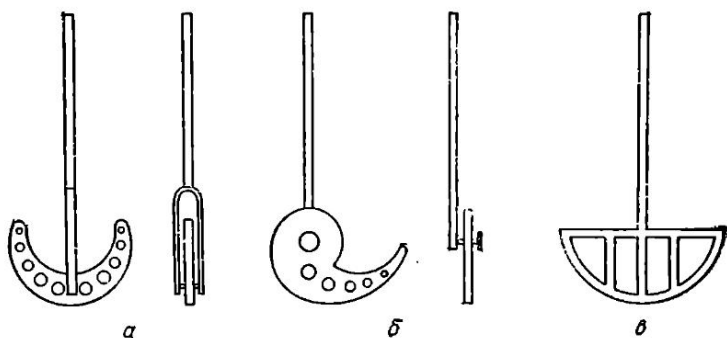


Рис. 28. Якорные (а, б) и рамная (в) мешалки.

жидкостей необходимо использовать мощные электромоторы, устойчиво работающие на малых оборотах. Чтобы предотвратить налипание вязкой массы на работающую мешалку, рекомендуется устанавливать в реакторе неподвижные лопасти, которые можно, например, припаять к направляющей трубке (рис. 29). Впрочем, такое устройство обеспечивает прекрасное перемешивание не только вязких, но и любых других жидкостей. При больших скоростях вращения неподвижная арматура позволяет достигнуть максимальной для лабораторных условий интенсивности перемешивания.

Часто встречающиеся в лабораториях мешалки из изогнутых стеклянных палочек разной формы (рис. 30) стоит использовать только



Рис. 29. При приспособление для перемешивания:

1—реакционный сосуд; 2—якорная мешалка; 3—направляющая трубка; 4—неподвижные лопасти, припаянные к направляющей трубке.

Рис. 30. Различные формы мешалок из стеклянных палочек.



Рис. 31. Магнитная мешалка.

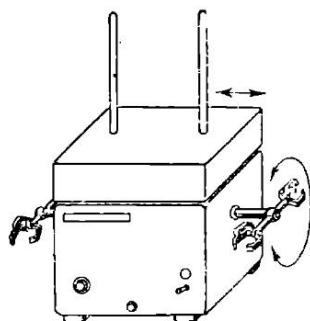


Рис. 32. Лабораторный аппарат для встряхивания.

тогда, когда интенсивность перемешивания не играет особой роли. Их несомненным преимуществом является простота изготовления.

Перемешивание в узких цилиндрических сосудах осуществляют с помощью пропеллерных мешалок, имеющих несколько пар лопастей, расположенных по длине вала (рис. 27, в). Лопастей, направляющие жидкость вверх и вниз, могут чередоваться. В цилиндрических сосудах применяют также мешалки различной формы, совершающие не круговые, а возвратно-поступательные движения. В качестве привода можно применить обычные электромоторы в сочетании с кривошипно-шатунным механизмом. Иногда мешалки вертикального действия приводят в движение с помощью электромагнита.

Если необходимо умеренно перемешивать небольшие объемы подвижных жидкостей в плоскодонных сосудах, бесспорными преимуществами обладают магнитные мешалки (рис. 31). В сосуд с жидкостью помещается небольшой стальной стержень, запаянный в стекло или в полиэтилен. Он приводится в движение с помощью магнита, который вращается в корпусе, выполненном в виде столика для установки реакционного сосуда. Некоторые типы магнитных мешалок предусматривают электрообогрев перемешиваемой жидкости.

Особенно энергичное перемешивание требуется при взаимодействии газов с жидкостями. В большин-

стве случаев достаточно подавать газ по трубке под слой реакционной массы в непосредственной близости от быстро вращающейся пропеллерной мешалки.

Хороший контакт жидкой и твердой фаз достигается с помощью взбалтывания. В лабораториях используются различные приспособления для взбалтывания, сообщающие реакционным сосудам возвратно-поступательные, качательные, а также различные комбинированные движения (рис. 32). Частоту и амплитуду колебаний подбирают в зависимости от объема реакционной массы и формы сосуда таким образом, чтобы жидкость не просто качалась, а перемешивалась по всему объему. В качестве сосудов для взбалтывания подходят любые колбы с удлиненным горлом, особенно грушевидные и конические.

В некоторых случаях, например при гидрировании органических соединений, одновременно со встряхиванием реакционного сосуда необходимо обеспечить подвод к нему газа. Газометр или аппарат Киппа соединяют со встряхиваемым сосудом с помощью тонкого резинового шланга.

Если в процессе встряхивания необходимо осуществить нагрев реакционной массы, используют источники теплового излучения — инфракрасную лампу или обычную электроплитку. Электрообогреватель (см. стр. 84) может быть введен и непосредственно в реакционный сосуд: электрический провод при работе установки не должен сильно перегибаться, а в местах контактов перегибы следует вообще исключить.

Взбалтывание как метод перемешивания можно рекомендовать для любых процессов, если вязкость жидкости не очень велика и процесс протекает в изолированном сосуде без дополнительной арматуры — капельных воронок, обратных холодильников и пр. Взбалтывание часто применяют, например, для ускорения растворения твердых веществ.

ГЕРМЕТИЗАЦИЯ СОСУДОВ С МЕШАЛКАМИ

Часто одновременно с перемешиванием необходимо обеспечить защиту реакционной массы от кислорода или влаги воздуха, не допустить уноса газообраз-

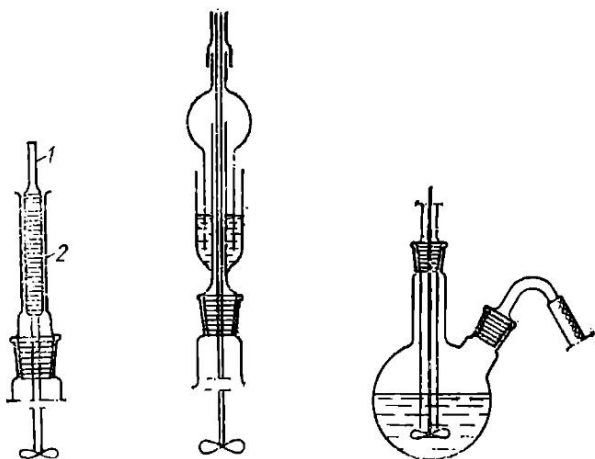


Рис. 33. Затвор с цилиндрическим шлифом для герметизации сосудов с мешалкой:

1—вал мешалки; 2—цилиндрический шлиф.

Рис. 34. Жидкостной затвор.

Рис. 35. Жидкостной затвор, в котором запирающей жидкостью является реакционная среда.

ных продуктов или паров из зоны реакции, а иногда и полностью герметизировать сосуд. Применение взбалтывания, магнитных мешалок, а также вертикальных мешалок, приводимых в действие электромагнитом, позволяет работать с плотно закупоренными или даже запаянными сосудами.

При использовании обычных мешалок отличная герметизация достигается в том случае, если вал мешалки пришлифован к направляющей трубке (рис. 33). Смазанный небольшим количеством вазелина или глицерина цилиндрический шлиф не оказывает при вращении значительного сопротивления, работает равномерно и без шума. При создании в колбе пониженного давления следует надежно прикрепить вал мешалки к оси мотора, чтобы мешалка не проскочила внутрь. Изготовить такого рода затворы можно только в стеклодувной мастерской. Трудоемкость их изготовления вполне окупается за счет удобства

в эксплуатации. Работа упрощается, если в качестве заготовки использовать вышедший из строя медицинский шприц со стеклянным шрифом.

Ртутные затворы не могут быть рекомендованы для широкого применения, поскольку в случае поломки может пролиться ртуть, пары которой отравят лабораторное помещение. Затворы, в которых запирающей жидкостью является силиконовое масло или глицерин (рис. 34), также не лишены серьезных недостатков. Даже при незначительном повышении или понижении давления в колбе затвор перестает действовать, поэтому необходимо, чтобы реакционный сосуд был связан с атмосферой, что не всегда допустимо. Кроме того, масляные затворы не годятся для больших скоростей вращения.

Идею жидкостного затвора можно реализовать в более простом приспособлении, когда запирающей жидкостью является реакционная среда. Для этого направляющую трубку делают такой длины, чтобы ее можно было опустить ниже уровня реакционной массы (рис. 35). В этом случае нужно позаботиться, чтобы при работе мешалки в центре жидкости не образовывалась воронка.

Простейшее сальниковое уплотнение, надежно удерживающее небольшое избыточное давление и вакуум, получается из небольшого отрезка эластичного резинового шланга, плотно охватывающего вал мешалки (рис. 36). Такое уплотнение удовлетворительно работает при любых оборотах мешалки, если по мере увеличения трения в него вводить каплю глицерина или смеси глицерина и вазелина.

Приспособление для перемешивания, обеспечивающее полную герметизацию, можно изготовить из отрезка гибкой полиэтиленовой трубки (рис. 37). Внешний диаметр трубки должен быть приблизительно равен внутреннему диаметру горла колбы, а ее длина — несколько больше высоты колбы. Нижний конец трубки запаивают, а верхний плотно зажимают между нагретыми горлом колбы и стеклянным или металлическим керном соответствующего диаметра. В трубку вводят достаточно толстую медную проволоку, которую затем приводят во вращение с помощью электромотора.



Рис. 36. Сальниковое уплотнение из стрезка резинового шланга.

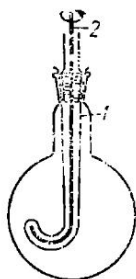


Рис. 37. Приспособление для перемешивания в герметичном сосуде:
1—запаянная с одного конца полиэтиленовая трубка; 2—медная проволока.

Если нет необходимости в полной герметизации реакционного сосуда, но, например, нужно предохранить его содержимое от действия влаги или кислорода воздуха, в одно из горл колбы подают небольшой равномерный ток инертного газа, который в таком случае выходит через зазор между направляющей трубкой и валом мешалки. При отсутствии свободного горла используют двугорлый форштосс (см. рис. 5, ж).

Если по условиям проведения процесса требуется применение обратного холодильника и перемешивание, можно пропускать ось мешалки через обратный холодильник (шариковый или Либиха), который в таком случае одновременно служит и направляющей трубкой.

9

НАГРЕВАНИЕ И ОХЛАЖДЕНИЕ

Достижение благоприятного результата многих химических реакций невозможно без строгого поддержания оптимального температурного

режима — повышение температуры на каждые 10°C вызывает увеличение скорости химических превращений примерно в 2 раза. Такие распространенные операции, как растворение, перегонка, возгонка, упаривание, высушивание, кристаллизация, экстрагирование, определение некоторых физических констант и другие, требуют, как правило, нагревания или охлаждения, а нередко того и другого.

Требования к режимам подвода или отвода тепла весьма разнообразны. Если для успешного проведения одних процессов необходимо быстрое и сильное нагревание, для других нужно медленно и равномерно изменять температуру или поддерживать ее строго постоянной. Разнообразны также объекты, подлежащие нагреванию или охлаждению, — от капилляров, содержащих доли миллиграмма вещества, до реакторов объемом по крайней мере несколько литров. Интервал рабочих температур очень широк. Всем этим и объясняется чрезвычайное разнообразие источников и способов нагревания и охлаждения, с которыми приходится сталкиваться при работе в химических лабораториях.

ИСТОЧНИКИ ТЕПЛА

Электронагревательные приборы

В большинстве современных химических лабораторий электронагревательные приборы используются в качестве основных источников тепла. Их широкое распространение объясняется простотой и удобством регулирования температуры нагрева от комнатной до $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$, а при использовании электропечей — до 1100°C и выше, чистотой в работе, разнообразием выпускаемых электрообогревателей как общего назначения, так и для специальных целей.

Электрические плитки с закрытой спиралью используются для нагревания жидкостных, песчаных и воздушных бань, а также непосредственно различных сосудов — стаканов, колб и т. п. до $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$. Некоторые конструкции электроплиток имеют ступенчатую трехпозиционную регулировку степени нагрева ($200\text{--}400\text{--}800\text{ Вт}$).

В некоторых лабораториях еще сохранились старые конструкции электроплиток с открытой спиралью. По современным правилам техники безопасности пользование такими плитками, как впрочем и любыми другими электронагревательными приборами с открытой спиралью, запрещено.

Электрические водяные и паровые бани применяют для нагревания колб и пробирок до 100°C . Электрические бани, заполненные другими жидкостями (см. стр. 89), позволяют проводить нагревание любых сосудов до более высоких температур в зависимости от термостойкости применяемой жидкости. Жидкостные бани незаменимы в тех случаях, когда необходимо обеспечить равномерный нагрев и исключить возможность местных перегревов, например при перегонке, проведении большинства химических реакций, сушке термически нестойких соединений и т. п.

Для равномерного и медленного нагрева от 100 до 400°C , а также для нагревания небольших сосудов, например пробирок, удобны электрические песчаные бани. Имеются комбинированные электрические бани, которые можно заполнять песком либо жидким теплоносителем. Для круглодонных колб небольшой вместимости (до $0,5$ л), выпускаются специальные колбонагреватели.

Различные марки электрических термостатов применяются в тех случаях, когда в рабочей зоне требуется более или менее длительное поддержание строго постоянной температуры. Термостаты заполняют водой, если необходимо нагревание до температур ниже 100°C , или маслом, преимущественно силиконовым, если рабочая температура лежит в интервале от 100 до $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$. Термостаты обычно снабжены терморегулятором, поддерживающим заданную температуру с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$, и мешалкой, обеспечивающей равномерный нагрев всей массы жидкости. Обогреваемые сосуды помещаются в жидкость термостата. Некоторые марки термостатов снабжены устройствами, позволяющими поддерживать постоянную температуру в приборах вне термостата посредством прокачивания термостатированной жидкости через рубашки приборов.

Для высушивания веществ при температурах до 250°C и для сушки посуды применяются электрические сушильные шкафы с терморегуляторами, позволяющими поддерживать нужную температуру с точностью $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Вакуум-сушильные электрические шкафы используются для сушки веществ под вакуумом при нагревании.

Для получения более высоких температур — до $1000\text{--}1500^{\circ}\text{C}$, например при прокаливании осадков, сплавлении тугоплавких неорганических веществ и т. п. используются тигельные, муфельные, шахтные и трубчатые электрические печи. В тигельных и шахтных электропечах можно прокаливать несколько тиглей, микробомб или других небольших предметов. В муфельные печи помещается одновременно до 20—30 тиглей, поэтому они более удобны при массовой работе. Прокаливание сравнительно больших количеств твердых веществ в муфельных печах проводят в специальных поддонах из жароупорной стали, покрытых асбестом. Муфельные печи используются для регенерации цеолитов, оксида алюминия и других неорганических адсорбентов. Существуют и специальные вакуумные электропечи для регенерации цеолитовых патронов с максимальной температурой нагрева 400°C . Трубчатые печи применяются для прокаливания веществ в токе какого-либо газа.

Особой рекомендации заслуживают выпускаемые промышленностью стеклянные сосуды (колбы, стаканы), на наружную поверхность которых нанесена полупроводниковая пленка диоксида олова. Высокая мощность этих нагревателей (до 2000 Вт), возможность практически мгновенной регулировки степени нагрева посуды при помощи лабораторного автотрансформатора (ЛАТРа), отсутствие громоздких бань и каких-либо специальных нагревателей делают работу с «самонагревающимися» сосудами легкой и приятной. К сожалению, ассортимент таких изделий пока невелик, а их самостоятельное изготовление трудоемко. Некоторые ограничения на их широкое применение накладывает необходимость поддерживать уровень жидкости не ниже границы токопроводящего покрытия.

Довольно просты и удобны в обращении вязаные чехлы различной формы из стеклоткани с вплетенной тонкой нихромовой проволокой. Они сочетают в себе преимущества полупроводниковых покрытий с возможностью обогрева одним чехлом различных сосудов — подгонка по форме сосуда обычно не представляет трудностей.

Широкое распространение получили колбы со встроенным нагревательным элементом, представляющим собой стеклянный эмсеевик со спиралью. Они пригодны для нагревания и кипячения жидкостей и растворов, не содержащих осадка, который мог бы прилипнуть к нагревателю и пригореть.

Погружные электрон нагреватели предпочтительнее других в тех случаях, когда нужно обеспечить быстрое нагревание большого количества жидкости. Эффективный теплоотвод позволяет использовать в таких нагревателях спирали большой мощности. Для нагревания водяных бань можно пользоваться бытовыми электрокипятильниками. В лабораторных мастерских из термостойких стеклянных трубок и нихромовой спирали можно изготовить кипятильники нужной формы и мощности для агрессивных жидкостей и органических растворителей. Погружные нагреватели для масляных бань делают обычно из металлических, например медных трубок. На рис. 38 изображена удачная конструкция масляной бани с электрообогревом, трубкой для подвода охлаждающей воды и штативом.

Нихромовую проволоку или спираль иногда целесообразно наматывать непосредственно на подлежащий обогреву сосуд (преимущественно цилиндрической формы) или часть установки, например отводную трубку для перегонки твердых веществ (см. рис. 71), боковое колено прибора Тиле для определения температуры плавления (см. рис. 90) и т. д. Между спиралью и стеклянной поверхностью должен находиться тонкий слой изоляции, например асбестовая бумага, стеклоткань. При умеренном обогреве, если не возникает значительного перепада температур, можно наматывать проволоку прямо на стекло. Снаружи обмотку надежно изолируют во избежание

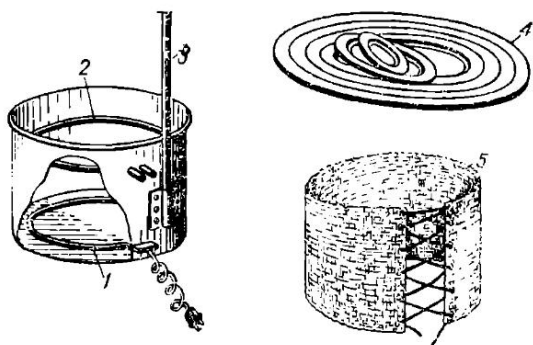


Рис. 38. Масляная баня:

1—медная трубка с нихромовой спиралью; 2—трубка для охлаждающей воды; 3—стальной стержень для крепления обогреваемых сосудов; 4—крышка (набор концентрических колец); 5—асбестовый теплоизоляционный кожух.

потерь тепла. С целью контроля температуры внутри изоляции может быть предусмотрен специальный карман для ввода термометра или термопары.

Разумеется, все работы по намотке спиралей, а также необходимые расчеты, должны проводиться квалифицированными электриками.

Химики давно оценили преимущества инфракрасных излучателей для быстрой сушки твердых веществ и упаривания жидкостей. Между тем, мощный и равномерный тепловой поток, создаваемый такими лампами, выгодно использовать в самых разнообразных процессах, например при перемешивании путем взбалтывания. Инфракрасный излучатель может находиться в стороне от реакционного сосуда, что уменьшает возможность воспламенения случайно пролитого органического растворителя. В то же время необходимо заботиться о том, чтобы на пути теплового потока не было горючих материалов (бумаги, ткани, горючих пластиков), поскольку температура в зоне облучения может достигать 400°C .

Другие источники тепла

Несмотря на широкое распространение электронагревательных приборов, в химических лабораториях невозможно полностью отказаться от газовых

горелок. При их использовании трудно регулировать температуру обогрева, продукты сгорания газа загрязняют воздух в лабораторном помещении. Кроме того, газовые горелки гораздо более опасны в пожарном отношении по сравнению с электронагревательными приборами. К достоинствам же газовых горелок следует отнести возможность быстрого достижения очень высоких температур — до $1500-1700^{\circ}\text{C}$, а с принудительным поддувом воздуха — и выше, простоту обращения с горелками. Без применения газовых горелок невозможны стеклодувные работы.

Природный газ, используемый в газовой сети, состоит в основном из метана. Для его полного сгорания необходимо смешивать газ с воздухом (кислородом) в определенной пропорции. Все конструкции лабораторных газовых горелок обеспечивают самопроизвольное всасывание в струю газа необходимого количества воздуха. На рис. 39 изображена схема газовой горелки, наиболее широко используемой конструкции. Газ из сети поступает по резиновому шлангу через трубку 1 в нижнюю часть горелки, где он смешивается с воздухом и сгорает на выходе из верхнего отверстия горелки 2. Подсос воздуха регулируется с помощью вращающегося диска 3; чем ближе диск

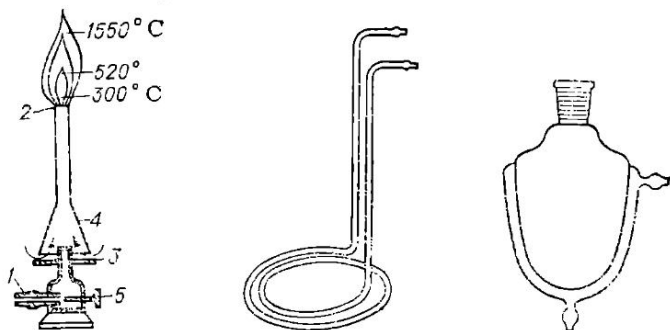


Рис. 39. Газовая горелка;

1—трубка для подачи газа; 2—верхнее отверстие; 3—вращающийся диск для регулирования подсоса воздуха; 4—коническая часть горелки; 5—винт для тонкой регулировки газа.

рис. 40. Погружной нагреватель из стеклянной трубки.

Рис. 41. Колба с рубашкой.

находится к конической части горелки 4, тем меньше подача воздуха. Для нормальной работы горелки зазор между конической частью и диском должен быть 2—3 мм. Винт 5 служит для тонкой регулировки подачи газа; более грубо подача газа регулируется краном на лабораторном столе. Чтобы зажечь горелку, к отверстию 2 подносят зажженную спичку и затем немного открывают кран на лабораторном столе.

Если горелка горит светящимся желтым пламенем, следует увеличить подачу воздуха, осторожно поворачивая диск 3 против часовой стрелки до тех пор, пока пламя не станет голубым. Использовать для работы светящееся пламя нельзя — оно выделяет много копоти и, что гораздо опаснее, угарный газ. Если газ содержит избыток воздуха, при зажигании горелки пламя иногда «проскакивает» и газ горит не на выходе из горелки, а внутри нее. Пламя при этом издает характерный свист. В таком случае следует немедленно перекрыть газ, дать горелке охладиться, после чего немного повернуть диск 3 по часовой стрелке и опять зажечь горелку.

При отсутствии в лаборатории централизованной газовой сети можно пользоваться баллонами со сжиженным газом, регулярную перезарядку которых трудно организовать.

В некоторых лабораториях успешно функционируют карбюраторные установки на бензине или другом жидком топливе. Однако для их эксплуатации необходимо выделять специальное помещение. Простейший карбюратор представляет собой металлический сосуд, в котором воздух, пробулькивая через слой бензина, насыщается его парами. В горелке происходит разбавление горючей смеси чистым воздухом, что обеспечивает получение горячего не коптящего пламени.

Многие лаборатории имеют возможность использовать водяной пар из централизованной паровой линии. Нагревание водяным паром имеет ряд преимуществ перед нагреванием при помощи газа или электричества. Пар имеет постоянную температуру, что исключает опасность перегрева, безопасен в пожарном отношении, не загрязняет воздух рабочего

помещения. Нагревание водяным паром особенно рекомендуется при работе с ЛВЖ.

В химических лабораториях обычно применяют насыщенный водяной пар при атмосферном давлении (100°C) и перегретый пар (см. стр. 140). Общеизвестно использование паровых бань, а также водяных бань, обогреваемых паром. На рис. 40 изображен погружной нагреватель, изготовленный из стеклянной или металлической (медной, алюминиевой, железной) трубки, в которую подается пар. С его помощью можно осуществить непосредственный мягкий нагрев различных жидкостей даже в нетермостойкой посуде. Очень удобны колбы (рис. 41), воронки (см. рис. 53) и другие сосуды с рубашками. В отличие от охлаждающей воды пар обычно подается в рубашку через верхний патрубок. Использование острого пара, то есть пара, подаваемого прямо под слой жидкости, позволяет очень быстро нагревать небольшие количества воды.

В качестве вспомогательных источников тепла в лабораториях широко используются спиртовки. Они удобны для кратковременного нагрева небольших предметов, например при проведении опытов в пробирках, для запаивания капилляров и т. п.

СПОСОБЫ ПЕРЕДАЧИ ТЕПЛА

Непосредственный контакт источника тепла с обогреваемым сосудом допустим далеко не всегда. Так, например, использование электроплиток, а особенно открытого пламени, неизбежно приводит к неравномерности обогрева. Некоторые трудности возникают при необходимости поддержания и измерения температуры нагрева.

Для обеспечения равномерной передачи тепла используют различные теплопроводники и теплоносители.

При необходимости нагревания до 100°C наиболее подходящим теплоносителем является вода. Она используется как в водяных банях, так и в жидкостных термостатах. Если лаборатория снабжается горячей водой, воду целесообразно подавать непосредственно в рубашки обогреваемых сосудов — колб,

воронок для горячего фильтрования и т. п. Применение воды в качестве теплоносителя следует избегать лишь в тех случаях, когда в стеклянном реакционном сосуде находятся вещества, взрывающиеся от соприкосновения с водой, например металлический калий или натрий.

Для нагревания до более высоких температур применяют самые разнообразные высококипящие жидкости, например глицерин, парафин, вазелиновое масло, силиконовое масло, различные марки цилиндрических и компрессорных масел и др. Используя указанные теплоносители в открытых банях, не следует поднимать температуру выше некоторой предельной, при которой наблюдается интенсивное испарение жидкости или образование дыма. Для глицерина предельная температура составляет около 180—200 °С, для некоторых цилиндрических масел — до 250 °С. Применение бань закрытого типа, например с набором концентрических налегающих одно на другое колец, позволяет повысить максимальную температуру нагрева на 30—50 °С. Нагревание до высоких температур следует производить очень осторожно, лучше всего с помощью погружных электронагревателей и ни в коем случае не открытым пламенем. Работа должна вестись под тягой. Обязательной мерой предосторожности является наличие некоторого запаса холодного теплоносителя. При воспламенении нагретой масляной бани достаточно разбавить ее содержимое холодным маслом. Не допускается нагревание жидкостных бань без контроля температуры. Шарик термометра должен находиться примерно посередине между дном бани и поверхностью жидкости, но ни в коем случае не касаться стенок бани. Термометр удобно подвешивать с помощью гибкой проволоки.

