

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

Возможны два случая:

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

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

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

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

- а) быть химически индифферентным к веществу как при комнатной температуре, так и температуре кипения. Так, например, кристаллизация из спирта кислот может сопровождаться этерификацией; перекристаллизация из спирта эфиров—перетерификацией; кристаллизация из хлороформа веществ основного характера—разложением растворителя или очищаемого вещества;
  - б) хорошо растворять очищаемое вещество при повышенной температуре и возможно плохо—при комнатной или пониженной температуре;
  - в) с трудом или в очень малой мере растворять примеси;
  - г) выделять хорошо образованные кристаллы;
  - д) легко удаляться с поверхности кристаллов при отмывке и высушивании.
- Такой, наиболее подходящий растворитель находят экспериментальным путем, принимая во внимание следующие общие положения, касающиеся растворимости органических соединений:

### Г Л А В А III

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ВОЗГОНКА

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

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

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

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

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

Наиболее общепотребительные растворители, применяемые для кристаллизации

Растворитель	Т. кип., (°С)	Высушивается с помощью	Примечание
Вода (ди- стиллиро- ванная)	100°	—	Растворяет карбоновые кисло- ты, многие альдегиды, фено- лы, аминосоединения. Сле- дует применять всякий раз, когда это возможно
Петролей- ный эфир	30—50 40—60 45—70	CaCl <sub>2</sub> Na*	Очень легко воспламеняются. Хорошие растворители для низкоплавких индифферент- ных веществ, для жироподоб- ных веществ и жиров
Бензин	70—90	CaCl <sub>2</sub> , Na*	Легко воспламеняется. Хоро- ший растворитель для жироподоб- ных веществ
Лигроин	90—110	CaCl <sub>2</sub> , Na*	Воспламеняется. Хороший рас- творитель для жироподоб- ных веществ
Бензол	80,2	CaCl <sub>2</sub> , Na*	Легко воспламеняется. Раство- ритель для углеводородов, спиртов, альдегидов, кето- нов, нитросоединений и др.
Толуол	110,6	CaCl <sub>2</sub> , Na*	Воспламеняется. Применяем, как бензол, но обладает большой растворяющей спо- собностью
Ксилол	136	CaCl <sub>2</sub> , Na*	Воспламеняется. Применяем, как бензол и толуол, но об- ладает большей растворяю- щей способностью
Метиловый спирт	64,7	CaO, BaO при кипячении	Воспламеняется. Ядовит. Ши- роко применяемый раствори- тель. С водой смешивается
Этиловый спирт а) 95%—ный б) «абсолют- ный»	78	CaO, BaO при ки- пячении	Воспламеняется. Наиболее упо- требительный растворитель (главным образом 95%— ный). Смешивается с водой

1. Твердое вещество более всего растворимо в наиболее близком к нему по физическим и химическим свойствам растворителе.  
2. Высшие члены в гомологических рядах по своей растворимости становятся все более подобными углеводородам, от которых их мысленно можно произвести.

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

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

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

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

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

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

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

3. Производят возгонку одного из препаратов.

4. Определяют температуры плавления очищенных кристаллизацией веществ.

#### Выбор растворителя

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Растворитель считается непригодным:

а) если вещество легко растворяется в 1 мл растворителя на холоду или при слабом нагревании и

б) если вещество не растворяется в 3 мл растворителя при кипячении.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таким образом, кристаллизация из смеси двух раствори-

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

### Общие правила кристаллизации твердого органического вещества

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

Если растворителем служит вода, то обратный холодильник не нужен.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### Определение температуры плавления

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

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

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

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

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

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

В этом следует убедиться, определяя температуры плавления отдельно взятых чистых веществ и их бинарных смесей для одной из следующих пар соединений: бензойная кислота (т. пл. 122°) и  $\beta$ -нафтол (т. пл. 122—123°); бензойная кислота (т. пл. 122°) и фенацил (т. пл. 121°); мочевиная кислота (т. пл. 133°) и коричная кислота (т. пл. 133°).

#### Очистка ацетанилида кристаллизацией из воды

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

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

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

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

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

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

#### Очистка нафталина кристаллизацией из спирта

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

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

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

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

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

Чистый нафталин плавится при 80°.

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

### Возгонка

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

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

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

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

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

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

Описанным выше путем рекомендуется возгонять бензойную кислоту или нафталин.

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

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