В настоящее время наиболее распространены в качестве жидкостей для бань силиконовые масла. Они химически инертны, некоторые их марки выдерживают нагревание до 350 °С. В отличие от компрессорных и цилиндрических масел силиконовые жидкости прозрачны и почти не темнеют, что позволяет визуально наблюдать за содержимым нагреваемого

реактора при использовании под баню стеклянной посуды.

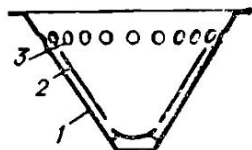
Преимуществами бань с легкоплавкими сплавами, например сплавом висмута, свинца, кадмия и олова с температурой плавления около 70°C (сплавом Вуда), является высокая теплопроводность, негорючесть, чистота в работе, возможность достижения высоких температур. **С металлическими банями необходимо работать в очках и холщовых рукавицах.** Для предотвращения окисления жидких сплавов при температурах выше 300°C на поверхность металла иногда насыпают слой слегка измельченного угля. При застывании сплава находящиеся в бане колбы и термометры могут быть раздавлены, поэтому их следует вынимать сразу по окончании работы. Чтобы металл не налипал на стенки колбы, последнюю полезно перед началом работы закоптить в пламени горелки. Вследствие высокой плотности сплавов металлические бани объемом более 1 л неудобны в работе, что несколько ограничивает их применение.

Песок в качестве теплопроводника широко используется в песчаных банях. Песок сравнительно плохо проводит тепло, поэтому такие бани обладают большой инерционностью и применимы в тех случаях, когда небольшой местный перегрев не сказывается на результате работы, например при прокаливании веществ, кипячении жидкостей, а также если процессы проходят при интенсивном перемешивании. Температуру бани следует контролировать с помощью термометра, шарик которого погружают в песок в непосредственной близости от нагреваемого предмета.

Поддержание определенной температуры нагрева также затруднительно при использовании воздушных бань различных конструкций, обогреваемых пламенем или, что предпочтительнее, электричеством. Простейшую воздушную баню можно устроить, закрепив реакционный сосуд на некотором расстоянии над электроплиткой и оградив нижнюю его часть цилиндрическим экраном из асбеста или другого изоляционного материала. Для этой цели удобна шторка из куска асбестовой ткани, закрепляемая непо-

Рис. 42. Воронка Бабо:

1 — жестяной конус; 2 — асбестовые полоски; 3 — отверстие.



средственно на колбе с помощью продернутой по краю гибкой проволоки. Класть, как это иногда делают, листы асбеста на плитку не следует: отсутствие необходимого теплоотвода сокращает срок службы плитки. Регулировать степень нагрева можно слегка поднимая или опуская сосуд, а также изменяя с помощью ЛАТРа напряжение, подаваемое на плитку.

При использовании газовых горелок в качестве воздушных бань применяют воронки Бабо (рис. 42). Они представляют собой конусы из жести различного размера, на внутренней стенке которых укреплено несколько полосок асбеста. Обогреваемая колба помещается в воронку подходящего размера, закрепленную на треноге или кольце. Воронка снизу обогревается пламенем горелки. Круглая жестяная пластинка, расположенная в нижней части конуса, защищает колбу от непосредственного соприкосновения с пламенем.

Горячий воздух или инертный газ могут служить отличными теплоносителями, если нужно нагревать твердые вещества, например в процессе сушки (см. стр. 163).

Для некоторых специальных целей, когда необходимо строго поддерживать постоянную температуру, обогрев ведут парами кипящих органических растворителей. В качестве примера можно привести «пистолетную» сушилку (см. рис. 84). Выбор органических растворителей достаточно широк и обеспечивает получение любой температуры в интервале 40—320 °С.

УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ

Охлаждение паров жидкостей с целью их конденсации бывает необходимо при перегонке и отгонке растворителей, при проведении реакций в кипящих растворителях и т. п. и осуществляется с помощью

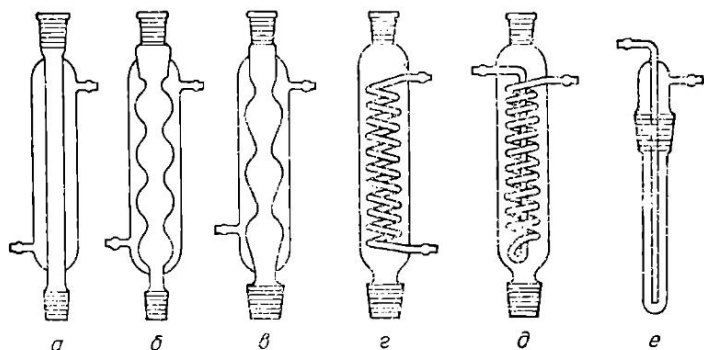


Рис. 43. Холодильники с водяным охлаждением:

а — холодильник Либиха с прямой внутренней трубкой; *б, в* — шариковые холодильники; *г, д* — холодильники со змеевиковым охлаждением; *е* — пальцеобразный холодильник.

разнообразных холодильников с водяным охлаждением. Некоторые из них изображены на рис. 43. Водяные холодильники имеют полости (рубашки), в которые подается проточная вода. Поступающие в холодильник пары, соприкасаясь с холодной поверхностью, охлаждаются и конденсируются.

Если охлаждаемые пары поступают в холодильник сверху, а конденсат стекает в другой сосуд (приемник), как, например, в приборах для перегонки жидкостей (см. рис. 67), то холодильник называется *нисходящим*. Если пары поступают снизу, а конденсат стекает в ту же колбу, где происходит кипение, холодильник называется *обратным*. В принципе любой из холодильников может использоваться при необходимости и как нисходящий и как обратный. Однако в этом отношении не все конструкции равноценны. Для обратных холодильников обычно требуется более широкое нижнее отверстие; в случае узкого отверстия при интенсивном кипении жидкости часто наблюдается «захлебывание». Если есть опасность внезапного бурного вскипания пенящейся жидкости, что может привести к ее выбросу, предпочтительней холодильник со змеевиковым охлаждением, поскольку он обеспечивает наибольший резервный объем.

При использовании нисходящих холодильников следует позаботиться, чтобы конденсат беспрепятственно стекал в приемный сосуд. Если, например, шариковый холодильник установлен под небольшим углом к горизонту, в шариках скапливается некоторое количество жидкости, что вредит ее фракционированию. Чтобы этого не происходило, холодильник устанавливают вертикально (см. рис. 69) или используют холодильник с шариками конусообразной формы (рис. 43, в).

При любом способе установки холодильника вода должна подаваться снизу и вытекать сверху, т. е. таким образом, чтобы рубашка всегда была заполнена.

При выборе холодильника необходимо учитывать также его производительность — количество паров, которое в нем будет конденсироваться в единицу времени. Производительность холодильника тем выше, чем больше поверхность теплообмена и время контакта паров с холодной поверхностью (т. е. чем ниже скорость движения паров). Производительность возрастает при увеличении разности между температурой конденсации охлаждаемых паров и температурой охлаждающей воды, а также, до известного предела, при увеличении скорости движения воды.

Из сказанного следует, что наименьшей производительностью при равных размерах обладают холодильники Либиха (рис. 43, а). Они используются в основном при конденсации паров высококипящих жидкостей при небольших расходах. Внутренний диаметр трубки для паров должен быть не менее 7—8 мм; конструкции с более узким форштоссом следует признать неудачными — в этом случае приходится применять холодильники слишком большой длины.

Особенно эффективны холодильники со змеевиковым охлаждением (рис. 43, г, д): скорость движения паров в них очень мала, а поверхность охлаждения значительна. При сравнительно небольших размерах они справляются с конденсацией большого количества паров легколетучих растворителей, например эфира. Для увеличения производительности такие холодильники снабжают иногда еще и охлаждающей рубашкой.

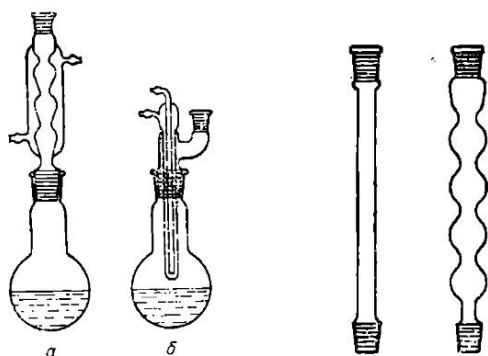


Рис. 44. Установки для кипячения жидкостей, снабженные шариковым (а) и пальцеобразным (б) холодильниками.

Рис. 45. Воздушные холодильники.

Пальцеобразные холодильники (рис. 43, е) привлекательны своей компактностью. На рис. 44 приведены установки для кипячения жидкостей, снабженные шариковым и пальцеобразным холодильниками. Пальцеобразные холодильники погружают иногда в реакционную массу, если внешнего охлаждения оказывается недостаточно, например при проведении процессов с большим экзотермическим эффектом. Широко используются пальцеобразные холодильники также в приборах для возгонки веществ (см. рис. 82).

Для конденсации паров с температурой выше 150°C использовать водяное охлаждение нельзя — из-за резкого перепада температур стекло может лопнуть. В таких случаях применяют воздушный холодильник (рис. 45), представляющий собой стеклянную трубку достаточной длины с двумя шлифами на концах. Можно рекомендовать также холодильники с рубашкой, только для охлаждения служит не вода, а воздух, который пускают через рубашку с помощью водоструйного насоса.

Колбы с жидкостями удобно охлаждать струей воды над обычной химической воронкой (рис. 46). Жидкости, находящиеся в различных сосудах, обычно охлаждают в банях с холодной водой. Для постоянной смены воды бани снабжают переливными устройствами. Можно обойтись и без циркуляции

воды в бане — в этом случае по мере нагревания воды в нее добавляются кусочки льда. При необходимости охлаждения водных растворов и суспензий иногда чистый лед вводят непосредственно в массу, но это допустимо только в тех случаях, когда небольшое разбавление не влияет на конечный результат. Если заранее предусмотреть это обстоятельство, то к реакционной массе добавляют соответственно меньше воды.

Для получения температур ниже 0°C используют различные охлаждающие смеси на основе льда или снега. Смесь 3 масс. ч. льда и 1 масс. ч. поваренной соли при условии предварительного измельчения льда и тщательного перемешивания компонентов дает температуру около -20°C . Температура до -55°C может быть получена при смешивании 3 масс. ч. кристаллического хлорида кальция (но не безводного) с 2 масс. ч. льда. Состав смесей с другими солями и достигаемые при их использовании температуры можно найти в специальных таблицах.

Удобны и смеси кислоты и снега. Так, смесь равных количеств снега и предварительно охлажденной до 0°C концентрированной соляной кислоты дает охлаждение до -37°C . Для получения низких температур применяют твердый диоксид углерода («сухой лед»). Охлаждающую баню заполняют не более чем на $\frac{1}{3}$ объема кусками «сухого льда» и немного осторожно добавляют органический растворитель, например хлороформ или ацетон, так, чтобы «сухой

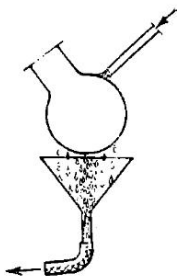


Рис. 46. Охлаждение колбы струей воды.



Рис. 47. Конденсатор, охлаждаемый твердым диоксидом углерода.

лед» оказался полностью под слоем жидкости. Такие бани позволяют вести охлаждение до -77°C . По мере расходования «сухого льда», его необходимо добавлять в баню небольшими кусочками. Такие смеси удобно использовать для снаряжения конденсаторов низкикипящих жидкостей (рис. 47). Холодильники здесь могут быть как нисходящими, так и обратными. Твердый диоксид углерода незаменим в ловушках для осушки и очистки газов (см. рис. 18), установленных, например, перед масляными насосами.

«Сухой лед» в кусках хранят в тканевом мешке, помещенном в большой сосуд Дьюара. Иногда для этой цели пользуются специальными ящиками с пенопластовыми стенками толщиной не менее 10 см. «Снег» из диоксида углерода легко получить, быстро выпуская газ из баллона в парусиновый или брезентовый мешок, прочно привязанный к выпускному патрубку. Вентиль перевернутого вниз горлом баллона следует открывать по возможности полностью. Во избежание закупоривания пор ткани образующимися кристаллами по мешку рекомендуется сильно ударять. «Сухой снег» не подлежит хранению, его получают по мере необходимости и немедленно используют.

Для некоторых работ в химических лабораториях требуется более глубокое охлаждение, которое достигается при помощи жидкого азота. Однако обращение с ним требует особых мер предосторожности, описанных в специальных руководствах.

При охлаждении справедлив тот же принцип, что и при нагревании: для равномерного изменения температуры реакционной массы следует перемешивать ее тем интенсивнее, чем больше перепад температур между внутренней и внешней стенками сосуда. Однако резкого охлаждения в любом случае необходимо избегать. Горячий сосуд сперва охлаждают на воздухе, потом водопроводной водой и лишь затем охлаждающими смесями. Чтобы предотвратить непроизводительный расход охлаждающей смеси, бани следует тщательно изолировать при помощи войлочных чехлов, ваты, пробковых стружек и т. д.

10

ФИЛЬТРОВАНИЕ

Фильтрацией называется процесс отделения мелких частиц твердого вещества от жидкости (или газа) посредством пропускания взвеси через пористые материалы — фильтры.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ФИЛЬТРОВАНИЯ

Размеры пор фильтра. Фильтр может полностью задержать осадок лишь в том случае, если размеры его пор меньше самых мелких частиц осадка. При несоблюдении этого условия проходящая сквозь фильтр жидкость, называемая фильтратом, оказывается мутной. В то же время фильтрующий материал не должен быть слишком мелкопористым: чем он плотнее, т. е. чем меньше размеры его пор, тем большее сопротивление оказывает он току жидкости, а значит тем меньше скорость фильтрации.

Площадь фильтрующей поверхности. Скорость фильтрации обратно пропорциональна площади фильтрующей поверхности. Однако увеличение размеров фильтра с целью экономии времени возможно лишь в определенных пределах: с большого фильтра осадок не удастся собрать полностью, часть его неизбежно теряется.

Вязкость фильтруемой жидкости. Скорость фильтрации резко снижается с увеличением вязкости фильтруемой жидкости. Если большая вязкость обусловлена высокой концентрацией растворенного вещества, целесообразно перед фильтрацией разбавить раствор чистым растворителем, разумеется, если это не повредит дальнейшей работе. Вязкие жидкости рекомендуется фильтровать по возможности в горячем виде: повышение температуры на каждые 10°C увеличивает скорость фильтрации в 1,5—2 раза.

Разность давлений. Основной движущей силой процесса фильтрации является разность давлений по обеим сторонам фильтра. В простейшем случае она создается гидростатическим давлением самой

разделяемой суспензии. Для интенсификации процесса в лабораторной практике чаще всего проводят фильтрование с применением вакуума.

Характер осадка. Большое влияние на скорость фильтрования оказывает характер осадка. Аморфные и мелкокристаллические осадки, как правило, фильтруются с трудом, поскольку, во-первых, требуют применения мелкопористых фильтрующих материалов, а во-вторых, склонны образовывать на фильтре плотный слой, создающий значительное дополнительное сопротивление току жидкости. Наблюдающееся иногда резкое замедление скорости фильтрования может быть вызвано также закупориванием пор фильтра смолистыми продуктами.

Ниже описаны некоторые приемы работы с труднофильтруемыми суспензиями, однако опыт показывает, что гораздо проще заранее позаботиться об образовании осадка с пониженным сопротивлением. Такого результата можно добиться, например, очисткой исходных веществ, проведением предыдущих стадий процесса получения вещества в условиях, исключающих образование смолистых и слизистых побочных продуктов. Залогом успеха является также медленное проведение процесса кристаллизации, обеспечивающее образование более крупнокристаллического осадка.

ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Успех фильтрования определяется прежде всего правильным выбором фильтрующего материала. Последний должен удовлетворять двум основным требованиям: быть химически инертным по отношению к компонентам суспензии и обеспечивать полное и быстрое отделение твердых частиц от жидкой фазы.

Фильтровальная бумага применяется для разделения нейтральных суспензий при температуре до 100 °С. При комнатной температуре она выдерживает действие щелочей с концентрацией до 10% (масс.) и разбавленных растворов минеральных кислот. Бумажные фильтры устойчивы по отношению к органическим растворителям. О плотности фильтровальной бумаги можно судить по цвету ленты на

обертке: красная лента — быстрофильтрующие фильтры для грубых осадков; белая или желтая ленты — бумага средней плотности, синяя или зеленая ленты — плотные фильтры для тонких осадков.

При фильтровании с большим перепадом давлений фильтровальную бумагу иногда заменяют хлопчатобумажными тканями с достаточной плотностью, например бязью, миткалем, бельтингом, диагональю.

В настоящее время в распоряжении химиков имеются фильтры на основе бумаг и тканей из различных синтетических материалов — полиамидов, полиэфиров, полиэтилена и полипропилена, поливинилхлорида и его сополимеров с винилацетатом и акрилонитрилом, нитрона и других. К преимуществам синтетических фильтровальных материалов относится их высокая механическая прочность в сочетании с термостойкостью (кроме некоторых полимеров), устойчивость к действию многих агрессивных жидкостей.

Не следует применять фильтры, материал которых неизвестен, не убедившись предварительно в их стойкости по отношению к фильтруемой суспензии.

Превосходной устойчивостью к агрессивным растворам, в том числе к концентрированным кислотам и щелочам, а также к органическим растворителям, обладают пористые пластины и пленки из фторопласта.

Воронки с пористой стеклянной пластинкой (рис. 48) можно применять для фильтрования любых жидкостей, за исключением плавиковой кислоты, горячей фосфорной кислоты и горячих концентрированных растворов щелочи. После употребления такие фильтры необходимо промывать обратным током воды или путем пропускания

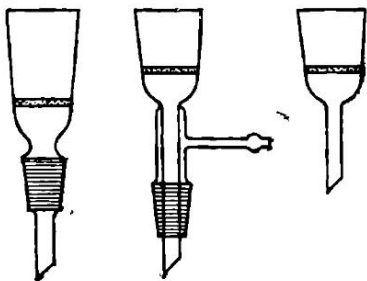


Рис. 48. Воронки для фильтрования со впаянными пористыми стеклянными пластинками.

под вакуумом жидкостей, растворяющих или разрушающих застрявший в порах осадок. Стекланные фильтрующие пластинки различаются по диаметру пор. Наиболее широко употребляются пластинки с максимальным размером пор 160, 100, 40 и 16 мкм.

Для фильтрования агрессивных и горячих жидкостей и газов можно рекомендовать также фильтры из стеклоткани саржевого или полотняного переплетения. Очень практичны также фильтры из стекловолокнистой бумаги.

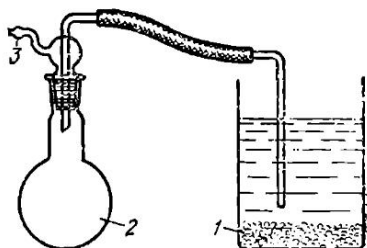
Значительно реже в лабораториях пользуются сыпучими фильтровальными материалами: кварцевым песком, карборундом, активным углем, а также некоторыми неорганическими солями, хотя при работе с труднофильтрующимися осадками они обладают несомненными преимуществами. Для создания слоя необходимой плотности сыпучие материалы предварительно просеивают через соответствующие сита для образования однородных фракций порошка, затем насыпают порошок в воронку с ватыным тампоном. Разумеется, применять такие фильтры можно лишь в том случае, если целью фильтрования является очистка жидкости, а осадок не представляет ценности. Аналогично фильтрующий слой можно сформовать из волокнистых материалов, например целлюлозной или асбестовой массы. Введение волокнистых или сыпучих материалов непосредственно в фильтруемую суспензию препятствует уплотнению осадка на фильтре при фильтровании с отсасыванием на воронке Бюхнера и значительно упрощает операцию. При использовании материалов с сильно развитой поверхностью необходимо учитывать возможность адсорбции растворенных веществ фильтрующим слоем.

ДЕКАНТАЦИЯ

Декантацией называется сливание жидкости с отстоявшегося осадка. К ней целесообразно прибегать в тех случаях, когда в сравнительно большом количестве жидкости находится немного твердого вещества, которое легко оседает на дно,

Рис. 49. Приспособление для декантации:

1 — отстоявшийся осадок; 2 — колба для сбора жидкости; 3 — отвод к водоструйному насосу.



Обычно перед фильтрованием таких суспензий им дают отстояться, чтобы жидкость над слоем осадка стала совершенно прозрачной, и затем, осторожно наклоняя сосуд, чтобы не взмутить осадок, сливают большую часть жидкости. Осадок размешивают с жидкостью, которую не удалось слить, и фильтруют как обычно. Поскольку количество фильтруемой суспензии после декантации становится значительно меньше, время фильтрования сокращается.

Сливание жидкости с легких, склонных к взмучиванию осадков, рекомендуется проводить, не наклоняя сосуд, а осторожно отсасывая жидкость с помощью сифонной трубки или приспособления, изображенного на рис. 49.

ФИЛЬТРОВАНИЕ ПРИ ОБЫЧНОМ ДАВЛЕНИИ

Фильтрование без применения избыточного давления над фильтром или разрежения под фильтром применяется преимущественно с целью получения прозрачного фильтра и реже — для сбора осадка. При использовании фильтровальной бумаги рекомендуется брать складчатый фильтр (рис. 50), обладающий большей полезной площадью. Уровень фильтруемой жидкости не должен доходить до края фильтра. По мере понижения уровня следует доливать новые порции суспензии: при уменьшении высоты столба жидкости в 2 раза скорость фильтрования снижается в 8 раз.

При фильтровании больших объемов жидкостей постоянное наблюдение за процессом утомительно. Предложено много систем для автоматического доливания жидкости на фильтр, однако целесообразнее применять «обратное» фильтрование (рис. 51). Для этого в воронку вкладывают ватный тампон или

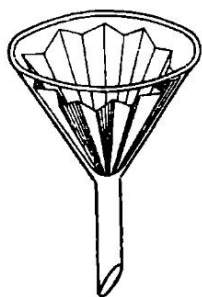


Рис. 50. Складчатый бумажный фильтр, вложенный в химическую воронку.

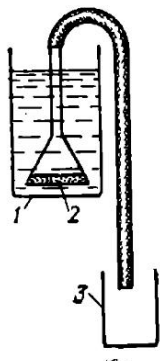


Рис. 51. Приспособление для «обратного» фильтрования:

1—фильтруемая суспензия; 2—пористая стеклянная пластинка; 3—приемник фильтрата.

обвязывают ее фильтрующей тканью, на трубку воронки надевают резиновый или другой гибкий шланг и помещают воронку непосредственно в сосуд с фильтруемой жидкостью. В образовавшийся сифон засасывают жидкость с помощью резиновой груши. Удобны специальные воронки для «обратного» фильтрования с пористой стеклянной пластинкой. Скорость фильтрования можно увеличивать, удлиняя нисходящую часть сифона.

Фильтрование горячих растворов. Необходимость в фильтровании горячих жидкостей возникает в процессе кристаллизации или при работе с вязкими растворами. Поскольку многочисленные приспособления для горячего фильтрования одинаково эффективно предотвращают охлаждение фильтруемой суспензии, внимания заслуживают лишь наиболее простые и удобные из них.

Электрообогреваемый кожух с гильзой для термометра (рис. 52), в который вставляется обычная стеклянная воронка, позволяет легко регулировать температуру нагрева с помощью ЛАТРа. Просты в обращении также стеклянные и фарфоровые воронки с двойными стенками (рис. 53), в рубашку которых подается горячая вода или пар.

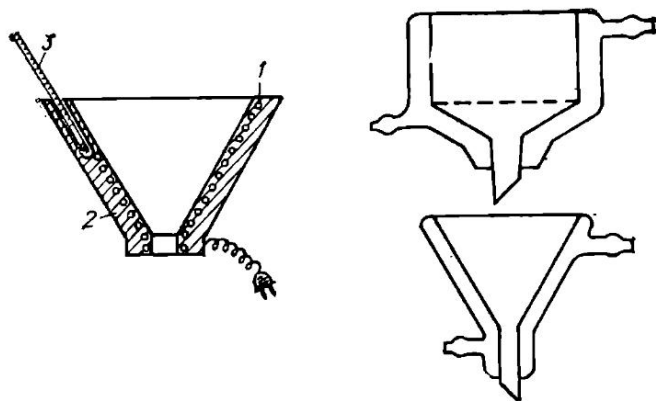


Рис. 52. Жестяной кожух с электрообогревом для горячего фильтрования: 1—электрическая обмотка; 2—изоляция; 3—термометр.

Рис. 53. Воронки с рубашкой.

Простейшее приспособление для горячего фильтрования водных растворов (но не органических растворителей) состоит из термостойкого стакана, в который наливают немного воды, и укороченной воронки с фильтром (рис. 54). Верхний диаметр воронки должен быть немного больше диаметра стакана. Воду в стакане доводят до кипения и после того, как пары прогреют воронку, наливают на фильтр разделяемую суспензию. Во избежание охлаждения раствора с поверхности воронку накрывают, например, часовым стеклом. Во время фильтрования раствор в стакане должен слабо кипеть.

Фильтрование при охлаждении. В случае легкофильтрующихся жидкостей можно пользоваться обычными воронками, поскольку суспензия не задерживается долго на фильтре и не успевает нагреться. Водные растворы также можно фильтровать без специальных приспособлений, поместив на фильтр кусочки чистого льда. Слой твердого

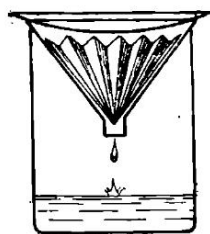


Рис. 54. Приспособление для горячего фильтрования водных растворов.

диоксида углерода, помещенный на фильтр, позволяет фильтровать некоторые сильно охлажденные органические растворители, например ацетон, спирт, хлороформ и т. п.; однако при этом следует учитывать возможность вспенивания жидкости от пузырьков углекислого газа.

Из различных приспособлений для холодного фильтрования наиболее удобны воронки с двойными стенками (рис. 53), в рубашку которых можно подавать холодную воду или специально охлажденный рассол.

ФИЛЬТРОВАНИЕ С ОТСАСЫВАНИЕМ

Отсасывание, или создание вакуума в приемном сосуде, часто применяют для ускорения процесса фильтрования. Метод пригоден как для сбора осадка, так и для получения чистого фильтрата. Отсасывание способствует более полному отделению осадка от жидкости и облегчает процесс промывки твердого продукта.

Не рекомендуется фильтровать под вакуумом легколетучие жидкости, поскольку они закипают при сильном разрежении даже при комнатной температуре. Для осадков, отличающихся сильной сжимаемостью, применение отсасывания часто не достигает цели, так как приводит к чрезмерному уплотнению осадка на фильтре и в итоге — к замедлению, а не к ускорению процесса. В таких случаях приходится прибегать к фильтрованию без отсасывания или брать фильтр таких размеров, чтобы слой осадка получался достаточно тонким. Помогает также добавление к фильтруемой суспензии волокнистых вспомогательных материалов (см. стр. 100).

Недопустимо фильтровать в горячем виде с отсасыванием концентрированные растворы и легкокипящие жидкости. В первом случае на нижней стороне фильтра за счет неизбежного уноса части жидкости раствор охлаждается и еще более концентрируется. В результате вещество, как правило, кристаллизуется на нижней части фильтра и забивает поры. Во втором случае горячая жидкость в приемной колбе бурно вскипает и уносится через боковой отросток. Горячее фильтрование можно применять для труд-

нофильтрующихся жидкостей типа глицерина. При этом в качестве приемника фильтрата используют круглодонную термостойкую колбу с двумя горлами.

Простейший прибор для фильтрования под вакуумом состоит из фарфоровой или стеклянной воронки с перфорированной (дырчатой) перегородкой — воронки Бюхнера — и специальной конической колбы с боковым отводом — колбы Бунзена. Несомненными преимуществами обладают воронки с впаянными пластинками из пористого стекла — воронки Шотта. Перед началом фильтрования в воронку помещают круглый фильтр из бумаги или другого подходящего материала. Необходимо, чтобы диаметр фильтра был равен диаметру перегородки. Фильтр должен ложиться без складок и закрывать все отверстия. Воронку вставляют в колбу на резиновой пробке или, что значительно удобнее, при помощи кольца из мягкой резины с гладкой поверхностью (рис. 55). Отросток колбы соединяют вакуумным резиновым шлангом с предохранительным сосудом, который соединен с вакуумным насосом. Удобные предохранительные сосуды — трехгорлая склянка Вульфа, в центральное горло которой вставлен кран для снижения вакуума, или склянка Тищенко для жидкостей. Назначение предохранительной емкости — задерживать фильтрат при случайном выбросе его из колбы, а также

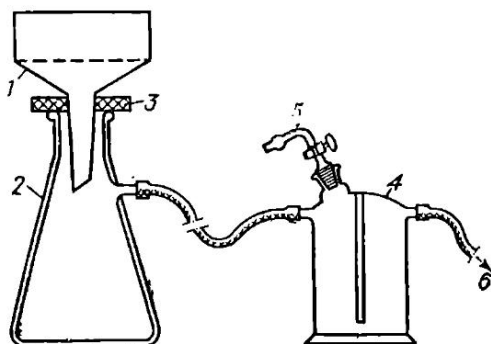


Рис. 55. Прибор для фильтрования с отсасыванием:

1 — воронка Бюхнера; 2 — колба Бунзена; 3 — кольцо из вакуумной резины; 4 — предохранительная склянка (склянка Тищенко для жидкостей); 5 — кран для впуска воздуха; 6 — отвод к водоструйному насосу.



Рис. 56. Стекла́нная воронка для фильтрования с отсасыванием.

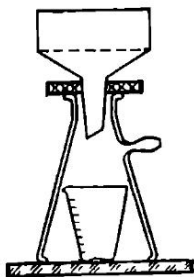


Рис. 57. Колба Бунзена без дна, пришлифованная к стекляннóй пластине.

препятствовать попаданию воды из водоструйного насоса в фильтрат в случае «захлебывания» насоса при внезапном снижении напора воды. Перед включением вакуумного насоса следует слегка смочить фильтр чистым растворителем. Суспензию можно выливать на фильтр, только убедившись в том, что он плотно прилегает к перегородке. При этом обычно слышен характерный шипящий звук. В случае подсоса воздуха, о чем свидетельствует свистящий звук, прижимают фильтр пальцем или стеклянной палочкой.

По мере фильтрования доливают жидкость в воронку, не переполняя ее при этом. Объем воронки должен быть подобран так, чтобы осадок заполнял ее не более чем на половину.

При фильтровании осадков с неоднородными по размерам частицами рекомендуется первую порцию суспензии выливать в воронку при отключенном вакуум-насосе. Достаточно непродолжительного отстаивания, чтобы на фильтрующую перегородку осел слой более крупных частиц. В дальнейшем при создании разрежения в приемнике этот слой будет играть роль дополнительного фильтра, предотвращая закупоривание пор фильтрующего материала более мелкими частицами.

При работе с малыми количествами веществ удобны стеклянные воронки с нормальным шлифом и впаянной перфорированной пластинкой (рис. 56).

Они позволяют использовать в качестве приемников круглодонные колбы со шлифом.

Колба Бунзена без дна, пришлифованная к стеклянной пластинке (рис. 57), дает возможность собирать фильтрат непосредственно в любой сосуд.

ПРОМЫВАНИЕ ОСАДКА

В тех случаях, когда осадок является не отходом, а целевым продуктом, после фильтрования его необходимо тщательно промыть чистым растворителем. Назначение промывки — удаление оставшегося в массе кристаллов маточного раствора и растворенных в нем примесей. Чтобы избежать потерь осадка за счет его растворимости, обычно стремятся использовать минимальное количество промывной жидкости. Часто по этой же причине промывку осуществляют предварительно охлажденным растворителем. Если же осадок совершенно нерастворим в промывной жидкости, для более качественной промывки ее подогревают. Чтобы обеспечить наиболее эффективное промывание, следует взятое для этой цели количество растворителя использовать не в один прием, а в виде нескольких небольших порций. Перед приливанием каждой новой порции растворителя важно как можно более полно отжать жидкость из осадка на фильтре.

Обычно если осадок нуждается в промывке, прибегают к фильтрованию с отсасыванием. Осадок в воронке Бюхнера разглаживают и сильно прижимают с помощью плоской головки стеклянной пробки или специально изогнутого шпателя, систематически ликвидируя образующиеся трещины. После того как жидкость перестанет стекать в колбу, отключают вакуум, пропитывают осадок небольшим количеством растворителя и повторно откачивают жидкость. Операцию повторяют несколько раз. Слой твердого вещества на фильтре должен быть не слишком тонким.

С помощью промывания на фильтре не удастся в достаточной мере удалить маточный раствор из осадков, склонных к слипанию. При этом в слое осадка образуются каналы, по которым уходит большая часть растворителя. В таких случаях следует

перенести продукт с фильтра в стакан и тщательно размешать его с небольшим количеством промывной жидкости, после чего повторить фильтрование.

Для облегчения отжимания осадка рекомендуется использовать эластичную пленку, например из тонкой резины. Кусок пленки закрепляют на воронке с помощью резинового кольца. После присасывания пленки осадок можно уплотнять, надавливая на пленку пальцами. Метод незаменим в тех случаях, когда просасывание воздуха сквозь осадок по каким-либо причинам недопустимо.

ФИЛЬТРОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Способ фильтрования с использованием избыточного давления над фильтрующей перегородкой в отличие от вакуумного фильтрования позволяет работать с легколетучими жидкостями и горячими суспензиями.

Давление инертного газа или осушенного воздуха обеспечивает надежную защиту легкоокисляющихся или гигроскопичных веществ от кислорода или влаги воздуха. Кроме того, если разность давлений по обе стороны фильтра, получаемая с помощью вакуума, не превышает 0,1 МПа (1 атм), то при фильтровании под давлением движущая сила ограничена только прочностью аппаратуры и в лабораторных условиях может составлять по крайней мере несколько атмосфер.

Однако фильтрование под давлением не получило широкого распространения в лабораторной практике, главным образом вследствие серьезного недостатка этого способа — затруднений в подаче суспензии на фильтр в процессе фильтрования. При фильтровании небольших объемов жидкостей указанный недостаток не имеет особого значения. В качестве источника сжатого газа при работе со стеклянной аппаратурой рекомендуется использовать камеру баскетбольного или футбольного мяча, заполненную, например, инертным газом из баллона или воздухом с помощью насоса. Использование сжатого газа непосредственно из баллона требует соблюдения особых мер предосторожности. Для работы под давлением наиболее

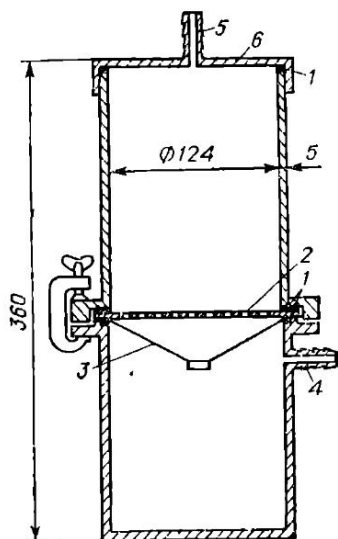


Рис. 58. Стальной аппарат для фильтрования под давлением и с отсасыванием:

1—фторопластовые прокладки; 2—перфорированная пластина; 3—жесткая воронка; 4—патрубок для отсасывания; 5—патрубок для ввода газа под давлением; 6—крышка.

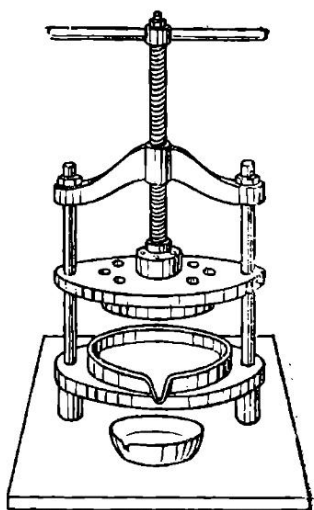


Рис. 59. Лабораторный винтовой пресс.

пригодны высокие воронки Шотта небольшого диаметра, которые следует (для обеспечения безопасности) обмотать липкой прозрачной лентой. Трубка, по которой поступает газ, вводится в воронку с помощью резиновой пробки без смазки. Следует позаботиться о том, чтобы давление газа не выбило пробку. **Во время работы надо обязательно носить предохранительные очки или маску.**

Очень удобен универсальный аппарат для фильтрования под давлением и с отсасыванием, выполненный из нержавеющей стали (рис. 58). Допустимое рабочее давление рассчитывается с учетом толщины стенок и объема аппарата.

Разновидностью фильтрования под давлением можно считать процесс отжима с помощью лабораторного винтового пресса (рис. 59). Способ дает прекрасные результаты при необходимости удаления

маточного раствора из пастообразных продуктов. Пасту, завернутую в плотную фильтровальную ткань, способную выдержать давление пресса, следует сжимать очень медленно, чтобы жидкость стекала тонкой струйкой или даже по каплям.

ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

В лабораторной практике используются центрифуги двух типов: фильтрующие, предназначенные для интенсификации процесса фильтрования, и стаканые (пробирочные), применяемые для ускорения оседания взвешенного в жидкой фазе вещества.

Центрифуга фильтрующего типа состоит из кожуха и вращающегося перфорированного цилиндрического сосуда («корзины»), в который вставляется мешок из плотной фильтровальной ткани. Разделяемая суспензия может подаваться на центрифугирование периодически или непрерывно. Фильтрование происходит под действием центробежной силы, которая пропорциональна радиусу корзины и квадрату частоты вращения. Движущая сила процесса на применяемых в лаборатории центрифугах может в несколько сотен (а для суперцентрифуг — даже в несколько тысяч) раз превышать таковую для обычного фильтрования. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе фильтрующей ткани. Чтобы осадки не спрессовывались в плотную массу, которая с трудом пропускает жидкость, не рекомендуется сразу вводить центрифугу на полную мощность. После того как стечет весь фильтрат, число оборотов можно увеличить. Жидкость удаляется из осадка настолько полно, что он становится почти сухим.

При работе с центрифугами пробирочного типа разделяемую суспензию наливают в специальные пробирки или пластмассовые вкладыши, которые вставляют в подвешенные гильзы или гнезда в роторе центрифуги. В результате быстрого вращения твердые частицы под действием центробежной силы оседают на дно пробирки. После остановки центрифуги чистую жидкость осторожно сливают с осадка или выбирают пипеткой. Одним из необходимых условий безаварийной работы центрифуги является равномер-

ная нагрузка на ось, для чего пробирки с жидкостью, находящиеся напротив друг друга, должны иметь равную массу.

11

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Перекристаллизация — один из важнейших методов очистки твердых веществ. По сравнению с другими методами она наиболее универсальна, относительно малотрудоемка, обеспечивает при правильном проведении высокую степень очистки, хотя и связана иногда со значительными потерями очищаемого продукта.

Перекристаллизация основана на различной растворимости очищаемого вещества в горячем и холодном растворителе и включает в себя следующие этапы:

- 1) выбор растворителя;
- 2) предварительное удаление примесей;
- 3) приготовление насыщенного горячего раствора;
- 4) отделение нерастворившихся примесей, обработка раствора адсорбентами, отделение от адсорбента;
- 5) охлаждение раствора;
- 6) отделение образовавшихся кристаллов;
- 7) промывка кристаллов чистым растворителем;
- 8) сушка.

ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ

Успех перекристаллизации определяется прежде всего правильным выбором растворителя. Он должен хорошо растворять очищаемое соединение при нагревании и плохо — на холоду. Примеси либо вообще не должны растворяться (в этом случае их удаляют фильтрованием горячего раствора), либо должны обладать высокой растворимостью даже на холоду. Разумеется, пригодным можно считать лишь химически инертный по отношению к очищаемому веществу растворитель.

Нередко основной продукт содержит несколько примесей, сильно различающихся по своей химической природе и растворимости. В таких случаях трудно подобрать растворитель, обеспечивающий эффективную очистку сразу от всех загрязнений. Успеха добиться можно последовательной перекристаллизацией из двух или даже трех растворителей, выбранных из разных классов химических соединений.

Если отсутствуют литературные данные, то выбор растворителя, а также определение необходимого его количества проводится с помощью пробирочных опытов. Небольшую навеску очищаемого соединения растворяют в минимальном количестве исследуемого кипящего растворителя, затем приблизительно оценивают полноту выделения кристаллов при охлаждении.

Выбирая растворитель, следует помнить, что кристаллизация из более разбавленных растворов обеспечивает большую степень очистки. Если количество продукта, подвергаемого очистке, невелико (от нескольких граммов до нескольких десятков граммов), целесообразно работать с растворителями, образующими при кипении 5—10%-ные растворы. При кристаллизации значительных (более 100 г) количеств веществ ввиду неудобства работы с большими объемами растворов приходится отдавать предпочтение растворителям, дающим более концентрированные растворы — до 25%.

Нередко растворитель обладает настолько высокой растворяющей способностью по отношению к очищаемому веществу, что не может быть использован для его перекристаллизации. Чтобы добиться необходимого снижения растворимости, к этому растворителю добавляют второй, неограниченно с ним смешивающийся и плохо растворяющий очищаемое соединение. Оптимальную пропорцию обычно подбирают опытным путем. Примерами смесей растворителей, часто используемых для перекристаллизации, могут служить смеси спирта с водой, бензола с хлороформом, толуола с гептаном и т. п.

Растворимость веществ, как правило, сильно увеличивается с повышением температуры. Однако следует избегать применения растворителей с темпера-

турой кипения выше температуры плавления и, естественно, выше температуры разложения очищаемых соединений. При выборе растворителя обычно стремятся использовать наиболее доступные, малотоксичные, представляющие наименьшую опасность в пожарном отношении жидкости. На качество перекристаллизации большое влияние оказывает чистота растворителя. Применение технических, неочищенных растворителей часто приводит к непоправимой порче очищаемого продукта.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ГОРЯЧЕГО РАСТВОРА В ВОДЕ

Для растворения веществ в воде можно использовать химические стаканы или конические колбы, обогреваемые непосредственно на электроплитке.

Если растворимость очищаемого вещества в кипящей воде точно неизвестна, ее приблизительно определяют, растворяя небольшую навеску в пробирке. Затем, пользуясь результатами определения, к отвешенному количеству очищаемого соединения приливают несколько меньшее, чем требуется для образования насыщенного раствора, количество воды. Смесь при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой доводят до кипения и затем приливают воду небольшими порциями, каждый раз возобновляя кипение, до тех пор, пока вещество полностью не растворится. При этом следует иметь в виду, что при кипении растворение может происходить очень медленно, особенно если растворяемый продукт содержит крупные кристаллы или комки.

Иногда, чтобы избежать прилипания и пригорания растворяемого продукта к дну стакана, рекомендуют несколько изменять порядок растворения. Сперва в стакане или колбе доводят почти до кипения рассчитанное примерно количество воды и затем осторожно добавляют растворяемое соединение небольшими порциями при перемешивании до тех пор, пока часть последней порции уже не будет растворяться. Далее, чтобы перевести остаток в раствор, добавляют еще небольшое количество воды. При таком способе приготовления насыщенного раствора следует проявлять особую осторожность; вещество ни

в коем случае нельзя просыпать на плитку. Поэтому добавление порций вещества лучше производить не шпателем, а сухой стальной или фарфоровой ложкой. Водный раствор при добавлении каждой очередной порции не должен кипеть.

Если образовавшийся раствор содержит муть, не исчезающую при добавлении небольшого количества воды, его необходимо профильтровать в горячем виде. Для этой цели удобнее всего воспользоваться приспособлением, изображенным на рис. 54. Чтобы в ходе фильтрования не происходило кристаллизации вещества на фильтре за счет частичного испарения воды и некоторого охлаждения, перед фильтрованием насыщенный раствор разбавляют небольшим количеством горячей воды.

В случае последующего применения адсорбентов специально отфильтровывать нерастворившиеся примеси не надо.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ГОРЯЧЕГО РАСТВОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Растворение в органических растворителях подлежащих перекристаллизации веществ производят в колбе, снабженной обратным холодильником. В колбу загружают растворяемое соединение, приливают к нему растворитель в количестве, приблизительно необходимом для получения насыщенного раствора при кипении, затем вставляют в горло колбы обратный холодильник, подают в его рубашку охлаждающую воду, и только после этого начинают обогрев колбы в жидкостной бане. При необходимости (например, если растворение происходит очень медленно и продукт слеживается на дне колбы) через холодильник пропускают вал мешалки, вращаемый электромотором. Перемешивать содержимое колбы необходимо только до тех пор, пока растворитель не закипит. Если первоначального количества растворителя не хватает для полного растворения вещества, растворитель небольшими порциями приливают с помощью воронки прямо через обратный холодильник.

Горячее фильтрование насыщенного раствора в органическом растворителе — ответственная опера-

ция, для выполнения которой необходим некоторый опыт и предельная аккуратность. Следует помнить, что горячий органический растворитель представляет повышенную опасность в пожарном отношении. Поэтому фильтрование необходимо проводить в вытяжном шкафу, предварительно выключив газовые горелки и искрящее электрооборудование. В то же время операцию следует проводить быстро, чтобы избежать кристаллизации продукта на фильтре за счет охлаждения раствора или испарения части растворителя. Наиболее удобны для этой цели воронки для горячего фильтрования, обогреваемые горячей водой (см. рис. 53). Во время фильтрования воронку прикрывают сверху часовым стеклом. Иногда, чтобы облегчить процесс горячего фильтрования, приходится предварительно разбавлять раствор некоторым избытком горячего растворителя, делая его таким образом ненасыщенным. После фильтрования избыток растворителя упаривают при нагревании, снова получая насыщенный, но уже профильтрованный раствор.

УДАЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ОЧИСТКА РАСТВОРОВ

Перекристаллизация продуктов с содержанием основного вещества менее 95%, как правило, проходит с низким выходом и не дает высокой степени очистки. Очень загрязненные соединения, особенно содержащие смолистые примеси, иногда вообще не удается перекристаллизовать. Поэтому, прежде чем подвергнуть вещество перекристаллизации, следует избавиться от основной части загрязнений с помощью различных методов.

Наиболее универсальным и эффективным методом удаления примесей является обработка растворов очищаемых веществ адсорбентами.

Растертый в порошок адсорбент, например активный уголь, осторожно, небольшими порциями, присыпают к насыщенному горячему раствору, удалив предварительно источник нагрева, — иначе возможно бурное вскипание жидкости и выброс ее из колбы. Чтобы адсорбция прошла полнее, раствор некоторое время кипятят с углем, затем проводят горячее фильтрова-

ние через плотный фильтр, например бумагу «синяя лента».

Если примеси, например смолистые продукты, имеют значительную молекулярную массу, адсорбция существенно облегчается. В таких случаях можно медленно профильтровать горячий раствор через слой адсорбента на воронке для горячего фильтрования.

Перед обработкой склонных к окислению веществ уголь следует освободить от адсорбированного кислорода. Для этого его лучше всего прокипятить с небольшим количеством чистого растворителя. От влаги, которая обычно содержится в угле в значительных количествах, его при необходимости освобождают сушкой в вакууме.

Количество адсорбента зависит от степени загрязнения и составляет обычно 0,5—2% от массы очищаемого вещества. Необходимо учитывать, что уголь в той или иной мере адсорбирует практически любые соединения, поэтому применение избыточного его количества может привести к потерям основного продукта.

Адсорбционная способность активного угля по отношению к различным примесям и в различных растворителях неодинакова. Являясь неполярным гидрофобным адсорбентом, он хорошо поглощает растворенные вещества из водных растворов и полярных жидкостей — спиртов, сложных эфиров, амидных растворителей. Для удаления примесей из малополярных и, особенно, неполярных, например углеводородных растворителей, в которых активный уголь не всегда достаточно эффективен, можно рекомендовать использование активного оксида алюминия или порошкообразного силикагеля.

Выбор подходящего поглотителя при отсутствии литературных данных производится с помощью пробирочных опытов.

Даже однократная обработка адсорбентами нередко может заменить несколько перекристаллизаций. Выигрыш во времени и в отношении выхода чистого продукта не оставляет сомнений в целесообразности описанной операции.

К рекомендуемым способам предварительного удаления примесей относится также промывка

очищаемого продукта растворителем, в котором основное вещество нерастворимо или слабо растворимо, а примеси растворимы хорошо. Обычно для этой цели вещество размешивают с небольшим объемом подходящего растворителя в стакане, после чего отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Если после однократной промывки легко растворимые примеси полностью не удаляются, операцию повторяют еще один или два раза.

ОСАЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА

Для получения возможно более чистого продукта горячий насыщенный раствор, не содержащий способных адсорбироваться примесей и механических загрязнений, подвергают медленному охлаждению. Слишком быстрое охлаждение вредит очистке, поскольку приводит к образованию мелких кристаллов, которые обладают развигой поверхностью и в большей степени адсорбируют примеси. Поэтому не следует горячий раствор сразу охлаждать водопроводной водой. Напротив, стакан или колбу, где происходит кристаллизация, изолируют ватой или помещают в горячую водяную баню и остужают постепенно. Только после того, как температура раствора достигнет комнатной, его охлаждают холодной проточной водой. Более глубокого охлаждения с применением охлаждающих смесей следует избегать ввиду возможного выпадения примесей.

Охлаждение раствора в спокойном состоянии, без перемешивания, приводит к образованию более крупных кристаллов. Однако многие кристаллы при спокойной кристаллизации склонны выделяться главным образом на стенках и дне кристаллизатора, образуя сростки (друзы). Такие сросшиеся кристаллы, как правило, содержат трудно отмываемые включения маточного раствора, и продукт в результате оказывается менее чистым. По этой причине следует стремиться получить не более крупные, а правильно оформленные и однородные кристаллы среднего размера.

Наиболее благоприятные условия для правильного роста кристаллов возникают при постоянном перемешивании содержимого кристаллизатора

при условии его медленного охлаждения. Перемешивание в большинстве случаев способствует получению более чистого продукта. Предпочтительнее применение пропеллерных мешалок с относительно большой площадью лопастей. Интенсивность перемешивания должна быть достаточной, чтобы кристаллы находились во взвешенном состоянии и омывались раствором, но не настолько высокой, чтобы вызывать истирание и разрушение кристаллов.

Следует иметь в виду, что кристаллизация — длительный процесс, поэтому после полного охлаждения раствора перемешивание продолжают не менее 30—40 мин и лишь затем отфильтровывают образовавшиеся кристаллы.

Особой тщательности требует работа с веществами, склонными образовывать пересыщенные растворы. При охлаждении растворов таких веществ кристаллы долго не выделяются главным образом вследствие отсутствия центров кристаллизации. Последующее выделение продукта из сильно пересыщенного раствора происходит слишком быстро, что создает неблагоприятные условия для правильного роста кристаллов. Некоторые соединения в отсутствие центров кристаллизации склонны выделяться из растворов в виде масла. Очистки вещества при этом, как правило, не происходит, даже если масло при дальнейшем понижении температуры затвердевает. Правильное проведение процесса в этих случаях может быть обеспечено путем стимулирования кристаллизации.

Один из способов стимулирования кристаллизации — «введение затравки», т. е. внесение в охлаждаемый насыщенный раствор нескольких чистых кристаллов подвергнутого перекристаллизации вещества. Такие кристаллы иногда удается получить, испарив на часовом стекле несколько капель данного раствора. Кристаллизацию вызывает также интенсивное потирание стеклянной палочкой о внутреннюю стенку кристаллизатора. До начала кристаллизации сосуд тщательно изолируют, чтобы не допустить преждевременного охлаждения раствора.

После окончания кристаллизации выпавший продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера с отса-

сыванием. Кристаллы тщательно промывают на фильтре небольшими порциями холодного чистого растворителя, не смешивая промывную жидкость с маточным раствором. Назначение промывки не только в отделении маточного раствора, но и в удалении адсорбированных на поверхности кристаллов примесей.

Маточный раствор выбрасывать не следует: из него часто удается выделить дополнительную порцию кристаллов. С этой целью либо применяют более сильное охлаждение, либо упаривают часть растворителя и повторяют кристаллизацию. Упаривание проводят на установке для перегонки жидкостей под вакуумом или на ротационном испарителе. Дополнительно выделившиеся кристаллы, как правило, менее чистые; их не следует смешивать с основными продуктами.

Выделенный кристаллический продукт после фильтрования и промывки подвергают сушке (см. стр. 156).

ДРУГИЕ СПОСОБЫ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Кристаллизация может происходить не только при охлаждении горячего насыщенного раствора, она наблюдается также при испарении части растворителя из насыщенного раствора при постоянной температуре. Упаривание в данном случае проводят не при нагревании, но, что особенно ценно при работе с низкоплавкими и неустойчивыми соединениями, при нормальной температуре или при охлаждении. Необходимое условие получения чистых кристаллов — непрерывное перемешивание в процессе испарения. Особенно удобен для этих целей ротационный испаритель.

Периодически отфильтровывая выпавшие кристаллы и повторяя упаривание маточного раствора, можно получать различные фракции продукта. Поскольку при удалении растворителя примеси концентрируются в растворе, последующие фракции кристаллов оказываются менее чистыми.

В ряде случаев выпадение твердого продукта из раствора можно вызвать, приливая второй раствори-

тель, в котором очищаемое соединение нерастворимо, а примеси растворяются хорошо. Разумеется, приливаемый растворитель должен смешиваться с основным во всех соотношениях. Если разбавление производят в один прием, растворенное вещество выпадает тотчас же в виде очень мелких кристаллов. Такой способ называется осаждением. По сравнению с кристаллизацией осаждение приводит, как правило, к получению более грязного продукта. Мелкие кристаллы, обладая сильно развитой поверхностью, в значительной степени адсорбируют загрязнения.

В случае медленного прибавления по каплям второго растворителя при интенсивном перемешивании создаются условия для равномерного роста кристаллов. Такой метод осаждения, по существу, является разновидностью кристаллизации и обеспечивает высокоэффективную очистку. Основное вещество, так же как и при упаривании, может быть выделено полностью в виде фракций кристаллов различной степени очистки. Чтобы получить хорошие кристаллы, растворитель добавляют по каплям иногда несколько часов, поэтому перемешивание проводят не вручную, а с помощью электромотора; растворитель добавляют из капельной воронки.

Описанные методы перекристаллизации при постоянной температуре, хотя и не получили еще широкого распространения в лабораторной практике, позволяют гораздо успешнее контролировать процесс выделения кристаллов и в итоге приводят к более высокой степени очистки за меньшее количество перекристаллизаций. Кроме того, работа с холодными насыщенными растворами — обработка их адсорбентами, отфильтровывание примесей и т. д. — проще и удобней.

12

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ

Экстрагирование (извлечение) — способ очистки или разделения веществ, основанный на их различной растворимости в индиви-

дуальном растворителе или в двух несмешивающихся растворителях. Экстрагирование позволяет с минимальными потерями выделять нужные вещества из сложных смесей даже в тех случаях, когда применение других методов не дает результата из-за ничтожного содержания целевого продукта в смеси. Обычно экстрагирование предшествует кристаллизации, перегонке или другим способам очистки, но иногда оно приводит сразу к получению чистого продукта.

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В простейшем случае тщательно измельченную смесь твердых веществ суспендируют в растворителе, не растворяющем примеси, но обладающем растворяющей способностью по отношению к искомому продукту. После фильтрования или декантирования получают раствор, который может быть упарен или подвергнут другим обработкам с целью выделения вещества в чистом виде. Значительно реже экстрагирование применяют для избирательного извлечения легкорастворимых примесей. В этом случае растворитель, разумеется, должен как можно меньше растворять основное вещество.

Поскольку растворение — процесс медленный, целесообразно оставить смесь в контакте с растворителем на некоторое время. Перемешивание суспензии способствует более быстрому извлечению продукта. Большое значение имеет также степень измельчения исходной смеси. Как известно, при повышении температуры резко увеличивается не только растворимость веществ, но и скорость растворения. Поэтому экстрагирование горячим растворителем предпочтительнее, если это, конечно, допустимо по другим соображениям.

При экстрагировании труднорастворимых веществ не следует использовать сразу все количество растворителя. Наиболее полного извлечения можно добиться, обрабатывая смесь несколько раз небольшими порциями экстрагента (растворителя). Если извлекаемое соединение бесцветно, об окончании экстрагирования судят по отсутствию остатка при упаривании досуха на часовом стекле нескольких капель

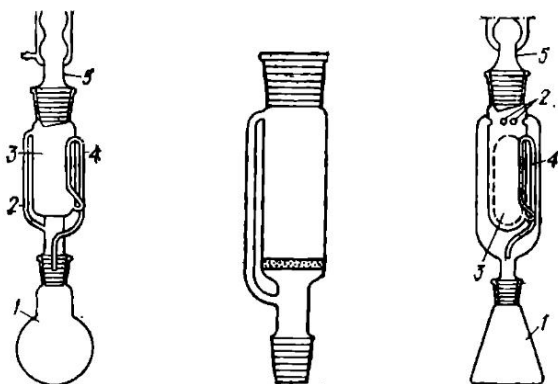


Рис. 60. Аппарат Сокслета:

1—колба с растворителем; 2—трубка для подъема паров растворителя; 3—резервуар для гильзы с веществом; 4—сифонная трубка для стока экстракта; 5—обратный холодильник.

Рис. 61. Аппарат с пористой стеклянной пластинкой для экстрагирования твердых тел.

Рис. 62. Аппарат для экстрагирования твердых тел при температуре кипения растворителя:

1—колба с растворителем; 2—отверстия для прохода пара; 3—резервуар для гильзы с веществом; 4—сифонная трубка для стока экстракта; 5—обратный холодильник.

последней порции экстракта. Для этой же цели могут быть использованы простейшие качественные реакции.

При необходимости извлечения соединений, растворимость которых в выбранном растворителе очень мала, незаменимы различные автоматически действующие экстракторы, например аппарат Сокслета (рис. 60). Небольшое количество растворителя в колбе 1 нагревают до кипения, пары по трубке 2 поступают в обратный холодильник, конденсат стекает в резервуар 3, содержащий измельченный экстрагируемый материал. По мере заполнения резервуара экстракт периодически стекает по трубке 4 обратно в колбу. Во избежание уноса мелких твердых частиц вместе с жидкостью, вещество, подвергаемое экстракции, помещают в гильзу из фильтровальной бумаги или достаточно плотной ткани или используют аппарат с пористой стеклянной пластинкой (рис. 61). Последний не только проще по кон-

струкции, но и более эффективен, поскольку обеспечивает непрерывную обработку растворителем, тогда как в аппарате Сокслета осуществляется периодический контакт вещества с экстрагентом. Обогрев колбы регулируют таким образом, чтобы скорость отгонки растворителя не превышала скорости фильтрования.

Очень важное преимущество автоматических экстракторов — возможность многократной обработки смеси сравнительно небольшим количеством растворителя. При этом одновременно происходит растворение вещества, фильтрование раствора, упаривание растворителя и кристаллизация чистого вещества. После окончания процесса из колбы извлекают кристаллы целевого продукта, часто не нуждающиеся в дальнейшей очистке.

Следует однако отметить, что экстрагирование с применением описанных выше приборов — весьма длительный процесс, длящийся иногда несколько суток. Поэтому почти во всех случаях обычным аппаратам Сокслета следует предпочесть несколько видоизмененные конструкции, одна из которых изображена на рис. 62. Растворение вещества в таком приборе происходит при температуре кипения растворителя, что приводит к значительному ускорению процесса. Дополнительным преимуществом модифицированного аппарата является его меньшая хрупкость, поскольку наиболее уязвимая часть прибора — сифонная трубка — находится внутри рубашки.

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

В лабораторной практике чаще всего возникает необходимость в извлечении твердых или жидких веществ из водных растворов, хотя изложенные ниже принципы в равной мере применимы и к экстрагированию из других жидкостей.

Эффективность извлечения зависит от того, насколько удачно выбран растворитель, который должен удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) не смешиваться с водой и как можно меньше в ней растворяться;

2) хорошо растворять целевой продукт и плохо — примеси, если таковые присутствуют в растворе (или наоборот: плохо — продукт, хорошо — примеси);

3) легко удаляться из вытяжки или обеспечивать простое выделение экстрагируемого вещества.

Для извлечения веществ, плохо растворимых в воде, экстрагент выбирают из неполярных растворителей, таких как петролейный эфир, бензин, циклогексан, четыреххлористый углерод и т. д. Вещества, обладающие средней растворимостью в воде, извлекают бензолом, хлороформом, дихлорэтаном, хлористым метиленом, эфиром. Успешное экстрагирование хорошо растворимых в воде соединений может быть осуществлено растворителями с высокой растворяющей способностью — этилацетатом, бутилацетатом, бутиловым спиртом и др. Часто смеси растворителей обладают более высокой экстракционной способностью, чем чистые растворители в отдельности.

При обработке подлежащего экстрагированию водного раствора некоторым объемом выбранного растворителя извлекаемое вещество распределяется между водой и растворителем в соотношении, зависящем от взаимной растворимости вещества в каждой из жидкостей. Ясно, что однократная обработка не приводит к исчерпывающему извлечению целевого продукта. Обычно экстрагирование проводят последовательно несколькими небольшими порциями растворителя.

Эффективность и полнота извлечения могут быть повышены также путем уменьшения растворимости целевого продукта в водном слое. Один из таких приемов, называемый *высаливанием*, заключается в насыщении исходного раствора нейтральной неорганической солью, например хлоридом натрия. В некоторых случаях высаливание позволяет в несколько раз сократить расход растворителя, что уменьшает трудоемкость как самого извлечения, так и последующего выделения продукта. При экстрагировании хорошо растворимых в воде соединений высаливание является необходимой мерой.

Многие органические вещества кислого характера, диссоциирующие в воде, полнее извлекаются при

подкислении раствора минеральными кислотами. Аналогично, добавление щелочей способствует лучшему извлечению из водного раствора некоторых органических соединений* основного характера. С другой стороны, с помощью солеобразования можно предотвратить переход в экстракт примесей щелочного или кислого характера. Загрязнения кислого характера связывают добавлением щелочей, основного — кислот.

Экстрагируемость целевого компонента может быть улучшена и другим путем — повышением его растворимости в извлекающем растворителе. Большинство неорганических солей, например, не растворяется в органических жидкостях, но после обработки их водных растворов соответствующими комплексообразователями они с успехом экстрагируются многими органическими растворителями. Метод обеспечивает высокую избирательность извлечения и широко используется, например, в аналитической химии, в химии редких элементов. Так, соли железа нерастворимы в большинстве органических растворителей, но из 6 н. раствора соляной кислоты трехвалентное железо легко экстрагируется диэтиловым эфиром, так как в таком растворе оно образует комплексное соединение состава $H^+[FeCl_4]^-$, растворимое в эфире.

Для извлечения из жидкостей удобнее всего пользоваться коническими делительными воронками (рис. 63). Исходный раствор и экстрагирующую жидкость наливают в воронку, заполняя ее не более чем на $2/3$. Далее, придерживая пробку и кран руками, несколько раз осторожно переворачивают воронку вниз и вверх пробкой. При использовании легколетучих растворителей рекомендуется после каждого переворачивания спускать избыточное давление из воронки, совмещая отверстие в верхнем тубусе с отверстием в пробке или открывая кран при положении воронки вниз пробкой. Не следует энергично трясти воронку, так как это может привести к образованию трудно расслаивающейся эмульсии. После полного разделения слоев вынимают пробку, нижний слой спускают через кран, а верхний сливают через тубус воронки. Если слои разделяются очень медленно

вследствие малой разницы в плотностях воды и органического растворителя, полезно насытить водный слой концентрированным водным раствором инертной неорганической соли. В случае образования стойкой эмульсии рекомендуется профильтровать содержимое воронки. Иногда разрушению эмульсии способствует добавление нескольких капель спирта.

Извлечение новыми порциями растворителя продолжают до тех пор, пока качественная проба не покажет отсутствия целевого продукта в последней порции экстракта. Полученные вытяжки соединяют, промывают в делительной воронке небольшим количеством воды или водного раствора соли, разделяют образовавшиеся два слоя, как указано выше, и органический слой осушают осушителем. Промывка позволяет избавиться от примесей, которые в небольшом количестве могли перейти в экстракт.

Значительно уменьшить трудоемкость процесса и сократить расход растворителя позволяет применение экстракторов непрерывного действия, работающих по принципу аппарата Сокслета. Простейший аппарат для экстрагирования растворов более легким растворителем изображен на рис. 64. Растворитель из об-

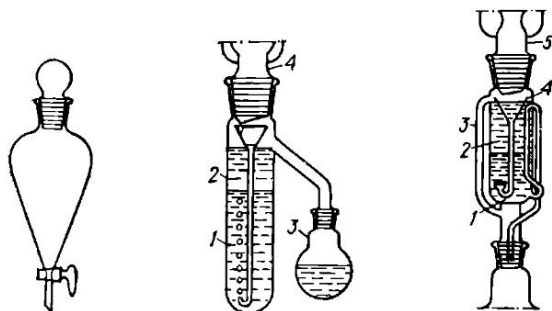


Рис. 63. Коническая делительная воронка.

Рис. 64. Аппарат для экстрагирования растворов более легким растворителем:

1—экстрагируемый раствор; 2—экстракт; 3—обогреваемая колба; 4—обратный холодильник.

Рис. 65. Аппарат для экстрагирования растворов более легким растворителем, изготовленный из аппарата Сокслета:

1—экстрагируемый раствор; 2—экстракт; 3—трубка для подъема паров и стекания экстракта; 4—воронка с длинной трубкой и барботером; 5—обратный холодильник.

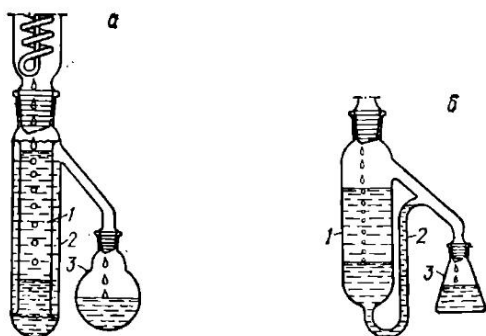


Рис. 66. Приборы (а, б) для экстрагирования растворов более тяжелыми растворителями:

1—экстрагируемый раствор; 2—экстракт; 3—обогреваемая колба.

ратного холодильника попадает в воронку с длинной трубкой, которая оканчивается барботером из пористой стеклянной пластинки или оттянутым носиком. В виде мелких капель растворитель проходит через экстрагируемый раствор; экстракт скапливается в верхнем слое, откуда стекает в обогреваемую колбу. Прибор для экстрагирования жидкостей легким растворителем может быть изготовлен из аппарата Сокслета, для чего сифонную трубку последнего отпаивают или затыкают (рис. 65).

Непрерывное извлечение растворителями, более тяжелыми, чем вода (четырёххлористым углеродом, хлороформом и т. д.), может быть осуществлено в приборах, изображенных на рис. 66.

По тому же принципу из имеющейся в лаборатории посуды можно изготовить приборы для непрерывной экстракции самых различных размеров и конструкций в соответствии с возникшими потребностями.

13

ПЕРЕГОНКА

Перегонка — способ разделения или очистки веществ, основанный на различных температурах кипения.

В зависимости от свойств компонентов разделяемой смеси и разницы в их температурах кипения применяют различные типы и способы перегонки. Так, если целью перегонки является очистка вещества от практически нелетучих примесей, прибегают к простой перегонке. Примером может служить перегонка водопроводной воды с целью очистки от растворенных в ней минеральных солей, приводящая к получению дистиллированной воды. Частным случаем простой перегонки является перегонка с паром.

Если при нагревании смеси два или большее число компонентов переходят в парообразное состояние, для их разделения приходится прибегать к фракционной перегонке. Оба вида перегонки — простая и фракционная — могут быть проведены как при атмосферном, так и при пониженном давлении (вакуум-перегонка).

Перегонке могут подвергаться не только жидкие, но и твердые при комнатной температуре вещества. По сравнению с перекристаллизацией перегонка дает, как правило, более высокий выход чистого продукта при меньших затратах времени.

С помощью перегонки в лабораторных условиях за одну операцию можно, например, легко очистить до килограмма вещества, тогда как для перекристаллизации такого же количества продукта требуется либо разделить его на несколько порций, либо применить громоздкую аппаратуру, что не всегда удобно. В отличие от перекристаллизации перегонка может быть использована для очистки сильно загрязненных соединений, в том числе для выделения продуктов непосредственно из реакционной массы. Наконец, перегонка не связана с затратами каких-либо вспомогательных веществ, например адсорбентов или органических растворителей.

С другой стороны, перегонка не является универсальным методом очистки. Многие вещества разлагаются при температуре кипения даже при пониженном давлении. Если у жидкостей близкие температуры кипения, их разделение в лабораторных условиях очень трудоемко и требует применения эффективных ректификационных колонн, которые имеются далеко

не в каждой лаборатории. Однако, даже если различие в температурах кипения велико, перегонка не всегда обеспечивает полное разделение. На это следует обратить особое внимание. Начинающие работники нередко считают, что перегонка автоматически гарантирует удаление всех примесей из вещества. Между тем, на практике встречаются нераздельнокипящие (азеотропные) смеси. Так, например, этиловый спирт не может быть полностью освобожден от воды перегонкой при атмосферном давлении, хотя разница в их температурах кипения более 20 °С. При попытке отогнать спирт от воды в приемнике будет собираться смесь, содержащая 95,6% (масс.) спирта и 4,4% воды.

Довольно распространенное явление, мешающее перегонке,— способность некоторых высококипящих веществ перегоняться с парами других веществ. В то же время это свойство используют для эффективной очистки высококипящих веществ, например при перегонке с водяным паром.

Из сказанного следует, что прибегать к перегонке можно, только составив полное представление о природе возможных примесей и их относительной летучести. Во многих случаях вещество может быть получено с меньшими затратами труда и в более чистом виде, если перегонку совместить с другими методами очистки. Например, технический этилацетат в качестве основных примесей содержит этиловый спирт, уксусную кислоту и воду. В соответствии с этим один из возможных методов его очистки включает в себя обработку хлоридом кальция для поглощения спирта и большей части воды, обработку безводным поташом для удаления следов кислоты и дальнейшей сушки, выдержку над цеолитами для окончательной сушки и, наконец, перегонку для освобождения от возможных нелетучих примесей.

ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА

Простая перегонка применяется только в тех случаях, когда требуется отделение целевого продукта от практически нелетучих примесей. Это условие выполняется, например, при очистке жидкостей от

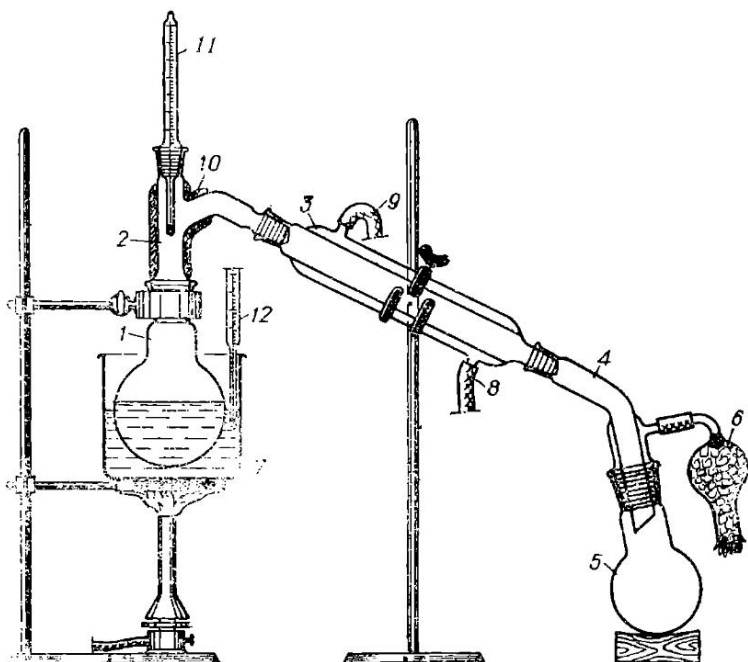


Рис. 67. Установка для простой перегонки:

1—перегонная колба; 2—насадка Вюрца; 3—водяной холодильник; 4—алонж; 5—приемный сосуд; 6—хлоркальцевая трубка; 7—жидкостная баня; 8—патрубок для входа воды; 9—патрубок для слива воды; 10—асбестовая изоляция; 11, 12—термометры.

растворенных смолистых, окрашенных и прочих высокомолекулярных веществ, от нелетучих солей (получение дистиллированной воды), от механических примесей, если фильтрование по каким-либо причинам не может быть применено.

Традиционная установка для простой перегонки при атмосферном давлении изображена на рис. 67. Установка состоит из перегонной колбы, насадки Вюрца, снабженной термометром (вместо колбы с насадкой можно использовать колбу с отводной трубкой — колбу Вюрца), водяного холодильника, алонжа и приемной колбы.

При сборке установки следует руководствоваться следующими правилами.

1. Перегонную колбу выбирают с таким расчетом, чтобы перегоняемая жидкость занимала не менее $1/2$ и не более $2/3$ ее объема.

2. Температура паров перегоняемого вещества измеряется перед отводной трубкой, но не над самой поверхностью жидкости. Шарик термометра должен полностью омываться парами, для чего его располагают на 0,5—1 см ниже отверстия отводной трубки.

3. Холодильники с водяным охлаждением применяют для перегонки жидкостей, кипящих при температуре не выше 140—150 °С. Более высококипящие вещества перегоняются с использованием воздушных холодильников (см. рис. 45).

4. При необходимости предохранять перегоняемый продукт от влаги воздуха к отводу алонжа присоединяют хлоркальциевую трубку. Если приемник присоединяется к алонжу с помощью шлифа или пробки, запыкать отвод алонжа нельзя — прибор обязательно должен иметь сообщение с атмосферой.

5. Установку закрепляют на штативах таким образом, чтобы при необходимости прекратить перегонку можно было опустить обогревающую баню, не поднимая всей установки.

Следует также позаботиться о том, чтобы во время перегонки можно было быстро заменить приемник, не разбирая установки. Для этого приемник должен стоять на специальной подставке или на подъемном столике (рис. 68), а не на поверхности рабочего стола.

Описанная выше установка для простой перегонки не является единственно возможной. Более компактна установка с вертикальным расположением холодильника (рис. 69), благодаря чему она может быть закреплена на одном штативе вместо двух. Чтобы установить холодильник вертикально, отводную трубку колбы Вюрца или насадки Вюрца изгибают под прямым углом вниз. Если близкое расположение приемного сосуда и источника нагрева нежелательно, между ними помещают кусок асбеста.

Во многих отношениях удобней приборы для перегонки, изображенные на рис. 70. От традиционной установки они отличаются тем, что пары перегоняемого вещества поступают на охлаждение в водяной

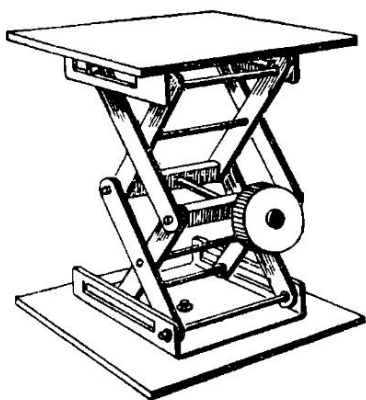


Рис. 68. Подъемный столик-подставка.

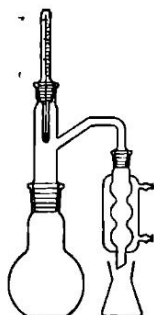


Рис. 69. Установка для простой перегонки с вертикальным расположением холодильника.

холодильник снизу. Это возможно благодаря применению пазов специальных конструкций. Приемниками конденсата в таких установках обязательно служат колбы со шлифами.

Вертикальное расположение установки во всех случаях позволяет использовать эффективные холодильники — шариковый, со змеевиковым охлаждением и др. При расположении холодильника под небольшим углом (см. рис. 67) приходится применять сравнительно менее эффективные холодильники Либиха с прямой внутренней трубкой; шариковый и другие холодильники в этом случае задерживают некоторое количество конденсата, что не всегда допустимо.

После сборки установки проверяют еще раз надежность ее крепления, вынимают термометр, вставляют воронку, хвостик которой приходится несколько ниже отводной трубки, и заливают в колбу через воронку перегоняемую жидкость. Далее в колбу бросают несколько «кипелок» — маленьких осколков фарфоровой посуды, кусочков кирпича или гранул цеолита. В качестве «кипелок» можно использовать также несколько запаянных с одного конца капилляров, длина которых должна быть приблизительно

равна диаметру колбы. Капилляры помещают в перегонный сосуд открытым концом вниз. При нагревании жидкости «кипелки» выделяют пузырьки воздуха, которые являются центрами кипения и обеспечивают равномерное кипение без толчков и местных перегревов. Иногда при длительной перегонке «кипелки» перестают действовать. Добавлять свежие «кипелки» в кипящую жидкость нельзя. Нужно сперва убрать источник нагрева и подождать, пока жидкость в колбе охладится на несколько градусов ниже температуры ее кипения. После добавления свежих «кипелок» можно возобновить нагревание и продолжать перегонку. Добавление «кипелок» к кипящей жидкости неизбежно приводит к бурному ее вскипанию и выбросу из колбы.

Нагрев бани начинают лишь после того, как в рубашку холодильника будет пущена вода. Рабочая температура бани должна превышать температуру кипения отгоняемой жидкости примерно на 20—30 °С. Эта разница может быть немного больше или меньше в зависимости от желаемой скорости перегонки, летучести перегоняемой жидкости, высоты подъема ее паров и других факторов. При соблюдении указанной разности температур, во-первых,

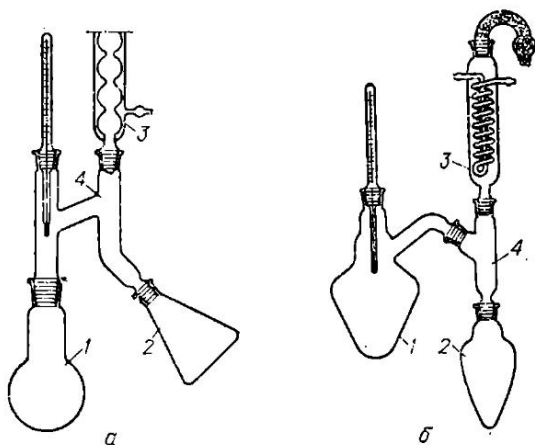


Рис. 70. Возможные варианты (а, б) сборки установок для перегонки жидкостей:

1—перегонная колба; 2—приемный сосуд; 3—холодильник; 4—насадка со шлифами.

уменьшается возможность перегрева жидкости и достигается более равномерное ее кипение, а во-вторых, даже если момент окончания перегонки будет упущен, оставшиеся в колбе примеси или более высококипящий компонент не будут отгоняться, поскольку температура их кипения окажется выше температуры бани.

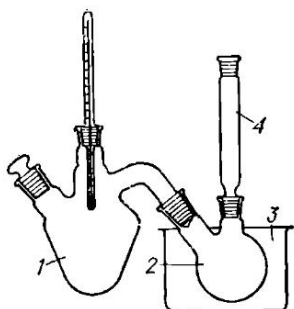
При необходимости быстрого понижения температуры бани, например для уменьшения интенсивности кипения, если оно стало слишком бурным, в баню (но не в колбу) добавляют немного холодного теплоносителя — воды, масла, глицерина. Быстро уменьшить обогрев колбы можно также, слегка опустив баню.

Скорость отгонки жидкости в случае простой перегонки не имеет решающего значения. Ограничение скорости перегонки обусловлено производительностью холодильника, в котором должны успевать полностью сконденсироваться поступающие пары жидкости. Внимательного наблюдения за состоянием холодильника вполне достаточно, чтобы убедиться в исправном его действии. В сомнительных случаях можно потрогать форштосс — во время перегонки он должен оставаться холодным. Если же форштосс и алонж нагреваются, значит холодильник не справляется со всей массой паров и интенсивность кипения нужно уменьшить.

Второе ограничение скорости простой перегонки связано с возможностью уноса вместе с парами мелких брызг жидкости, неизбежно образующихся при интенсивном кипении. В большинстве случаев уноса брызг удастся избежать при достаточно высоком расположении отводной трубки, имеющей форму колена с небольшой восходящей частью, или при использовании насадки Кляйзена (см. рис. 77). Для предотвращения преждевременной конденсации паров горло колбы и часть насадки ниже отводной трубки в случае перегонки высококипящих жидкостей изолируют с помощью асбестового шнура. При перегонке жидкостей, склонных к образованию брызг, применяют специальные насадки с каплеуловителями различных конструкций (см. рис. 5, а). Очень хорошо защищает от разбрызгивания жидкости рых-

Рис. 71. Прибор для перегонки твердых при комнатной температуре веществ:

1—перегонная колба; 2—приемный сосуд; 3—охлаждающая баня; 4—обратный воздушный холодильник.



лый кусок стеклянной ваты, укрепленный стеклянной нитью в горле колбы перед отводной трубкой.

Нельзя отгонять жидкость из перегонной колбы досуха. Перегонку следует прекращать, когда в колбе еще остается небольшое количество жидкости. Обычно в конце перегонки количество образующихся в единицу времени паров уменьшается, в связи с чем температура, показываемая термометром, может падать. Не следует при этом, как иногда делают неопытные работники, повышать температуру обогревающей бани.

Перегонка твердых при обычной температуре веществ осложняется возможностью кристаллизации продукта до того, как он попадет в приемник, — в алонже, холодильнике и даже отводной трубке. Периодическое отогревание продукта коптящим пламенем горелки или инфракрасной лампы — недостаточно надежный и требующий постоянного наблюдения за процессом метод. Если — по случайному недосмотру вещество образует плотную пробку, может произойти взрыв из-за повышения давления в приборе. Для перегонки продуктов, имеющих температуру плавления ниже 80°C , можно порекомендовать использование холодильника, в рубашку которого подается горячая вода, и укороченного широкого алонжа. Универсальный прибор для перегонки застывающих при комнатной температуре веществ изображен на рис. 71. Перегонная колба имеет широкое горло для загрузки твердого продукта и широкую отводную трубку. Непосредственно к отводной трубке присоединен приемник — двухгорлая колба, которая погружается в охлаждающую баню. Конденсация паров в этом случае происходит

в самом приемнике, который дополнительно может быть снабжен на выходе воздушным или водяным холодильником.

ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

К перегонке с водяным паром прибегают при необходимости очистки или выделения из реакционной смеси нерастворимых или труднорастворимых в воде высококипящих органических соединений. Преимущества этого метода перед обычной перегонкой или перекристаллизацией особенно ярко проявляются в тех случаях, когда очищаемый продукт загрязнен большим количеством смолистых примесей или разлагается при температуре кипения даже под вакуумом.

Простейшая установка для перегонки с водяным паром изображена на рис. 72. При ее сборке следует руководствоваться следующими рекомендациями.

1. Трубка для водяного пара должна доходить почти до дна перегонной колбы. Весьма желатель-

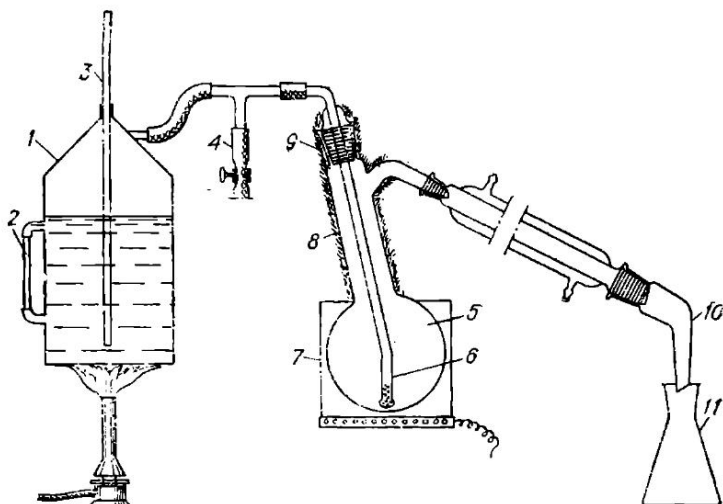


Рис. 72. Установка для перегонки с водяным паром:

1—парообразователь; 2—водомерное стекло; 3—предохранительная барометрическая трубка; 4—сборник конденсата; 5—перегонная колба; 6—барботер; 7—нагревательная баня; 8—теплоизоляция; 9—пружинки; 10—алонж; 11—приемный сосуд.

но, чтобы трубка оканчивалась небольшим утолщением со множеством мелких отверстий — барботером. При использовании обычной трубки без барботера пар проходит через жидкость крупными пузырями и не успевает полностью насыщаться парами перегоняемого вещества. Расход пара оказывается неоправданно большим, а скорость перегонки весьма невысокой. В приемнике собирается много лишней воды.

2. Чтобы брызги перегоняемой жидкости не попадали с паром в отводную трубку, выбирают круглодонную длинногорлую колбу и устанавливают ее с небольшим наклоном к парообразователю. Перегоняемый раствор должен занимать не более $\frac{1}{3}$ объема колбы.

3. При отсутствии центральной паровой линии водяной пар получают в металлическом парообразователе («паровике»), снабженном водомерным стеклом и предохранительной трубкой. Последняя должна быть плотно вставлена в горло «паровика» на резиновой пробке и доходить почти до его дна. Длина предохранительной трубки должна быть не менее 70—80 см. Трубка играет роль предохранительного клапана. При повышении давления в системе (например, если в холодильнике образовалась «пробка» твердого продукта) вода из паровика выбрасывается через трубку. Работать без предохранительной трубки категорически запрещается.

Если пар берут из центральной паровой линии, перед перегонной колбой обязательно помещают предохранительный сосуд с трубкой, который отличается от паровика только дополнительным патрубком для ввода пара.

4. Пар из центральной паровой линии или полученный в паровике всегда несет с собой некоторое количество воды, которую перед введением пара в колбу следует отделить. Для этой цели в резиновый шланг непосредственно перед барботером вставляют стеклянный тройник, снабженный винтовым зажимом, с помощью которого периодически спускают накопившийся конденсат.

5. Скорость подачи пара, а значит и скорость перегонки, ограничивается в основном мощностью холодильника. Если перегонке подвергают твердое

вещество, которое может застыть при охлаждении, предпочтительнее применить холодильники Либиха с прямой широкой внутренней трубкой. Иногда для обеспечения высокой скорости перегонки приходится соединять последовательно несколько холодильников. Применение алонжа в таких случаях необязательно. Приемники, в качестве которых могут служить обычные химические стаканы или широкогорлые колбы, подставляются прямо под форштосс холодильника. По мере накопления в холодильнике застывшего продукта следует периодически прекращать подачу охлаждающей воды, не допуская образования плотной пробки. Как только вещество расплавится, охлаждение немедленно возобновляют. Для соединений, имеющих температуру плавления выше 100°C , этот прием может оказаться малоэффективным. В таких случаях целесообразно использовать установку, аналогичную изображенной на рис. 70, но с холодильником Либиха, имеющим широкую внутреннюю трубку. Вертикальное расположение холодильника позволяет при необходимости проталкивать застывший продукт стеклянной палочкой или проволокой. Если продукт, плавящийся выше 100°C , хорошо отгоняется с водяным паром и приемник не приходится менять слишком часто, конденсацию паров удобно производить в охлаждаемой двухгорлой колбе, как и в приборе для простой перегонки твердых веществ (см. рис. 71). В некоторых случаях такая конструкция установки единственно приемлемая.

При перегонке с паром жидкостей следует использовать шариковые, змеевиковые и другие эффективные холодильники.

6. Во время сборки установки следует иметь в виду, что при большом расходе пара внутри перегонной колбы создается некоторое избыточное давление. Поэтому если установку собирают на резиновых пробках, они должны быть вставлены достаточно плотно. В случае применения нормальных конусных шлифов их обязательно уплотняют тугими пружинками. Отводная трубка перегонной колбы и внутренняя трубка холодильника должны иметь диаметр по крайней мере не меньше, чем у трубки для подвода пара.

Прежде чем подавать пар в перегонную колбу смесь воды и перегоняемого вещества в ней нагревают почти до температуры кипения, иначе за счет конденсации пара в колбе соберется очень много жидкости, что затруднит перегонку. В процессе перегонки, если это необходимо, перегонную колбу не прекращают нагревать, причем интенсивность нагревания регулируют таким образом, чтобы объем жидкости в колбе оставался на начальном уровне (примерно $\frac{1}{3}$ объема колбы).

Перегонку считают законченной лишь после того, как из холодильника начнет вытекать чистая вода. Если заранее известна растворимость перегоняемого вещества в воде, то в отдельном приемнике собирают определенную порцию чистого водяного отгона.

Прекращение перегонки и разбор установки обязательно начинают с того, что открывают зажим или трехходовой кран для соединения паровой линии с атмосферой. Если этого не сделать, массу из перегонной колбы может засосать в паропроводящую трубку.

Если с паром перегонялась жидкость, то она собирается под или над водным слоем. Ее отделяют от воды в делительной воронке и в зависимости от природы вещества подвергают дальнейшей обработке. Кристаллические вещества отделяют от воды фильтрованием.

В тех случаях, когда целевой продукт хотя бы слабо растворим в воде, перед его отделением конденсат снаружи охлаждают льдом. После отделения вещества водный раствор смешивают с собранным в конце перегонки водным отгоном, а чтобы еще выделить дополнительное количество вещества, прибегают к высаливанию. Оно заключается в том, что после отделения выпавшего продукта в водном конденсате растворяют такое количество поваренной соли, чтобы получился почти насыщенный ее раствор. Выделение вещества происходит в результате уменьшения его растворимости в растворе соли по сравнению с растворимостью в воде.

Иногда целевой продукт экстрагируют из водного раствора подходящим растворителем (см. стр. 123).

Следует отметить, что для перегонки с водяным паром совсем не обязательно подавать пар в перегонную колбу извне; он может быть получен и в самой колбе. Для этого перегонке подвергают смесь очищаемого вещества и достаточного количества воды. Установку в этом случае используют такую же, как и для простой перегонки, только перегонную колбу следует взять с длинным горлом. При необходимости воду можно добавлять в колбу через капельную воронку, которую вставляют вместо термометра. Этот прием используют для перегонки малых количеств вещества, а также в тех случаях, когда продукт хорошо отгоняется с водяным паром и для его перегонки требуется не очень большое количество воды.

Разновидностью описанного процесса является перегонка с перегретым водяным паром. Рост температуры подаваемого пара резко повышает производительность операции и особенно рекомендуется для перегонки с паром малолетучих веществ. Процентное содержание таких соединений в дистиллате увеличивается в десятки раз при использовании пара с температурой около 150°C и в сотни раз — при повышении температуры пара до 200°C . Разумеется, к этому приему можно прибегать только в тех случаях, когда нет опасности разложения вещества при повышенной температуре.

С целью получения перегретого пара его пропускают через пароперегреватель — медный змеевик, помещенный в нагретую до нужной температуры масляную баню. Перегонную колбу также как можно глубже погружают в жидкостную баню, которую нагревают на несколько градусов выше температуры пара. Подавать пар в несобогреваемую колбу не имеет смысла: он неизбежно остынет и перегонки с перегретым паром не получится. Для упрощения установки можно расположить колбу и змеевик в одной бане. Трубка, по которой проходит перегретый пар, а также горло перегонной колбы должны быть тщательно изолированы, например асбестовым шнуром. Не следует забывать, что если перегонку проводят при температуре выше 140°C , пары должны поступать вначале в воздушный и только затем в водяной холодильник, который может лопнуть.

Можно проводить перегонку с перегретым паром и по упрощенной методике, хотя она и менее эффективна: до температуры выше 100°C нагревают только колбу с веществом, а водяной пар подают в нее прямо из «паровика». Перегрев пара в этом случае происходит непосредственно в перегонной колбе.

Если низкая летучесть вещества с водяным паром обусловлена заметной его растворимостью в воде, эффективность перегонки можно увеличить по крайней мере в несколько раз, добавляя в перегонную колбу минеральные соли, например хлорид натрия. Эффект добавки тем заметнее, чем выше концентрация соли. Увеличение содержания перегоняемого продукта в паровой фазе при добавлении хлорида натрия обусловлено не только уменьшением растворимости вещества в воде, но также повышением температуры кипения смеси.

Смесь органических соединений с различным основным или кислым характером удастся разделить перегонкой с паром, меняя рН среды, т. е. добавляя к перегоняемой смеси минеральную кислоту (например, серную или фосфорную) или щелочь. При этом кислоты отгоняются из кислых растворов, а основания — из щелочных.

ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА

С помощью однократной простой перегонки, как правило, не удастся чисто разделить на компоненты смесь двух или нескольких жидкостей с разницей в температурах кипения менее 80°C . При нагревании таких смесей вместе с легколетучей жидкостью испаряется также некоторое количество компонента с более высокой температурой кипения. В отличие от простой перегонки, при которой разделение составляющих смесь продуктов происходит только на стадии испарения, фракционная перегонка предусматривает частичную конденсацию образующихся паров и возвращение их обратно в перегонный сосуд. Конденсации и возврату в перегонную колбу подвергаются в первую очередь пары высококипящего компонента, а очищенные пары летучего продукта далее полностью конденсируются в холодильнике и собираются

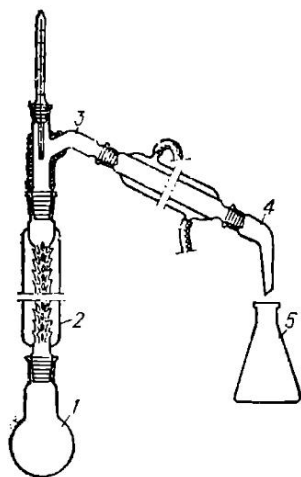


Рис. 73. Установка для фракционной перегонки с дефлегматором:

1—перегонная колба; 2—елочный дефлегматор; 3—насадка Вюрца; 4—алонж; 5—приемный сосуд.

в приемнике. Так поэтапно перегоняется вся жидкость.

Перегонка называется фракционной потому, что вся перегоняемая жидкость собирается в разные приемники отдельными порциями, которые называются фракциями. Первые фракции содержат преимущественно вещество с самой низкой температурой кипения, по-

следние — с самой высокой. Чистота разделения на отдельные фракции зависит от природы веществ, составляющих перегоняемую смесь, и от конструкции конденсирующих приборов — дефлегматоров или ректификационных колонок.

В лабораториях при фракционной перегонке обычно применяют дефлегматоры. На рис. 73 изображена установка для фракционной перегонки с дефлегматором. Существуют дефлегматоры различных конструкций, однако внимания заслуживают лишь наиболее простые и эффективные из них (елочного типа) и дефлегматоры с насыпной насадкой (стеклянные шарики, мелкие кольца, спирали). Хорошие дефлегматоры должны обеспечивать как можно большую поверхность соприкосновения поднимающихся паров со стекающим навстречу конденсатом, который называется флегмой.

Елочные дефлегматоры (рис. 74, а) выгодно отличаются от прочих небольшим сопротивлением движению паров, простотой изготовления, легкостью очистки; они удерживают сравнительно небольшое количество флегмы, что ценно при перегонке малых количеств веществ, и в то же время обеспечивают хороший контакт флегмы с парами.

Большая активная поверхность соприкосновения жидкости с парами может быть достигнута в дефлегматорах с насадкой (рис. 74, б). Часто применяющиеся в качестве насадки стеклянные бусы обладают минимальной удельной поверхностью и поэтому малоэффективны. Наиболее пригодной для заполнения лабораторных дефлегматоров и колонок считается насадка из одновитковых проволочных или стеклянных спиралей. Обычно используют проволоку диаметром 0,2—0,3 мм из нержавеющей стали или вихрома. С уменьшением диаметра спиралей увеличивается эффективность насадки, однако одновременно возрастает сопротивление движению паров в дефлегматоре. Оптимальный диаметр витков для приборов среднего размера равен 3—5 мм. Для изготовления одновитковых спиралей проволоку наматывают с помощью станка на металлический прут подходящего диаметра. Расстояние между витками примерно должно быть равно толщине проволоки. Полученную спираль снимают и разрезают по длине ножницами.

Следует однако иметь в виду, что даже самые хорошие лабораторные дефлегматоры обладают весьма ограниченной разделяющей способностью и пригодны лишь для грубого фракционирования, для очистки растворителей от малолетучих примесей и т. п.

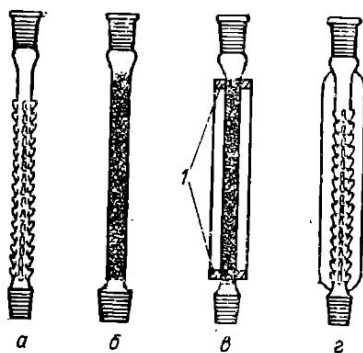


Рис. 74. Дефлегматоры для фракционной перегонки:

а — елочный дефлегматор; б — дефлегматор с насадкой; в — теплоизоляция дефлегматора с помощью муфты из стеклянной трубки; г — дефлегматор с вакуумной рубашкой; 1 — корковые пробки.

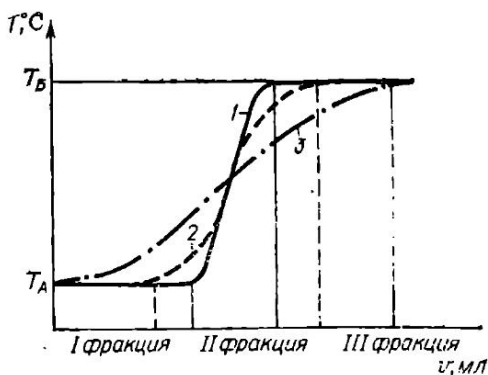


Рис. 75. График разгонки двухкомпонентной смеси:

1 — хорошее разделение; 2 — удовлетворительное разделение; 3 — плохое разделение.

Удовлетворительное разделение с помощью дефлегматоров достигается лишь в тех случаях, когда разница в температурах кипения жидкостей составляет более 30°C .

На рис. 75 графически изображен ход разгонки двухкомпонентной смеси в системе координат температура паров — количество дистиллята. При хорошем и удовлетворительном разделении (кривые 1 и 2) в начале перегонки температура паров соответствует температуре кипения легколетучего компонента А и держится постоянной. В приемнике собирается I фракция — чистый компонент А. По мере уменьшения его содержания в перегонной колбе температура паров начинает повышаться. В зависимости от необходимой чистоты разделения и разницы между температурами кипения компонентов I фракцию собирают в интервале $2\text{--}5^{\circ}\text{C}$. Далее заменяют приемник и собирают промежуточную фракцию II, представляющую собой смесь двух компонентов. После того, как температура паров приблизится к температуре кипения компонента Б, начинают собирать III фракцию. При использовании более эффективного дефлегматора объем промежуточной фракции уменьшается. Ее либо подвергают повторной разгонке, либо отбрасывают.

Если температура паров ни в начале, ни в конце перегонки не держится постоянной, это указывает на

плохое качество разделения (кривая 3). Количество промежуточной фракции при этом будет составлять более $\frac{1}{3}$ от объема исходной смеси. В таких случаях для повышения качества разгонки следует использовать более эффективное оборудование. Ниже рассмотрены основные факторы, влияющие на эффективность фракционной перегонки с использованием дефлегматоров.

Высота дефлегматора. Размеры дефлегматора определяются количеством перегоняемой жидкости, температурой перегонки, требуемой полнотой разделения. С увеличением высоты рабочей части дефлегматора увеличивается и его разделяющая способность. Иногда прибегают к последовательному соединению двух—трех коротких дефлегматоров, причем выше располагают дефлегматоры несколько меньшего диаметра в соответствии с уменьшением количества паров по высоте. Однако применение конструкций выше 80—90 см вряд ли целесообразно: вследствие неизбежных теплопотерь пары конденсируются в насадочной части и могут просто не достигнуть отводной трубки даже при интенсивном кипении жидкости в перегонной колбе. Кроме того, увеличение объема дефлегматора приводит к увеличению потерь перегоняемого продукта: жидкость, орошающая насадку, после окончания перегонки стекает обратно в колбу II, таким образом, не может быть перегнана.

Скорость перегонки. В отличие от простой перегонки, скорость которой ограничивается только возможной интенсивностью кипения жидкости и производительностью холодильника, скорость фракционной перегонки во многом определяет качество фракционирования. Превышение оптимальной скорости приводит к нарушению равновесия между флегмой и парами, и дефлегматор оказывается практически бесполезным. Кроме того, слишком высокая скорость испарения обычно вызывает «захлебывание» дефлегматора. При этом флегма не стекает спокойно по насадке, а скапливается в какой-либо ее части, пропуская пары в виде крупных пузырей. Разделения компонентов при таком режиме работы не происходит. Оптимальная интенсивность перегонки может быть различной в зависимости от типа насадки, размеров

дефлегматора, количества перегоняемой жидкости и состава смеси. При средней скорости в приемник должно поступать не более 1—2 капли дистиллята в секунду. В любом случае уменьшение скорости перегонки приводит к повышению качества фракционирования, однако соответственно увеличивается и время операции.

Скорость перегонки регулируют обогревом перегонной колбы; обогреватель (как правило,— жидкостная баня, снабженная контактным термометром и реле) должен обеспечивать возможность поддержания строго постоянной температуры и плавного ее повышения.

Теплоизоляция. Для правильной работы дефлегматора его необходимо тщательно защитить от потери тепла (теплоизолировать). Применение дефлегматоров без изоляции — довольно распространенная грубая ошибка, резко снижающая качество фракционной перегонки. Надежность теплоизоляции должна быть тем выше, чем при более высокой температуре кипят разделяемые жидкости. Проще всего обмотать рабочую часть в несколько слоев асбестовым шнуром, однако при этом становится невозможным визуальное наблюдение за происходящими в дефлегматоре процессами. Проста и удобна для изоляции съемная муфта из более широкой стеклянной трубки, закрепленная с помощью двух корковых пробок (рис. 74, а). Более надежную изоляцию обеспечивает вакуумная рубашка (рис. 74, б). Верхнюю часть дефлегматора, свободную от насадки, не изолируют. За счет некоторого охлаждения у стенок часть паров здесь конденсируется и стекает вниз, образуя флегму.

Количество флегмы. Важным фактором, влияющим на качество фракционирования, является количество флегмы. Хорошее разделение достигается лишь в том случае, если большая часть паров образует флегму, а меньшая отводится в приемник.

В тех случаях, когда разница в температурах кипения подлежащих разделению жидкостей составляет менее 30 °С, даже самые хорошие дефлегматоры не обеспечивают удовлетворительного разделения. Лучшие результаты дает применение ректификационных колонок. От дефлегматоров они от-

личаются сравнительно большими размерами, более эффективной теплоизоляцией, иногда даже с дополнительным обогревом, но главное — наличием специального устройства, называемого голозкой, позволяющего производить полную конденсацию паров и распределение конденсата между орошением колонки и приемником.

Следует однако иметь в виду, что тонкое разделение близкокипящих жидкостей с применением ректификационных колонок является одной из сложных операций в лабораторной практике и нередко вызывает затруднения даже у опытных работников. Объяснение всех тонкостей ректификации выходит за рамки данного руководства. Если ректификация все же окажется необходимой, следует обратиться к специальным руководствам.

Обычные ректификационные колонки позволяют разделять смеси жидкостей, температуры кипения которых различаются на 7—10 °C. Имеются специальные колонки, которые дают возможность разделять жидкости с разницей в температурах кипения 1—2 °C.

ПЕРЕГОНКА ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ (В ВАКУУМЕ)

Перегонка под вакуумом применяется с целью снижения температуры кипения веществ. Это бывает необходимо в тех случаях, когда соединения разлагаются в процессе их перегонки при атмосферном давлении или их температура кипения выше 200 °C. Фракционная перегонка при пониженном давлении нередко позволяет добиться лучшей очистки. Объясняется это тем, что снижение температуры кипения с понижением давления у веществ из различных классов, например у кислот и эфиров, спиртов и углеводов, происходит не строго пропорционально. Поэтому в вакууме разница в температурах кипения компонентов разделяемой смеси может оказаться даже большей, чем при атмосферном давлении. Фракционная вакуум-перегонка может оказаться полезной также при разделении некоторых азеотропных смесей. При обычном давлении этиловый спирт, как

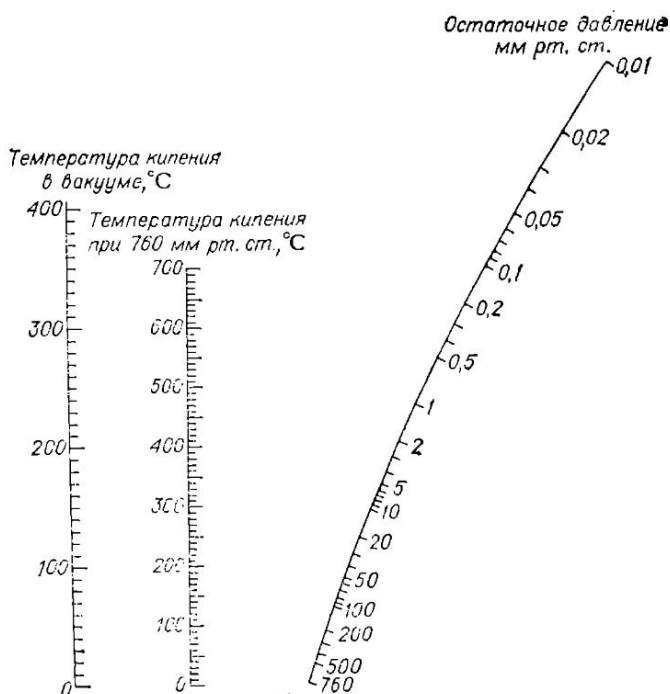


Рис. 76. Номограмма для определения температуры кипения веществ при пониженном давлении.

известно, дает с водой нераздельнокипящую смесь с содержанием воды 4,4% (масс.). При понижении давления до 10 кПа (75 мм рт. ст.) азеотропная смесь не образуется и спирт в принципе может быть отогнан от воды.

С другой стороны, вакуум-перегонка — более длительный процесс и связана с большим количеством экспериментальных трудностей, поэтому если вещество хорошо отгоняется при атмосферном давлении, не следует стремиться перегонять его под вакуумом.

При отсутствии литературных данных температуры кипения вещества в вакууме находят с помощью номограммы (рис. 76) на продолжении прямой линии, соединяющей температуру кипения этого вещества при атмосферном давлении и значение остаточного давления. Для ориентировочных расчетов можно

пользоваться также эмпирическим правилом: при снижении давления в два раза температура кипения веществ уменьшается примерно на 15°C .

В принципе как простая, так и фракционная перегонка под вакуумом проводится аналогично перегонке при атмосферном давлении, однако имеются и существенные отличия, на которые следует обратить особое внимание.

1. Установки для перегонки под вакуумом (рис. 77) собираются герметично, лучше всего на шлифах с использованием вакуумной смазки. Перед сборкой установки все стеклянные части должны быть тщательно осмотрены. В случае обнаружения дефектов, например мельчайших трещин, использовать деталь для работы под вакуумом нельзя. Следует также обращать внимание на чистоту шлифов. Даже небольшая песчинка на шлифе может вызвать его поломку, что при наличии разряжения в системе нередко приводит к взрыву.

2. Во всех случаях работать с вакуумными установками можно только в защитных очках или маске.

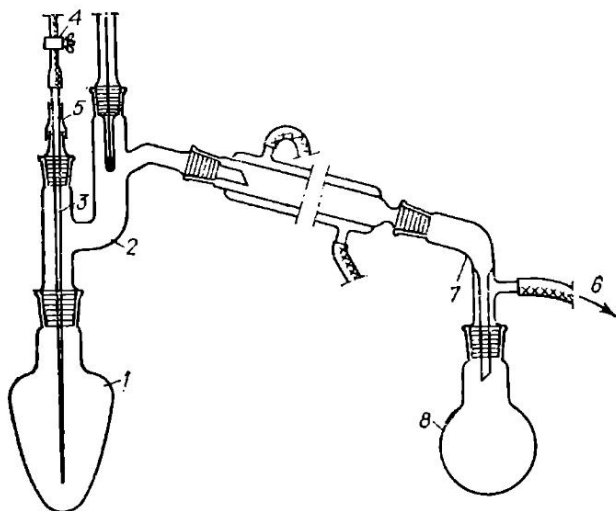


Рис. 77. Прибор для перегонки под вакуумом:

1—перегонная колба; 2—насадка Кляйзена; 3—капилляр; 4—зажим для регулирования подсоса воздуха в капилляр; 5—отрезок резинового шланга; 6—отвод к ловушке вакуумной системы; 7—алюмин; 8—приемный сосуд.

После подключения вакуума нельзя вносить какие-либо изменения в установку — подвинчивать зажимы лапок, поднимать или опускать установку и т. д.

3. Как перегонная колба, так и приемный сосуд обязательно должны быть круглодонными. **Применение плоскодонных колб в вакуумных установках запрещается.**

4. С целью обеспечения равномерного кипения при перегонке под вакуумом используют не «кипелки», а капилляр, через который под слой перегоняемой жидкости засасывается воздух или инертный газ. Капилляр вытягивают из стеклянной, лучше толстостенной, трубки. Конец его должен быть как можно более тонким. Широкий капилляр, во-первых, вызывает слишком бурное кипение, приводящее к брызгоуносу, а во-вторых, не позволяет достигнуть высокого вакуума. Для проверки пригодности капилляра оттянутый конец погружают в пробирку с какой-нибудь подвижной жидкостью, например эфиром, и сильно дуют в трубку. Через слой эфира при этом должны проскакивать очень мелкие пузырьки. Капилляр вводят либо через насадку Кляйзена (рис. 77), либо через второе горло колбы так, чтобы он почти доходил до дна, но не касался его. На верхний конец капиллярной трубки надевают отрезок резинового шланга, просовывают в него тонкую проволочку и зажимают винтовым зажимом. С помощью зажима можно регулировать подачу воздуха в капилляр, увеличивая или уменьшая тем самым интенсивность кипения.

5. При сборке вакуумных установок следует обращать внимание на диаметр отводных трубок, которые не должны быть слишком узкими. Установлено, что если диаметр перегонной колбы превышает диаметр отводной трубки более чем в десять раз, уже при средней скорости перегонки сопротивление движению паров оказывается выше допустимого. Давление внутри перегонной колбы при этом оказывается на несколько миллиметров ртутного столба выше, чем давление по манометру. Узкая отводная трубка или другие сужения на пути паров перегоняемого вещества нередко являются, таким образом, причиной того, что наблюдаемая температура кипения веще-

Рис. 78. «Паук» для сбора 3-х фракций конденсата при вакуум-перегонке.



ства оказывается выше ожидаемой. Из сказанного следует, что если желательно создать внутри перегонного сосуда давление менее 1—1,3 кПа (8—10 мм рт. ст.), внутренний диаметр отводной трубки для колб среднего размера (0,5—1 л) должен быть не менее 10—12 мм, для небольших колб (50—100 мл) — не менее 5 мм.

6. Если в случае перегонки при атмосферном давлении смена приемников для отбора различных фракций конденсата не представляет каких-либо затруднений, при вакуум-перегонке такую необходимость следует предусмотреть заранее.

При необходимости отбора 3—4 фракций используют так называемые «пауки» (рис. 78). Направить конденсат в тот или другой приемник можно осторожным поворотом «паука» вокруг оси.

7. При использовании установки, изображенной на рис. 77, конец шланга вакуумной системы надевают на отводную трубку алонжа. Однако при длительной перегонке, особенно если температура кипения жидкости невысока, часть конденсата испаряется и беспрепятственно уносится в вакуумную систему. Указанного недостатка полностью лишены приборы, собранные по тому же принципу, что и изображенные на рис. 70 (обязательно использовать круглодонные колбы, капилляр!), поскольку отвод к насосу в них подсоединяется к верхнему отверстию холодильника. Это обстоятельство делает их особенно удобными для простой вакуум-перегонки.

После сборки установки ее обязательно проверяют на герметичность, для чего включают вакуум и следят за показаниями манометра. Хорошо собранная установка после отсоединения насоса держит вакуум по крайней мере несколько минут. Если установка пригодна для работы, в нее помещают перегоняемое вещество, подключают вакуум, регулируют ток газа через капилляр так, чтобы он давал струйку очень маленьких пузырьков, и только после этого

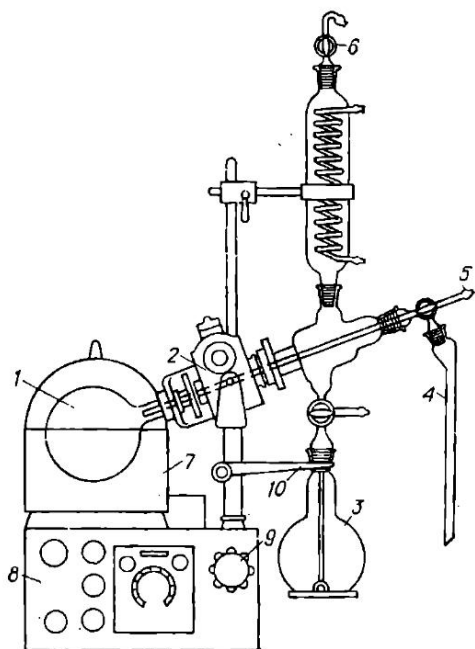


Рис. 79. Ротационный испаритель ИР-1М:

1 — вращающаяся колба с исходным раствором; 2 — привод; 3 — приемный сосуд; 4 — грубка, через которую испарительная колба наполняется исходным раствором; 5 — отвод для соединения испарителя с атмосферой; 6 — переходник с краном для подключения испарителя к вакуумной системе; 7 — жидкостная баня; 8 — блок управления, обеспечивающий автоматическое поддержание температурного режима в бане; 9 — рукоятка подъемного механизма для извлечения колбы из бани; 10 — зажим для поддержания приемной колбы.

начинают постепенное повышение температуры обогревающей бани. Поступать наоборот, т. е. вначале нагреть содержимое перегонной колбы, а затем создать разрежение в приборе, нельзя — это может привести к бурному вскипанию жидкости и перебросу ее в приемник.

Перегонку заканчивают в следующей последовательности: вначале отключают обогрев перегонной колбы, затем осторожно впускают в систему воздух, соединяя ее с атмосферой при помощи специального крана (см. рис. 21), отключают вакуум-насос, и после охлаждения установки разбирают ее, начиная с отсоединения приемной колбы с перегнанной жидкостью,

Очень удобны для простой вакуум-перегонки ротационные испарители (рис. 79). Их преимущества ярче всего проявляются при необходимости удаления растворителей из концентрированных растворов, при перегонке пенящихся жидкостей, которые обычно доставляют экспериментаторам особенно много хлопот. Для правильной работы испарителя раствор нагревают не до кипения. Интенсивное испарение достигается благодаря увеличению поверхности жидкости за счет непрерывного вращения перегонной колбы. Ротационный испаритель должен быть обязательной принадлежностью лабораторий, в которых часто занимаются перегонкой, ибо он позволяет сэкономить много труда и времени.

14

ВОЗГОНКА (СУБЛИМАЦИЯ)

Некоторые твердые вещества при нагревании способны активно испаряться до достижения температур их плавления. Обратный переход паров в твердое состояние происходит сразу, минуя жидкую фазу. Такой процесс называется возгонкой или сублимацией и применяется для очистки веществ.

Возгонка, даже однократная, как правило, приводит к получению вполне чистого продукта и нередко заменяет несколько перекристаллизаций. Она может быть использована как для окончательной очистки продукта, так и для предварительного отделения летучего соединения от нелетучих примесей. От перекристаллизации возгонка выгодно отличается также более высоким выходом чистого продукта (98—99%).

С другой стороны, возгонка — весьма длительный процесс, поэтому его обычно используют для очистки небольших количеств веществ. Область применения этого метода ограничена также тем, что способность многих твердых соединений сублимироваться столь ничтожна, что не может быть использована для препаративных целей.

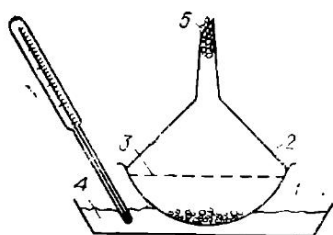


Рис. 83. Простейший прибор для возгонки:

1—фарфоровая чашка с веществом; 2—стеклянная воронка; 3—кружок фильтровальной бумаги с отверстиями; 4—песчаная баня; 5—вата.

Поскольку скорость испарения пропорциональна общей площади поверхности испарения, подвергаемое возгонке вещество необходимо как можно тоньше измельчать. Не следует также допускать плавления вещества при возгонке, поскольку это ведет к падению скорости процесса вследствие резкого уменьшения поверхности вещества.

Применение разрежения, так же как и при перегонке, снижает температуру, при которой вещества начинают возгоняться, поэтому под вакуумом удастся сублимировать многие труднолетучие соединения.

При выборе приборов для возгонки следует отдавать предпочтение конструкциям, в которых расстояние между возгоняемым веществом и поверхностью конденсации минимально. С уменьшением этого расстояния возрастает скорость возгонки.

Для сублимации небольших количеств легко возгоняющихся веществ может быть использован про-

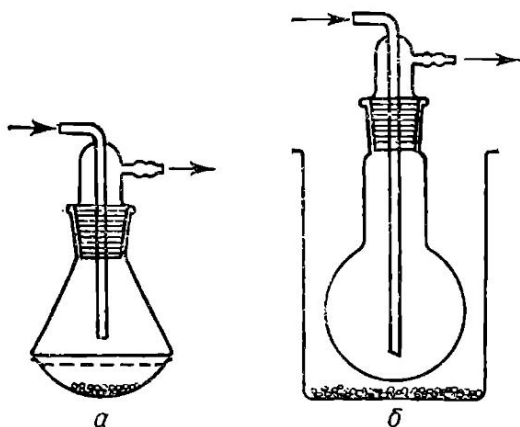
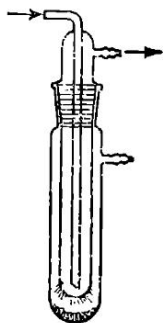


Рис. 81. Приборы (а, б) для возгонки с конденсацией паров на охлаждаемых поверхностях.

Рис. 82. Прибор для возгонки небольших количеств веществ в вакууме.



стейший прибор, состоящий из фарфоровой чашки, часового стекла и обычной химической воронки (рис. 80). Возгоняемое вещество нагревают на песчаной бане; возгон собирается на холодных стенках воронки, откуда его следует периодически счищать. Чтобы кристаллы возгона не падали обратно в чашку, вещество покрывают кружком фильтровальной бумаги или асбеста, проколов в нем несколько отверстий.

Во многих случаях предпочтительнее проводить конденсацию на охлаждаемую поверхность. Из всех предложенных для этой цели приборов наиболее простыми и в то же время обеспечивающими минимальное расстояние до поверхности конденсации являются приспособления, изображенные на рис. 81.

Обычно применяемый прибор для возгонки небольших количеств веществ в вакууме приведен на рис. 82. К его недостаткам относится необходимость периодического отключения вакуума и разборки прибора для соскабливания возгона.

В вакуум-сублиматоре, изображенном на рис. 83, возгон собирается в горизонтально расположенном холодильнике с достаточно широкой внутренней трубкой. Во избежание преждевременной конденсации продукта колбу с возгоняемым веществом по самое горло погружают в нагретую до нужной температуры жидкостную баню. Небольшой ток воздуха или инертного газа, подаваемый в колбу через капилляр, способствует эффективному отводу паров от поверхности испарения, что резко повышает производительность прибора.

Для предотвращения уноса мельчайших частиц вещества с током газа в отводное горло колбы целесообразно впаять пористую стеклянную перегородку, однако при небольшом расходе газа эта мера не обязательна. В зависимости от свойств очищаемого вещества и его количества можно изменять конструкцию

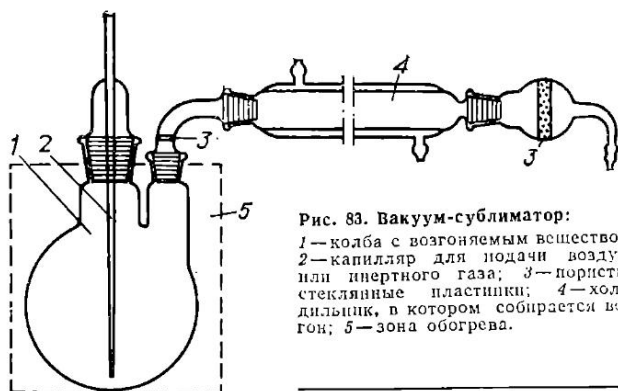


Рис. 83. Вакуум-сублиматор:

1—колба с возгоняемым веществом; 2—капилляр для подачи воздуха или инертного газа; 3—пористые стеклянные пластинки; 4—холодильник, в котором собирается возгон; 5—зона обогрева.

отдельных частей прибора, не меняя принципа его действия. Так, различными могут быть форма колбы и способ ее обогрева. В качестве конденсатора для сублимации больших количеств вещества очень удобна охлаждаемая снаружи двухгорлая колба.

15

СУШКА

В химии процесс сушки имеет специфические особенности вследствие чрезвычайно разнообразия свойств осушаемых материалов и веществ. При выборе рационального способа сушки необходимо учитывать такие факторы, как реакционная способность веществ, их стойкость к повышенной температуре и окислению, гигроскопичность, дисперсность, прочность связи с водой, желаемая степень осушки и т. п.

В зависимости от агрегатного состояния вещества различают сушку твердых (в том числе пастообразных) тел, жидкостей и газов.

СУШКА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Предварительная обработка высушиваемых веществ

Как правило, высушивание твердых материалов — довольно длительный процесс. В то же время с помощью несложной предварительной обработки высушиваемых веществ удастся в отдельных случаях сократить общее время операции в несколько десятков раз.

Удаление избытка растворителя. Сырой продукт тщательно отжимают между листами фильтровальной бумаги, на фильтр-прессе, на фильтрующей центрифуге или отсасывают на воронке Бюхнера.

Замещение удаляемой жидкости легколетучим растворителем. Если вещество необходимо высушить от воды, его промывают несколько раз небольшими количествами спирта или ацетона на воронке Бюхнера. Высококипящие углеводороды отмывают гексаном, эфиром, метилхлоридом и т. п. Важно лишь, чтобы легколетучий растворитель хорошо смешивался с удаляемым, не вступал во взаимодействие с осущаемым веществом и не растворял его. Последующая сушка — удаление низкокипящей жидкости — происходит быстрее и в более мягких условиях. При промывке легколетучим растворителем вещество подвергается дополнительной очистке.

Увеличение поверхности испарения. Крупные комки высушиваемого вещества измельчают и равномерно распределяют по возможности более рыхлым и тонким слоем.

Сушка на открытом воздухе

Процесс естественной сушки подкупающе прост, но он может быть использован лишь в тех случаях, когда высушиваемый продукт негигроскопичен, легко отдаст влагу, не склонен к окислению. В зависимости от свойств вещества, его количества, исходной влажности и других факторов естественная сушка продолжается от нескольких часов до нескольких дней. Поэтому сушку на открытом воздухе можно рекомендовать только тогда, когда время процесса

не имеет решающего значения. Следует также учесть, что «воздушно-сухой» продукт всегда содержит некоторое количество влаги. Если желательно получить абсолютно сухое вещество, надо воспользоваться более эффективными способами сушки.

Обдувание высушиваемого продукта воздухом с помощью специальных приспособлений или даже обычного настольного вентилятора значительно ускоряет процесс сушки. При этом скорость воздушного потока должна быть не слишком высокой, чтобы не происходило уноса частиц сухого вещества.

Небольшие количества веществ удобно сушить, прокачивая воздух через слой продукта на установке для фильтрования. Этот несложный прием позволяет в некоторых случаях сократить время сушки до нескольких минут. Вещество в воронке Бюхнера следует уплотнить и прикрыть слоем фильтровальной бумаги для защиты от пыли. Не рекомендуется прокачивать воздух при сушке от легколетучих растворителей — эфира, ацетона и т. п. При испарении последних вещество сильно охлаждается и на нем интенсивно конденсируется влага воздуха.

Сушка в эксикаторе

Высушивание в эксикаторе над веществами, поглощающими влагу, — такой же длительный процесс, как и сушка на открытом воздухе, однако по сравнению с ней позволяет добиться гораздо более полного удаления влаги даже из гигроскопичных соединений.

Некрупные куски твердого поглотителя или концентрированную серную кислоту помещают в фарфоровой чашке на дно эксикатора. Осушаемое вещество в широком открытом сосуде, например в чашке Петри, ставят на фарфоровый вкладыш эксикатора. С целью экономии осушителя вещество рекомендуется сперва подсушить на воздухе, а для окончательной сушки поместить в эксикатор. Полнота высушивания в данном случае зависит от сравнительной гигроскопичности осушаемого соединения и осушителя. Так, если для сушки легко отдающих влагу веществ эксикатор можно снарядить хлоридом кальция или концентрированной

серной кислотой, то для полного обезвоживания гигроскопических соединений используют более эффективные осушители — фосфорный ангидрид, цеолиты и т. п.

Сушка с помощью сухих газов

Продувая сухой воздух сквозь осушаемое вещество с достаточно зернистой структурой можно добиться такого же полного удаления влаги, как и в эксикаторе, но с гораздо меньшими затратами времени. Применение сухого инертного газа дает возможность сушить окисляющиеся на воздухе соединения.

Если лаборатория не располагает специальными установками для сушки в струе газа, можно воспользоваться воронкой Бюхнера или воронкой с пористой стеклянной перегородкой. В воронку Бюхнера (см. стр. 105) помещают слой фильтровальной бумаги или ткани, насыпают высушиваемое вещество, накрывают сверху стеклянной химической воронкой, через трубку которой осуществляют подвод сухого газа. Подаваемый воздух осушают, пропуская через поглощительные колонки, заполненные каким-либо дешевым осушителем. В большинстве случаев можно воспользоваться азотом из баллона без дополнительной сушки. Скорость струи газа не должна быть слишком высокой. Увеличение его расхода лишь незначительно повышает скорость сушки, так как газ не успевает насыщаться парами растворителя.

Сушка в вакуум-эксикаторе

Применение вакуума — широко распространенный метод интенсификации процесса сушки твердых веществ в химических лабораториях. Даже неглубокое разрежение, создаваемое, например, водоструйным насосом, увеличивает скорость испарения воды в несколько десятков раз. Метод достаточно прост и удобен, обеспечивает полное удаление влаги даже из трудноосушаемых материалов, применим практически к любым химическим соединениям, в том числе

сильно гигроскопичным, склонным к окислению и разлагающимся при нагревании.

Обычно сочетают применение вакуума и осушителей, для чего используют вакуум-эксикаторы. Осушаемое вещество и поглотитель размещают в эксикаторе, как и при сушке без вакуума (см. стр. 158). Затем плоский шлиф эксикатора смазывают вакуумной смазкой и закрывают крышкой, снабженной вакуумным краном. Отвод крана с помощью резинового шланга подсоединяют к водоструйному насосу через предохранительную склянку. **После достижения максимального вакуума кран эксикатора следует закрыть, чтобы пары воды из водоструйного насоса не проникли в эксикатор.** В процессе сушки необходимо изредка включать насос, чтобы предотвратить падение вакуума в системе. Когда вещество уже почти высохнет, с целью окончательной досушки можно создать в эксикаторе более глубокое разрежение с помощью масляного насоса.

Сушка при нагревании

Повышение температуры — наиболее распространенный способ ускорения процесса сушки. Нагревание от 20 до 40 °C увеличивает скорость испарения воды в 3 раза, от 20 до 60 °C — в 9 раз, а от 20 до 80 °C — в 20 раз. Нагревание позволяет удалить не только свободную, но и связанную, например входящую в состав кристаллогидратов влагу, что не удается при использовании других способов сушки. С помощью нагревания удастся регенерировать многие осушители — хлорид кальция, силикагель, оксид алюминия, цеолиты и др. Более того, при повышенной температуре некоторые вещества способны отщеплять воду. Так, гидроксиды многих металлов, например магния, алюминия, при нагревании образуют соответствующие оксиды и воду.

В то же время неоправданное превышение допустимой температуры сушки нередко приводит в лабораторной практике к непоправимой порче высушиваемых продуктов.

Успешное проведение сушки при нагревании возможно лишь при соблюдении следующих правил.

1. Нельзя применять нагрев для сушки веществ, свойства которых недостаточно изучены.

2. При выборе температурного режима сушки следует учитывать возможность возгонки, разложения или окисления вещества при повышенной температуре. Максимальная температура сушки должна быть на 30—40 °С ниже температуры плавления вещества. Поскольку точка плавления влажных химических соединений резко снижается, в процессе сушки температуру следует повышать постепенно по мере удаления влаги.

3. Недопустимо для ускорения процесса превышать рекомендуемый в литературе температурный интервал сушки.

4. Категорически запрещается использовать для сушки нагревательные элементы с открытой спиралью, открытое пламя и другие источники с нерегулируемым тепловым потоком.

5. Вещество во время сушки рекомендуется время от времени перемешивать, измельчая образующиеся комки.

6. Следует избегать прямого контакта высушиваемого соединения с нагретыми поверхностями.

7. Вещества, склонные к окислению, следует сушить при нагревании в вакууме или с применением инертного газа.

Высушивание при нагревании и атмосферном давлении обычно проводят в сушильных шкафах. Этот метод можно рекомендовать только для сушки химически устойчивых веществ со сравнительно высокой температурой плавления. Большинство современных химических лабораторий оборудованы электрическими сушильными шкафами с терморегуляторами. Шкафы с газовым обогревом или без автоматического регулирования температуры нельзя использовать для сушки химических веществ. При высушивании от органических растворителей шкаф должен находиться под вытяжкой.

В последнее время в лабораторной практике для сушки небольших количеств веществ все чаще используют лампы инфракрасного излучения. Следует, однако, учитывать, что такие лампы

дают очень мощный тепловой поток. Поэтому перед тем, как поместить под рефлектор вещество, необходимо отрегулировать высоту рефлектора и проверить температуру в зоне сушки с помощью термометра. Если вещество распределено достаточно тонким слоем, сушка продолжается не более 15 мин.

Одним из самых эффективных лабораторных способов высушивания является сушка в вакууме при нагревании. Для быстрого высушивания веществ в вакууме достаточно лишь небольшого повышения температуры. В лабораториях чаще всего используют вакуум-сушильные шкафы с электрообогревом. При работе с небольшими количествами веществ целесообразно пользоваться «пистолетными» сушилками (рис. 84). Высушиваемый продукт в специальной «лодочке» 1 помещают в резервуар 6. Последний обогревается парами кипящей жидкости. Нужную температуру сушки создают путем подбора органического растворителя с подходящей температурой кипения. Упрощенный вариант сушилки изображен на рис. 85. Вещество в резервуар 6 помещают в бюкс или широкой пробирке.

Иногда сушку сыпучих веществ проводят в приборах для перегонки под вакуумом (см. рис. 77). Продукт помещают непосредственно в перегонную

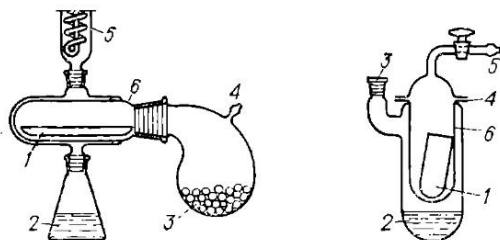


Рис. 84. «Пистолетная» сушилка:

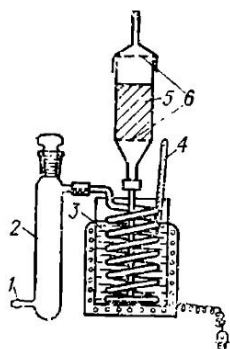
1—лодочка с осушаемым веществом; 2—сосуд с кипящим растворителем; 3—осушитель; 4—отвод к вакуумной системе; 5—обратный холодильник; 6—резервуар.

Рис. 85. Упрощенная вакуумная сушилка, обогреваемая парами органического растворителя:

1—пробирка с осушаемым веществом; 2—сосуд с кипящим растворителем; 3—горло для обратного холодильника; 4—крышка на плоском шлифе; 5—отвод к вакуумному насосу; 6—резервуар.

Рис. 86. Установка для сушки в струе нагретого инертного газа:

1—отвод для подачи газа; 2—колба с осушителем; 3—капиллярная банка с электрообогревом; 4—термометр; 5—осушаемое вещество; 6—фильтр.



колбу, которую обогревает на жидкостной бане. Подсос воздуха или инертного газа через капилляр способствует быстрому уносу паров и значительно ускоряет сушку. Пары воды или органического растворителя конденсируются в холодильнике и собираются в приемнике, что позволяет визуально наблюдать за скоростью сушки и определить ее окончание.

Применение ротационного испарителя (см. рис. 79) для сушки сыпучих веществ под вакуумом при нагревании сокращает время процесса в несколько раз за счет хорошего перемешивания продукта.

Сушка в струе подогретого газа — широко используемый в промышленности метод. По эффективности он превосходит сушку в вакууме при нагревании. Недостаточно широкое его применение в лабораторной практике можно объяснить лишь тяготением к традиционным методам работы. На рис. 86 изображена простейшая установка для сушки в струе нагретого инертного газа.

Определение конца сушки

Практика показывает, что некоторые вещества, кажущиеся совершенно сухими, могут содержать до 40% (масс.) влаги. Поэтому визуальному методу определения конца сушки доверять нельзя.

Обычным методом контроля является сушка до постоянной массы. Для этого порцию высушенного продукта взвешивают и направляют на контрольное досушивание, продолжительность которого должна составлять 15—20% от времени основной сушки, после чего взвешивают порцию вторично. При несовпадении результатов операцию повторяют. Если результаты двух последовательных взвешиваний совпадут,

сушка считается законченной. Для большей надежности досушивание следует проводить при более жестких условиях по сравнению с основной сушкой, не выходя при этом за допустимые для данного материала пределы. Можно, например, поднять температуру на 10—15°C (такой запас всегда должен быть).

В особо ответственных случаях остаточную влажность определяют с помощью анализа.

СУШКА ЖИДКОСТЕЙ

Удаление воды из органических растворителей проводят с помощью фракционной перегонки или обработки твердыми поглотителями. Другие способы обезвоживания используются лишь в специальных случаях.

Фракционная перегонка

Фракционную перегонку (см. рис. 141) целесообразно применять для обезвоживания только тех жидкостей, температура кипения которых значительно отличается от температуры кипения воды или азеотропной смеси с водой, если они таковую образуют.

Так, при нагревании влажного толуола сначала при постоянной температуре 84,1°C перегоняется смесь толуола с 19,6% (масс.) воды. Когда таким образом будет удалена вся влага, температура паров повышается до 110,5°C и перегоняется безводный толуол. Использование эффективных колонок или дефлегматоров (см. стр. 143) облегчает разделение азеотропных смесей. Подобным образом могут быть высушены четыреххлористый углерод, этилацетат, дихлорэтан, бензол и его гомологи, гексан, анилин, нитробензол, диметилформамид и многие другие растворители. Способностью указанных жидкостей образовывать азеотропные смеси с водой пользуются для осушки ряда других растворителей, например для получения абсолютного, т. е. безводного, этилового спирта. Азеотропная смесь спирта с водой перегоняется при 78,15°C и содержит 4,4% (масс.) воды. Таким образом, при ректификации сырого спирта он

не становится абсолютным. Если же к 95,6%-ному спирту прибавить некоторое количество бензола и подвергнуть смесь перегонке, сначала при 64,9 °C отгоняется тройная смесь, содержащая 74,1% (масс.) бензола, 18,5% спирта и 7,4% воды, затем при 68,24 °C — смесь 67,6% (масс.) бензола и 32,4% спирта, после чего при 78,3 °C — абсолютный спирт. Применение описанного метода ограничено, поскольку не для всех жидкостей удастся подобрать подходящие азеотропные смеси.

Сушка перегонкой имеет ряд недостатков: значительные потери растворителей, трудоемкость. В то же время для технических растворителей перегонка — наиболее приемлемый метод сушки, поскольку она обеспечивает одновременную очистку от примесей.

Высушивание органических растворителей твердыми осушителями

Обычно подлежащую осушению жидкость выдерживают в течение некоторого времени над твердым поглотителем, отделяют от него фильтрованием или декантацией (см. стр. 100) и при необходимости перегоняют.

Не следует брать сразу большое количество поглотителя. Если растворитель содержит много воды, его обрабатывают несколько раз небольшими порциями осушителя. При этом удалять основное количество воды рекомендуется с помощью дешевых поглотителей, а досушивать — с помощью более эффективных. Над последней порцией осушителя жидкость полезно оставить на ночь. Для ускорения процесса сушки целесообразно периодически встряхивать жидкость с осушителем.

Если требуется срочно высушить небольшое количество растворителя, его пропускают с небольшой скоростью через стеклянную трубку, наполненную подходящим осушителем.

Перегонка растворителя над поглотителем влаги является эффективным методом сушки только в том случае, если последний вступает в химическое взаимодействие с водой (см. стр. 171). Такие осушители,

как металлический натрий, борный и фосфорный ангидриды, оксиды бария и кальция, при нагревании поглощают воду полнее и быстрее, чем в холодном виде. Наоборот, поглощающие действие которых основано на образовании с водой гидратов или на адсорбции, резко понижают свою активность при нагревании. Поэтому недопустимо производить перегонку над обезвоживающими солями типа прокаленного хлорида кальция, сульфата натрия и т. п., а также над адсорбентами. Исключения составляют цеолиты, которые отдают воду при температуре выше 200°C . Вследствие этого над цеолитами можно перегонять жидкости с температурами кипения до 150°C .

С другой стороны, полноту удаления влаги адсорбентами и обезвоживающими солями можно повысить в несколько десятков и даже сотен раз, охлаждая осушаемую жидкость вместе с осушителем. Разумеется, нельзя охлаждать жидкость ниже температуры ее замерзания.

Количество осушителя, необходимое для обезвоживания определенного объема жидкости, рассчитывают исходя из начального содержания воды в растворителе и влагопоглощающей способности твердого поглотителя. Практически рекомендуется брать осушитель с двух-, а иногда даже трехкратным избытком. Пусть, например, необходимо высушить 1 л товарного диэтилового эфира оксидом алюминия. Поскольку растворимость воды в эфире при 20°C составляет около 1,2%, а прокаленный оксид алюминия поглощает примерно 20% воды по отношению к своей массе, расчетное количество адсорбента для осушки 1 л эфира составит 60 г. Практически следует взять 120—150 г оксида алюминия, причем разделить это количество на две равные части. С первой порцией эфир встряхивают около часа, после чего его осторожно сливают, добавляют вторую порцию и оставляют над ней на ночь. Эфир после такой обработки будет содержать не более 0,01% (масс.) воды, а если выдержку над осушителем проводить в холодильнике, — всего около 0,001% (масс.) воды. Кроме того, он будет свободен от пероксидов и кислых примесей.

Не следует забывать, что многие абсолютные жидкости чрезвычайно гигроскопичны и даже кратковременный их контакт с воздухом, например при переливании, приводит к их увлажнению.

СУШКА ГАЗОВ

Для сушки газы обычно пропускают через слой твердого осушителя или через концентрированную серную кислоту. Сушка газов серной кислотой требует особой осторожности: конструкция склянки должна исключать возможность переброса жидкости при движении газа в обратную сторону; в этом случае наиболее удобны склянки Тищенко для жидкостей (см. рис. 55), а применение обычных склянок Вульфа и Дрекселя требует установки предохранительных сосудов (рис. 87). Следует иметь в виду, что если слой серной кислоты, через который пробулькивают пузырьки осушаемого газа, мал, а скорость подачи газа значительна, последний не успевает полностью осушиться. Чтобы повысить эффективность промывных склянок, их заполняют какой-либо насадкой, например стеклянными бусами, а серную кислоту наливают в таком количестве, чтобы она не покрывала насадку полностью. Расход газа должен

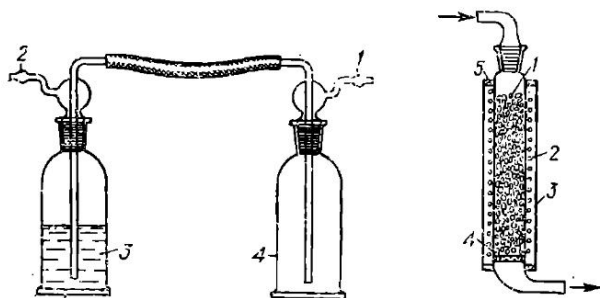


Рис. 87. Соединение двух склянок Дрекселя для осушки газа серной кислотой:

1—отвод для сухого газа; 2—отвод для осушенного газа; 3—серная кислота; 4—предохранительный сосуд.

Рис. 88. Электрообогреваемая колонка с гранулированным адсорбентом: 1—гранулированный адсорбент; 2—электрообогреватель; 3—стеклянная трубка; 4—пористая стеклянная пластина; 5—герметизация.

быть не больше такого значения, при котором еще удается считать отдельные пузырьки.

Твердые поглотители рекомендуется помещать в специальные колодки и U-образные трубки, а также склянки Тищенко для твердых тел. В отводные трубки склянок обязательно вводят по куску ваты для задержки мельчайших частиц осушителя.

Для осушки газов следует использовать поглотители в виде небольших гранул. Порошкообразные осушители создают очень большое сопротивление току газа, а крупные куски малоэффективны.

Хорошие результаты при осушке газов могут быть достигнуты лишь при использовании батареи из нескольких поглотительных склянок. Первые склянки заполняют дешевыми поглотителями, последние — наиболее эффективными, поглощающими последние следы влаги.

Отлично зарекомендовали себя в работе колонки для осушки газов с помощью гранулированных адсорбентов (например, цеолитов или силикагеля), позволяющие периодически регенерировать поглотитель (рис. 88). На внутреннюю трубку из термостойкого стекла, заполненную осушителем, наматывается нихромовая проволока из расчета для цеолитов на температуру около 300°C и для силикагеля на 200°C . При необходимости регенерации адсорбента в колонку подается слабый ток газа и включается обогрев. Через несколько часов колонка готова для дальнейшей работы. Применение вакуума ускоряет регенерацию. Батареи таких колонок устанавливаются стационарно в удобном месте и исправно служат в течение нескольких лет, не требуя ухода.

Освобождение газов от остатков органических растворителей и прочих летучих примесей может быть осуществлено с помощью соответствующих поглотителей. Так, жирные и ароматические углеводороды, эфиры и спирты хорошо поглощаются парафином, силикагелем. Летучие основания эффективно улавливаются концентрированной серной кислотой, летучие кислоты — едкими щелочами.

При необходимости сушки больших количеств влажных газов твердые поглотители неудобны, поскольку их приходится часто заменять. Этого недо-

статка лишен способ сушки газов путем вымораживания. Применение охлаждающих смесей на основе твердого диоксида углерода обеспечивает быстрое и достаточно полное удаление воды и паров органических растворителей. При наличии в лаборатории достаточных количеств сухого льда этот способ сушки является, безусловно, самым предпочтительным. Он дает наилучшие результаты для защиты масляных вакуум-насосов от влаги и органических растворителей, поскольку охлаждаемые ловушки обладают минимальным сопротивлением.

Предложено много конструкций холодильных ловушек. Наиболее удачна ловушка, изображенная на рис. 18. По мере накопления в колбе конденсата его можно удалять, не прерывая процесса.

ВЫБОР ОСУШИТЕЛЯ

При сушке жидкостей и газов успех во многом определяется правильным выбором осушителя, который должен:

1) быть химически инертным по отношению к осушаемому растворителю, а при высушивании растворов — и к растворенному соединению;

2) обеспечивать быстрое и достаточно полное удаление влаги;

3) поглощать значительное количество воды по отношению к своей массе;

4) быть доступным и дешевым веществом.

Ниже приводится краткое описание некоторых распространенных осушающих средств. Более подробные сведения, а также конкретные рецепты следует искать в специальных руководствах.

Адсорбенты

Синтетические цеолиты (молекулярные сита). В качестве осушителей цеолиты обладают уникальным комплексом полезных свойств и практически лишены недостатков. В лабораториях, располагающих достаточным количеством молекулярных сит и муфельной печью для их обжига, проблема выбора осушителя значительно упрощается: за редким

исключением цеолиты предпочтительнее любых других осушающих агентов.

Синтетические цеолиты сорбируют лишь те соединения, молекулы которых способны проникнуть в поры кристаллической решетки. Для сушки газов и органических растворителей наиболее широко используют молекулярные сита марок KA и NaA (диаметр пор, соответственно, 30 и 40 нм), выпускаемые в виде гранул цилиндрической и сферической формы. Цеолиты KA адсорбируют воду, аммиак и не задерживают молекулы больших размеров, поэтому могут быть использованы для сушки растворителей с небольшой молекулярной массой (метиловый, этиловый и изопропиловый спирты, ацетон, ацетонитрил). Для растворителей с более крупными молекулами пригодны молекулярные сита марки NaA.

Перед повторным использованием цеолиты прокаливают при 320°C в течение 8—10 ч, предварительно удалив остатки растворителя путем испарения в сушильном шкафу или промывки горячей водой.

Молекулярные сита относятся к быстродействующим осушителям, однако осушка растворителей простым выдерживанием над гранулами без перемешивания требует довольно длительного времени из-за небольшой скорости диффузии. Отличные результаты дает пропускание растворителя через колонку с цеолитами длиной не менее 50 см.

По эффективности цеолиты превосходят большинство осушающих средств. С их помощью удастся понизить остаточную влажность растворителей до тысячных и даже десятитысячных долей процента. Молекулярные сита KA и NaA поглощают не менее 15% (масс.) воды.

Оксид алюминия. Хотя оксид алюминия и уступает цеолитам в эффективности при высушивании полярных жидкостей, его заслуженно считают одним из самых сильных осушителей. Так, простая обработка прокаленным оксидом алюминия этилового спирта приводит к такому же результату, как и трудоемкое абсорбирование с помощью оксида кальция. Потери же растворителя в первом случае в несколько раз меньше. Воздух, пропущенный через оксид алюминия, содержит всего 0,001 мг воды в 1 л. При

высушивании растворителей Al_2O_3 одновременно сорбирует и большинство примесей, особенно кислого характера.

Имеющийся в продаже оксид алюминия для хроматографии 1-й степени активности пригоден для использования без дополнительного прокаливания. К достоинствам препарата следует отнести его доступность и дешевизну, что позволяет не заниматься регенерацией отработанного адсорбента. В случае необходимости его прокаливают в течение 6 ч при 300—400 °С. Оксид алюминия поглощает до 20% (масс.) воды.

Силикагель. Этот осушитель лишь немного уступает по эффективности оксиду алюминия и также относится к наиболее рекомендуемым в лабораторной практике осушителям. Его активируют нагреванием при 180—200 °С в течение 10—12 ч. Силикагель поглощает 20—30% (масс.) воды.

В отличие от оксида алюминия при высушивании растворителей силикагель в большей степени сорбирует примеси щелочного характера. Очень удобным осушителем является силикагель, содержащий небольшое количество хлорида кобальта. В сухом состоянии он окрашен в голубой цвет, который по мере насыщения влагой меняется на слабо-розовый. Это его свойство особенно ценно при использовании в колонках для сушки газов: изменение цвета поглотителя вовремя указывает на необходимость его замены.

Вещества, химически реагирующие с водой

Осушители данной группы отличаются эффективностью, поскольку их взаимодействие с водой в условиях осушения необратимо. Однако по сравнению с адсорбентами их применение ограничено способностью вступать в реакции с некоторыми растворителями.

Оксид фосфора(V) (фосфорный ангидрид). Это самый эффективный из всех известных осушителей. Его можно использовать для глубокого обезвоживания углеводов и их галогенированных и простых эфиров. Если не требуется исключительно

высокой степени высушивания, употреблять оксид фосфора(V) неразумно ввиду крайнего неудобства в обращении. При попадании на кожу и в глаза он вызывает тяжелые ожоги, при контакте с влагой покрывается вязкой пленкой, препятствующей полному его использованию. Для сушки газов и при использовании в эксикаторах оксид фосфора(V) смешивают с инертным наполнителем — стеклянной ватой, пемзой, гранулированным силикагелем и т. п.

Оксид фосфора(V) нельзя использовать для сушки соединений основного характера, большинства органических кислот, а также кетонов и спиртов.

Оксид бария и оксид кальция. Оксид бария более эффективен, но менее доступен. Его применяют для высушивания гигроскопических органических оснований, например пиридина и пиперидина. Этиловый спирт, абсолютированный оксидом бария, содержит 0,1% (масс.) воды. Оксид кальция дешев, но обладает средней осушающей способностью. Так этиловый спирт после абсолютирования оксидом кальция содержит до 0,4% (масс.) воды. Оксиды бария и кальция нельзя применять для обезвоживания соединений кислого характера и сложных эфиров.

Металлический натрий. Натрий применяется для абсолютирования углеводородов и простых эфиров. Нельзя использовать его для сушки кислот, сложных эфиров, спиртов, галогенпроизводных жирного и ароматического рядов, альдегидов, кетонов, аминов.

При взаимодействии натрия с растворенной в органических жидкостях водой образуется газообразный водород и гидроксид натрия, который покрывает поверхность металла тонкой пленкой и замедляет дальнейшую реакцию. Чтобы повысить эффективность использования натрия, его чаще

всего применяют в виде тонкой проволоки, обладающей большой удельной поверхностью. Для получения натриевой проволоки пользуются специальным прессом, изображенным на рис. 89.

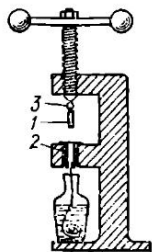


Рис. 89. Пресс для получения натриевой проволоки: 1 — поршень; 2 — фильера; 3 — шарнир.

В фильеру 2 помещают небольшие куски натрия, предварительно очищенные сухим ножом от гидроксидной корки. Проволоку выдавливают прямо в сосуд с осушаемой жидкостью.

Очень влажные растворители сразу сушить натрием нельзя — вследствие бурного протекания реакции возможен взрыв. Большую часть воды сперва следует удалить с помощью другого осушителя.

Для удаления последних следов влаги растворитель кипятят некоторое время в колбе с обратным холодильником над натриевой проволокой, после чего перегоняют его из той же колбы в сухой приемник, защищенный хлоркальцевой трубкой. В перегнанный растворитель рекомендуется добавить новую порцию натриевой проволоки. Если при этом выделяются пузырьки водорода, значит растворитель содержит еще следы воды.

Любые работы с натрием следует производить только в защитных очках. Обрезки натрия и использованную проволоку немедленно уничтожают, заливая в фарфоровом стакане небольшими порциями этилового спирта до полного растворения. Необходимо помнить, что при контакте натрия с водой или влажными материалами происходит взрыв.

Оксид бора (борный ангидрид). Борный ангидрид относится к наиболее сильным осушителям, пригоден для обезвоживания углеводов и их галогенпроизводных, простых эфиров, карбоновых кислот. Борный ангидрид можно получить, нагревая борную кислоту до 700—800 °С. Перед использованием куски плава следует измельчать в ступке с целью увеличения поверхности. Для сушки воздуха рекомендуется использовать поглотитель, получаемый при нагревании борного ангидрида с 5—20% (масс.) серной кислоты. Поглотитель представляет собой твердое вещество и поглощает 80—130% (масс.) воды. Чистый борный ангидрид покрывается пленкой кислоты и используется не полностью.

Вещества, образующие с водой гидраты

Перхлорат магния [ангидрон $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$]. Ангидрон является одним из самых сильных осушителей, но вследствие дороговизны и трудности регенерации

его стоит использовать только для ответственных работ, когда требуется высокая степень сушки. Безводная соль поглощает до 60% (масс.) воды. Следует учитывать растворимость ангидрона в некоторых органических растворителях, а также его окислительные свойства. Взаимодействие его с сильными кислотами может привести к взрыву, поэтому нельзя соединять последовательно осушительные склянки с ангидроном и серной кислотой.

Безводная серная кислота. Серная кислота относится к сильным осушителям, но уже при концентрации ниже 95% она обеспечивает лишь грубую сушку газов. Чтобы можно было судить, пригодна ли кислота для дальнейшего применения, в каждом литре концентрированной кислоты растворяют 18 г сульфата бария. При понижении концентрации кислоты за счет разбавления влагой выделяется мелкокристаллический белый осадок сульфата бария, который указывает на необходимость замены кислоты.

Едкое кали и едкий натр. Эти вещества используют для сушки газов в тех случаях, когда необходимо избавиться от примесей кислого характера, например от хлористого водорода, сернистого газа. Едкие щелочи пригодны для предварительной сушки органических соединений основного характера, в частности аминов, а также простых эфиров. При сушке простых эфиров они одновременно удаляют пероксиды. Едкое кали относится к сильным осушителям, а едкий натр обладает средней осушающей способностью.

Безводный сульфат кальция (драйерит). Драйерит является очень сильным водоотнимающим средством, однако способен поглотить только 6,6% (масс.) воды. Он связывает воду в стойкий кристаллогидрат, поэтому растворители можно перегонять без предварительного отделения осушителя. Он пригоден для сушки газов и большинства органических жидкостей — спиртов, кислот, эфиров, кетонов, углеводородов и их галогенпроизводных.

Безводные сульфаты магния и натрия. Эти вещества инертны по отношению к органическим растворителям, однако являются слабыми осушителями и

пригодны лишь для предварительного обезвоживания.

Прокаленный хлорид кальция. Хлорид кальция применяется довольно часто ввиду своей доступности. Однако он обладает рядом существенных недостатков: осушает медленно и не до конца, реагирует со спиртами, фенолами, аминами, амидами и нитридами кислот, сложными эфирами, альдегидами и другими соединениями, а поэтому не может применяться для их осушки.

16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Чистые кристаллические вещества обладают свойством плавиться при строго определенных температурах, которые являются характеристиками химических соединений. Определение температуры плавления — сравнительно простая операция, применяемая для идентификации веществ и позволяющая также судить о чистоте испытуемых образцов.

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И ИСПОЛЪЗУЕМЫЕ ПРИБОРЫ

Наиболее распространен метод определения температуры плавления веществ в запаянных с одного конца стеклянных капиллярах диаметром около 1 мм и длиной 70—90 мм. Капилляры изготавливают в стеклодувных мастерских из толстостенных стеклянных трубок диаметром 10—15 мм. Предназначенные для изготовления капилляров трубки следует предварительно тщательно промыть дистиллированной водой и высушить. Хранить готовые капилляры необходимо в плотно закрытых пробками пробирках, чтобы они не пачкались и не пылились.

Вещество, температуру плавления которого нужно определить, высушивают до постоянной массы, после чего небольшую его порцию, равную примерно

3—5 мг, тщательно растирают на чистом часовом стекле шпателем или кончиком скальпеля в тонкий порошок. Далее открытым концом капилляра зачерпывают часть порошка и переводят его на дно капилляра легким встряхиванием. Для уплотнения вещества в капилляре последний бросают несколько раз в стеклянную трубку длиной 60—80 см, установленную вертикально на мраморной или керамической плитке. Операцию повторяют несколько раз, пока на дне капилляра не образуется слой порошка высотой около 2 мм.

Некоторые, например воскообразные вещества, не удастся растереть в тонкий порошок. В таких случаях используют капилляры, открытые с обоих концов. Заполнение производят, надавливая капилляром на кусок вещества. Температуру плавления определяют в металлических блоках или приборах с воздушной баней (см. стр. 179), либо помещают капилляр с веществом в более широкий капилляр, заплавленный с одного конца.

При необходимости определения температуры плавления без доступа воздуха, капилляр, вытянутый из отрезка стеклянной трубки не отламывая его от трубки, запаивают с одного конца и набивают веществом. Далее трубку подсоединяют к вакуумной линии, капилляр отпаивают либо под вакуумом либо после заполнения системы инертным газом.

Существует множество различных приборов для определения температуры плавления веществ в капиллярах. Наиболее пригодными из них следует считать те, которые обеспечивают возможность равномерного и медленного повышения температуры в широком интервале. При быстром нагревании неизбежно возникают ошибки вследствие различной теплопроводности шарика термометра и капилляра с веществом, их различной массы, а также из-за невозможности мгновенного расплавления вещества. Поэтому вблизи ожидаемой температуры плавления необходимо поддерживать скорость нагрева не более 1°C в 1 мин, а во время плавления — 1°C за 2—3 мин. При этом отмечают температурный интервал от начала слияния порош-

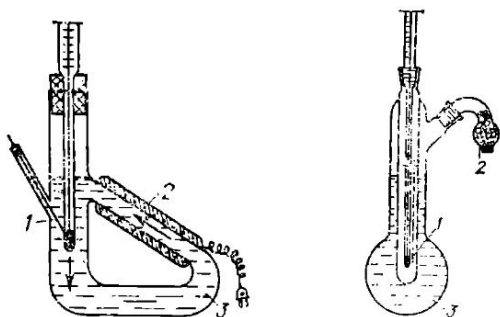


Рис. 90. Прибор Тиле для определения температуры плавления веществ: 1—капилляр с веществом; 2—изолированная асимметричная обмотка; 3—жидкий теплоноситель.

Рис. 91. Прибор для определения температуры плавления веществ: 1—капилляр с веществом; 2—хлоркальциевая трубка, 3—жидкий теплоноситель.

ка в капилляре до исчезновения последних кристаллов и образования прозрачного расплава. Если приблизительное значение температуры плавления неизвестно, готовят сразу два капилляра с веществом. Первый используют для грубого определения температуры плавления, которое производят при быстром нагревании — примерно на 5°C в 1 мин во всем вероятном интервале плавления.

Из приборов с жидкими теплоносителями наибольшее распространение получил прибор Тиле (рис. 90). Его конструкция обеспечивает равномерную естественную циркуляцию нагреваемой жидкости, исключаящую возникновение конвективных потоков, которые могли бы привести к неравномерности нагрева. Нижняя часть колена обогревается на небольшом пламени спиртовки, либо — предпочтительнее — обматывается никромовой спиралью, включаемой в сеть через автотрансформатор. Регулятор последнего полезно градуировать по температуре.

Шарик термометра в приборе Тиле должен находиться на равном удалении от стенок примерно посередине вертикального участка — там, где движение жидкости наиболее равномерное. Капилляр с веществом можно прикреплять непосредственно к термометру, например при помощи резинового колечка,

однако удобнее вводить капилляр через боковую наклонную трубку — это позволяет легко его заменять, не вынимая термометра. Необходимо строго следить, чтобы конец капилляра с веществом соприкасался с серединой ртутного шарика термометра. Наблюдение за плавлением ведут через увеличительное стекло, обязательно в защитных очках или маске.

Гораздо удобнее приборы, в которых термометр и капилляр не соприкасаются с жидким теплоносителем, а находятся в воздушной бане (рис. 91). Капилляр прикрепляют к термометру тонкой мягкой проволокой, а если температура не выше 150°C , — с помощью резинового колечка. Прибор может иметь также боковые наклонные трубки для ввода капилляров. Чтобы в трубки не попал холодный воздух, их следует затыкать тампонами из волокнистого асбеста или стеклянной ваты.

Лучшими жидкостями для рассматриваемых приборов в настоящее время являются высококипящие силиконовые масла, поскольку они нетоксичны, неагрессивны и позволяют производить нагревание до 350°C .

Ряд преимуществ перед стеклянными приборами имеют массивные металлические, чаще всего медные, блоки для определения температуры плавления, которые нетрудно изготовить в лабораторных мастерских (рис. 92). Блок может быть нагрет до любой необходимой температуры с помощью электрической обмотки, подключенной через ЛАТР. Равномерность и плавность нагрева обеспечиваются высокой теплопроводностью меди и большой массой блока. Важно лишь, чтобы шарик термометра и капилляр находились в непосредственной близости друг от друга и не прикасались к стенкам канала. Капилляр прикрепляют к термометру, либо вводят через специальный канал. Чтобы внутрь блока не попадал холодный воздух, отверстия канала для наблюдения должны быть закрыты слюдой или стеклянными пластинками, а каналы для ввода термометра и капилляра — волокнистым асбестом или стекловатой. Снаружи блок тщательно изолируют.

Блок, изображенный на рис. 92, б, легко смонтировать на предметном столике микроскопа. В этом

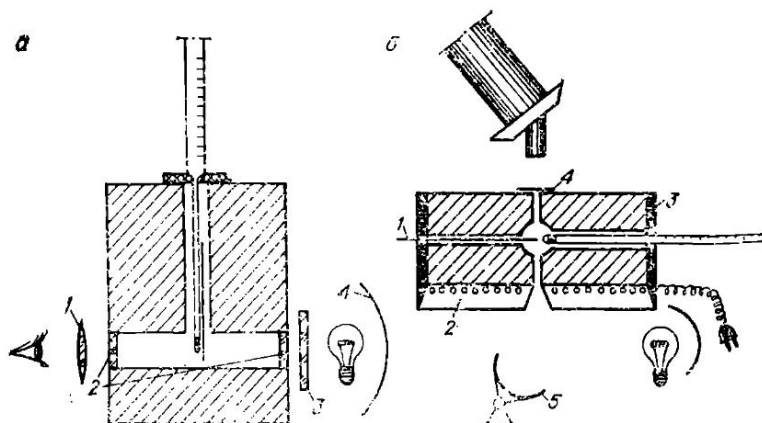


Рис. 92. Металлические блоки для определения температуры плавления вещества:

а: 1—увеличительное стекло; 2—стеклянные или слюдяные пластинки; 3—матовое стекло; 4—отражатель;
б: 1—капилляр с веществом; 2—электрообогреватель; 3—термомоноция; 4—покрывное стекло; 5—зеркало.

случае капилляр не набивают плотно, а помещают в него лишь несколько мельчайших кристалликов вещества. Наблюдение за плавлением через микроскоп позволяет получить более точные значения температуры плавления, а также отметить некоторые изменения, например выделение пузырьков газа и т. п., часто невидимые невооруженным глазом. В то же время измерение температуры плавления смешанной пробы (см. стр. 181) проводить лучше обычным капиллярным методом.

Прост и удобен метод определения температуры плавления невозгоняющихся соединений, при котором небольшое количество вещества наносится непосредственно на ртутный шарик расположенного горизонтально термометра. Блок, предназначенный для этой цели, изображен на рис. 93. Он обеспечивает высокую точность измерения при условии нагрева вблизи температуры плавления не быстрее, чем на 1°C в 1 мин. Для определения достаточно нанести на шарик термометра минимальное количество очень тонкого порошка. Момент расплавления в этом случае виден особенно четко.

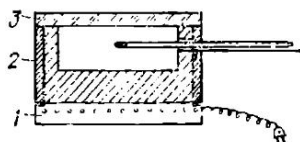


Рис. 93. Блок для определения температуры плавления невозгоняющихся соединений на шарике термометра:

1 — нихромовая спираль на керамической подложке; 2 — термоизоляция; 3 — стеклянная пластина.

Определение температуры плавления (с предварительным замораживанием пробы) может быть также использовано для установления степени чистоты и для предварительной идентификации многих жидких при комнатной температуре веществ.

В обычный запаянный с одного конца капилляр диаметром около 1 мм вносят необходимое количество жидкости с помощью другого более узкого капилляра диаметром 0,3—0,4 мм. Затем более узкий капилляр оплавливают и используют его для перемешивания жидкости в процессе кристаллизации, если она склонна к переохлаждению. Охлаждающая баня должна иметь температуру на 10—15°C ниже температуры застывания жидкости. В связи с этим, для охлаждения применяют либо смесь льда и соли, либо ацетон и «сухой лед». В охлаждающую баню помещают прибор для определения температуры плавления с пустой внутренней пробиркой (рис. 91), в колбу которого наливают спирт или ацетон. Прибор снабжают спиртовым или толуоловым термометром. После того как прибор охладится до нужной температуры, к термометру прикрепляют охлажденный в той же бане капилляр с закристаллизовавшейся жидкостью и проводят определение температуры плавления обычным образом. Если скорость подъема температуры недостаточна, колбу обогревают струей теплого воздуха или рукой, если слишком высока — изолируют колбу ватой, оставив окошко для наблюдения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ ВЕЩЕСТВ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИХ ПО ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ

Присутствие примесей, как правило, снижает температуру плавления веществ. Если испытуемый образец плавится при более низкой температуре, чем

приведенная в литературе для данного вещества, это указывает на недостаточную его чистоту.

Температуру плавления очищаемого вещества необходимо определять после каждой стадии его очистки, например после каждой перекристаллизации. Если последующая перекристаллизация уже не приводит к повышению температуры плавления и она совпадает с приведенной в литературе, вещество считается вполне чистым.

Дополнительным критерием чистоты вещества может служить также температурный интервал, в котором происходит плавление. Так, если чистые продукты полностью расплавляются в пределах $0,5-1^{\circ}\text{C}$, то сильно загрязненные вещества не имеют резкой температуры плавления и при нагревании превращаются в жидкость постепенно, в пределах нескольких градусов. Однако это правило справедливо не всегда, поэтому не следует делать заключения о качестве продукта только на основании температурного интервала плавления.

Если температуры плавления двух исследуемых образцов близки или совпадают, этот факт еще не может служить доказательством того, что они представляют собой одно и то же вещество. Для более надежного установления их идентичности определяют температуру плавления смешанной пробы. Смесь готовят, тщательно растирая примерно равные количества того и другого вещества на часовом стекле. Депрессия температуры плавления, то есть понижение температуры плавления смеси по сравнению с исходными образцами однозначно указывает на то, что они представляют собой разные вещества. Отсутствие депрессии (смесь плавится при той же температуре, что и исходные соединения) служит доказательством идентичности веществ при условии, что другие константы обоих веществ (например, положение пиков на тонкослойной хроматограмме) также совпадают. Исключения наблюдаются, например, в тех случаях, когда исследуемые вещества вступают в химическое взаимодействие друг с другом, образуя новое соединение с более высокой температурой плавления. Депрессии в этом

случае может и не наблюдаться, хотя смесь приготовлена из разных веществ.

Практически рекомендуется все три пробы — двух чистых веществ и их смеси — плавить одновременно на одном приборе. Таким образом разницу обнаружить легче. При использовании капиллярного метода конструкция прибора должна позволять одновременное введение трех капилляров.

Следует отметить, что определение температуры плавления с целью предварительной идентификации веществ дает надежные результаты лишь в тех случаях, когда вещества плавятся без разложения. Чтобы убедиться в устойчивости соединения при плавлении, ему дают закристаллизоваться и расплавляют еще раз. Если повторное плавление происходит при той же температуре, полученному результату можно доверять. Температура плавления веществ, нестойких при нагревании, не является постоянной величиной. Она в значительной степени зависит от условий определения — скорости нагревания, количества веществ, наличия кислорода воздуха и пр. Практически разложение вещества начинается еще до того, как оно расплавится. Продукты разложения дают депрессию с основным веществом, вследствие чего определяемая температура плавления оказывается ниже истинной.

При строгом соблюдении постоянства условий определения можно добиться удовлетворительного воспроизведения результатов. В таких случаях допускается использовать температуру плавления с разложением для характеристики вещества. Следует только иметь в виду, что точность полученных цифр весьма относительна и они справедливы только для выбранных конкретных условий определения. Если разложение обусловлено окислением вещества кислородом воздуха, температуру плавления определяют в атмосфере инертного газа или в вакууме.

С помощью измерения только температуры плавления нельзя составить окончательного суждения о чистоте испытуемого образца или об идентичности двух образцов. Для получения более надежного заключения следует воспользоваться данными элементного анализа (сравнивают результаты определения

процентного содержания входящих в состав данного вещества элементов с вычисленным по химическим формулам содержанием тех же элементов), а также различных физико-химических методов (тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии и др.), которые не рассматриваются в настоящем руководстве.

КАЛИБРОВКА ПРИБОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

При определении температуры плавления, как, впрочем, и при измерении других физических констант, особое внимание следует уделять получению точных и правильных результатов. В то же время температура, показываемая термометром, не обязательно соответствует истинной температуре объекта. Основная причина различий — наличие выступающего столбика ртути, находящегося обычно на воздухе, температура которого выше или ниже измеряемой. При изготовлении же термометров их градуируют, как правило, при полном погружении. Неопытные работники часто пренебрегают этим обстоятельством, однако следует иметь в виду, что при измерении высоких температур ошибка может быть очень большой. Так, при температуре около 200 °С результаты иногда бывают занижены на 5 °С, при 250 °С ошибка может достигать 10 °С, а при 300 °С — 15 °С.

Поправка на выступающий столбик ртути Δt легко может быть вычислена по формуле:

$$\Delta t = \alpha n (t - t_0)$$

α — коэффициент объемного расширения ртути в стекле данного сорта; n — высота выступающего столбика ртути в градусах; t — показания термометра; t_0 — средняя температура окружающей среды (измеряется другим термометром, шарик которого находится на середине выступающего столбика).

Для трубчатых термометров $\alpha \approx 0,00016$, для палочных $\alpha \approx 0,00017$.

Для термометров, заполненных толуолом или спиртом, применяется та же формула при $\alpha \approx 0,001$.

При пользовании укороченным термометром или при работе на приборах, конструкция которых

предусматривает полное погружение шкалы термометра, поправка на выступающий столбик ртути может не учитываться. Однако существуют и другие источники ошибок; хотя по отдельности они и не столь значительны, в сумме могут привести к заметной погрешности. По этой причине каждый прибор обязательно следует градуировать по чистым веществам с известными температурами плавления.

Для градуировки берут несколько эталонных веществ с различными температурами плавления, охватывающими весь рабочий интервал температур. Определение проводят при той же скорости нагрева и точно в тех же условиях, в которых будут работать в дальнейшем. На оси абсцисс откладывают температуры плавления чистых веществ по литературным данным, а на оси ординат — разницу между истинными и полученными значениями, т. е. поправки. Полученные точки соединяют плавной кривой.

Такой метод калибровки позволяет устранить как ошибки термометра и самого прибора, так и субъективные ошибки отсчета. Разумеется, при замене термометра или других частей прибора, а также при изменении условий определения необходимо по нескольким чистым веществам убедиться в пригодности старой градуировочной кривой или даже повторить градуировку.

Следует однако отметить, что поскольку литературные данные относительно температур плавления эталонных веществ могут расходиться на 1°C , а в отдельных случаях и на $1,5\text{--}2^{\circ}\text{C}$, пытаться проводить измерения с точностью, превышающей $\pm 1^{\circ}\text{C}$, бессмысленно, даже если конструкция прибора и шкала термометра обеспечивают возможность более точного отсчета.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ТАБЛИЦА I. Маркировка и назначение фильтрующих противогазов

Марка	Цвет коробки	От чего защищает
А	Коричневый	От паров органических веществ — бензина, керосина, бензола и его гомологов, ацетона, сероуглерода, спиртов, эфиров, нитро- и галогенпроизводных углеводородов
В	Желтый	От кислотных окислов и летучих кислот — диоксида серы, окислов азота, хлористого водорода, синильной кислоты и др.
С	Голубой	От диоксида серы
Г	Черный и желтый	От паров ртути
КД	Серый	От сероводорода и аммиака
Е	Черный	От мышьяковистого и фосфористого водорода
КВ	Желтый и серый	От окислов азота и аммиака
БКФ	Защитный с белой вертикальной полосой	От кислотных газов, мышьяковистого водорода, дыма и тумана
М	Красный	От всех вредных газов и паров, включая оксид углерода
СО	Белый	От оксида углерода
СОХ	Белый и желтый с черной вертикальной полосой	От смеси оксида углерода, хлора и пыли
П-2	Терракотовый с белой вертикальной полосой	От смеси паров карбониллов металлов, оксида углерода и аэрозолей железа и никеля

Примечания. 1. У противогазов марок А, В, С, КД и Е коробка имеет дополнительно аэрозольный фильтр.

2. У противогазов марок А, В, С, КД, Е, КВ и БКФ обрабатываемость коробки определяется по появлению слабого запаха газа под маской.

3. У противогаза марки СО обрабатываемость коробки определяется по увеличению массы до $59 \pm 0,5$ г.

ТАБЛИЦА II. Окраска и маркировка баллонов для сжатых и сжиженных газов

Газ, для которого предназначен баллон	Окраска баллона	Цвет надписи с названием газа	Цвет поля под надписью
Азот	Черная	Желтый	Коричневый
Аммиак	Желтая	Черный	—
Аргон			
технический	Черная	Синий	Синий
сырой	Черная	Черный	Белый
чистый	Серая	Зеленый	Зеленый
Ацетилен	Белая	Красный	—
Водород	Темно-зеленая	Красный	—
Воздух сжатый	Черная	Белый	—
Гелий	Коричневая	Белый	—
Горючие газы (не указанные в данной таблице)	Красная	Белый	—
Кислород	Голубая	Черный	—
Метан	Красная	Белый	—
Бутилен	Красная	Желтый	Черный
Сероводород	Белая	Красный	Красный
Серы диоксид	Черная	Белый (надпись «Сернистый ангидрид»)	Желтый
Углерода диоксид	Черная	Желтый (надпись «Углекислота»)	—
Фосген	Защитная	—	Красный
Хлор	Защитная	—	Зеленый
Циклопропан	Оранжевая	—	Черный
Этилен	Фиолетовая	—	Красный

ТАБЛИЦА III. Плотности водных растворов при 15 °C

Концентрация раствора, % (масс.)	Плотность, г/см³					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	CH ₃
2	1,013	1,011	1,009	1,016	1,023	0,992
4	1,027	1,022	1,019	1,033	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
10	1,069	1,054	1,049	1,082	1,115	0,960
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,137	0,953
14	1,098	1,080	1,069	1,118	1,159	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0,939
18	1,127	1,106	1,089	1,156	1,203	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926
22	1,158	1,132	1,110	1,196	1,247	0,919
24	1,174	1,140	1,121	1,217	1,268	0,913
26	1,190	1,158	1,132	1,240	1,289	0,908
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,286	1,332	0,898
32	1,239	1,198	1,163	1,310	1,352	0,893
34	1,225	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	—
40	1,307	1,251	—	1,411	1,437	—
42	1,324	1,261	—	1,437	1,458	—
44	1,342	1,277	—	1,460	1,478	—
46	1,361	1,290	—	1,485	1,499	—
48	1,380	1,303	—	1,511	1,519	—
50	1,399	1,316	—	1,538	1,540	—
52	1,419	1,328	—	1,564	1,560	—
54	1,439	1,340	—	1,590	1,580	—
56	1,460	1,351	—	1,616	1,601	—
58	1,482	1,362	—	—	1,622	—
60	1,503	1,373	—	—	1,643	—
62	1,525	1,384	—	—	—	—
64	1,547	1,394	—	—	—	—
66	1,571	1,403	—	—	—	—
68	1,594	1,412	—	—	—	—
70	1,611	1,421	—	—	—	—
72	1,640	1,429	—	—	—	—
74	1,664	1,437	—	—	—	—
76	1,687	1,445	—	—	—	—
78	1,710	1,453	—	—	—	—
80	1,732	1,460	—	—	—	—
82	1,755	1,467	—	—	—	—
84	1,776	1,474	—	—	—	—
86	1,793	1,480	—	—	—	—
88	1,808	1,486	—	—	—	—
90	1,819	1,491	—	—	—	—

Продолжение

Концен- трация раствора, % (масс.)	Плотность, г/см ³					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
92	1,830	1,495	—	—	—	—
94	1,837	1,500	—	—	—	—
96	1,840	1,504	—	—	—	—
98	1,841	1,510	—	—	—	—
100	1,8415	1,522	—	—	—	—

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии. М., Химия, 1973.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., Мир, 1976.
3. Мусакин А. П., Рачинский Ф. Ю., Сиздובה К. Д. Оборудование химических лабораторий. Справочник. Л., Химия, 1978.
4. Лабораторная техника органической химии/Под ред. В. Кейла. М., Мир, 1966.
5. Лабораторные работы по органической химии/Под ред. С. Ф. Гинзбурга и А. А. Петрова. М., Высшая школа, 1980.
6. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. Вып. 1 и 2. М., Изд-во МГУ, 1969.
7. Воскресенский П. И. Техника лабораторной работы. М., Химия, 1973.
8. Вредные вещества в промышленности/Под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левинной и И. Д. Гадаскиной. Т. I—III. Л., Химия, 1976—1977.
9. Костин Н. В. Техника безопасности работы в химических лабораториях. М., Изд-во МГУ, 1966.
10. Пожароопасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. М., Химия, 1970.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Правила работы в химических лабораториях. Техника безопасности	5
Общие положения	6
Работа с реактивами	8
Работа с огнеопасными веществами	12
Работа со стеклом	13
Работа с газовыми баллонами	16
Работа со ртутью	19
2. Мытье и сушка химической посуды	21
Мытье посуды	22
Сушка посуды	25
3. Сборка лабораторных установок	26
Основные элементы лабораторных установок	27
Общие приемы сборки лабораторных установок	38
4. Работа при пониженном давлении	41
5. Приготовление растворов	47
Формулы для пересчета концентраций растворов	47
Расчетные формулы, используемые для приготовления растворов	47
Общие правила приготовления растворов	51
6. Свойства некоторых органических растворителей	53
7. Взвешивание	65
Правила работы с весами	67
Определение массы и плотности жидкостей	70
8. Перемешивание	72
Типы мешалок	73
Герметизация сосудов с мешалками	77

9. Нагревание и охлаждение	80
Источники тепла	81
Способы передачи тепла	88
Устройства для охлаждения	91
10. Фильтрация	97
Факторы, влияющие на скорость фильтрации	97
Фильтрующие материалы	98
Декантация	100
Фильтрация при обычном давлении	101
Фильтрация с отсасыванием	104
Промывание осадка	107
Фильтрация под давлением	108
Центрифугирование	110
11. Перекристаллизация	111
Выбор растворителя	111
Приготовление насыщенного горячего раствора в воде	113
Приготовление насыщенного горячего раствора в органических растворителях	114
Удаление примесей и очистка растворов	115
Осаждение кристаллов из раствора	117
Другие способы перекристаллизации	119
12. Экстрагирование	120
Экстрагирование твердых тел	121
Экстрагирование жидкостей	123
13. Перегонка	127
Простая перегонка	129
Перегонка с водяным паром	136
Фракционная перегонка	141
Перегонка при пониженном давлении (в вакууме)	147
14. Возгонка (сублимация)	153
15. Сушка	156
Сушка твердых тел	157
Сушка жидкостей	164
Сушка газов	167
Выбор осушителя	169
16. Определение температуры плавления	175
Способы определения температуры плавления и используемые приборы	175
Определение чистоты веществ и предварительная идентификация их по температуре плавления	180
Калибровка приборов для определения температуры плавления	183
Приложение	185
Рекомендуемая литература	189

Леонид Николаевич Захаров

**НАЧАЛА
ТЕХНИКИ
ЛАБОРАТОРНЫХ
РАБОТ**

Редактор Л. Н. Исаева
Художник Е. Б. Большаков
Техн. редактор З. Е. Маркова
Корректор М. З. Басина

ИБ № 743

Сдано в наб. 08.07.80. Подп. в печ. 03.02.81. М-21948.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Литературная
гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 19,03.
Уч.-изд. л. 9,63. Тираж 52000 экз. Зак. 718.
Цена 50 коп. Изд. № 1495.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение, 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 25.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 198052, г. Ленинград, Д-52, Измайловский проспект, 29.