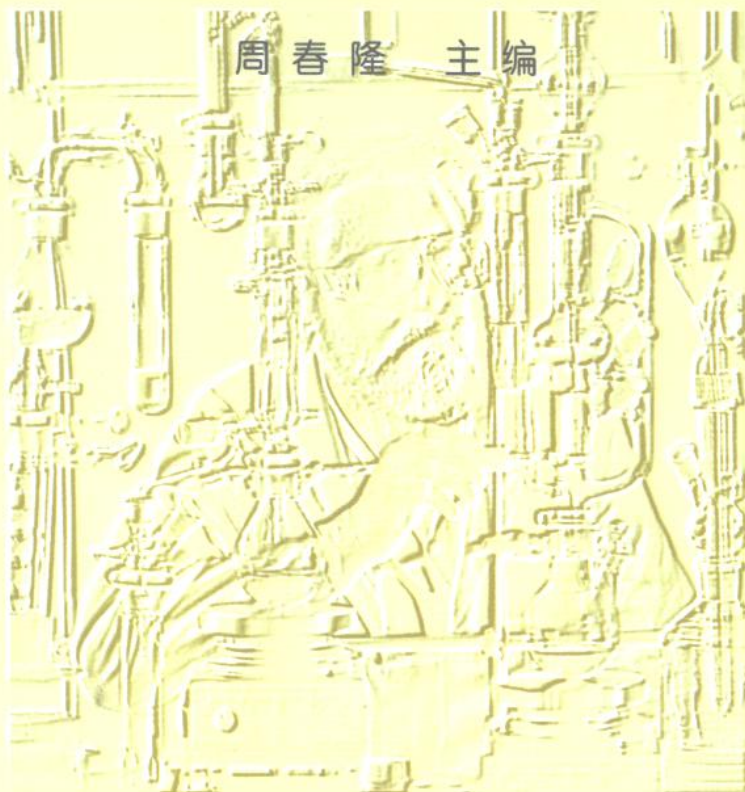


精细化工实验法

周春隆 主编



中國石化出版社

精细化工实验法

周春隆 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书在介绍精细化工实验基本操作技术, 论述有机合成单元反应基本原理的基础上, 列举了不同用途的重要有机中间体产品、典型精细化工产品的实验室合成方法实例, 并具体讨论了精细化学品合成过程中分析控制、产品性能检测的化学分析与物理化学分析方法。

本书可作为高等院校精细化工专业的教学用书, 也可作为从事精细化工科研、生产的技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

精细化工实验法/周春隆主编; 梁兴国等编. - 北京: 中国石化出版社, 1998

ISBN 7-80043-718-3

I. 精… II. ①周… ②梁… III. 精细化工-实验方法-基本知识
IV. TQ062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 04507 号



中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 23.5 印张 601 千字印 1-3000

1998 年 7 月第 1 版 1998 年 7 月第 1 次印刷

定价: 45.00 元

前 言

随着精细化工的迅速发展,精细化工实验技术在不断进步和更新。精细化学品的研究、生产与精细化工实验方法的选择、实验装置的合理性及实验技术的应用具有直接的关系。

本书是在精细化工专业教材《精细有机合成化学与工艺学》、《精细化学品分析》的基础上,综合有机合成化学的实验技术,选择不同类型有机中间体及精细化学品的实验室合成方法编写而成。

全书共分为七章,包括:精细化工实验基本操作与技术,精细有机合成单元反应,精细有机中间体合成方法,典型精细化学品合成,精细化学品的物理化学分析法及化学分析法。附录中收录了实验过程中常用酸、碱、盐溶液的主要物性数据等内容。其中第一、六章由周春隆编写,第二章由梁兴国编写,第三章由刁锡华编写,第四章由杨鸿敏编写,第五章由张天永编写,第七章及附录由王世荣编写,由周春隆任主编。

天津大学高鸿宾教授对本书作了详细的审阅,并提出许多宝贵意见,特此表示感谢。

鉴于作者水平有限,书中定有不足或谬误之处,敬请读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	1
1.1 精细化工的定义、特点与分类	1
1.2 精细化工实验技术的重要性	1
1.3 精细化学品合成中的分析与检测	2
1.4 单元反应在精细化学品合成中的作用	3
第二章 精细化工实验基本操作与技术	4
2.1 概述	4
2.2 熔点、沸点及凝固点的测定	4
2.3 分离与提纯技术	10
2.4 萃取技术	20
2.5 干燥技术	23
2.6 气体的导入与计量	26
2.7 加压、减压操作	29
2.8 加热、冷却和搅拌	33
2.9 现代实验技术概述	36
参考文献	43
第三章 精细有机合成单元反应	44
3.1 概述	44
3.2 卤化反应	44
3.3 磺化反应	54
3.4 硝化及亚硝化反应	63
3.5 还原反应	74
3.6 氨解反应	79
3.7 烷基化反应和酰化反应	85
3.8 羟基化反应	97
3.9 氧化反应	106
3.10 成环缩合	113
3.11 重氮化及重氮基的转化	118
参考文献	121
第四章 精细有机中间体的合成方法	123
4.1 概述	123
4.2 苯系衍生物中间体的合成	123
4.3 萘系中间体的合成	141
4.4 蒽醌及其它稠环中间体的合成	153
4.5 杂环类中间体的合成	162

4.6 脂肪及脂环类中间体的合成	174
参考文献	183
第五章 典型精细化学品的合成方法	184
5.1 概述	184
5.2 表面活性剂的合成	184
5.3 油品添加剂的合成	191
5.4 染料的合成	197
5.5 有机颜料的合成	204
5.6 涂料的制备	210
5.7 助剂的合成	217
5.8 食品添加剂的合成	222
5.9 医药的合成	230
5.10 农药的合成	239
5.11 感光材料的合成	247
参考文献	256
第六章 精细化学品的物理化学分析法	258
6.1 概述	258
6.2 元素分析	258
6.3 紫外与红外光谱	261
6.4 核磁共振谱	268
6.5 质谱	274
6.6 气相色谱与液相色谱	279
6.7 纸色谱与薄层色谱分析方法	290
6.8 X射线粉末衍射分析方法	301
6.9 热分析方法	305
6.10 测色与色差	309
参考文献	318
第七章 精细化学品的化学分析法	319
7.1 概述	319
7.2 质量分析法	320
7.3 酸碱滴定法	326
7.4 沉淀滴定法	334
7.5 氧化还原滴定法	339
7.6 络合滴定法	346
7.7 重氮化偶合滴定法	351
7.8 非水溶液滴定法	356
参考文献	360
附录1 常用酸、碱、盐溶液的浓度与密度	361
附录2 指示剂与试纸	368
参考文献	370

第一章 绪 论

1.1 精细化工的定义、特点与分类

精细化工是生产精细化学品的工业，是化学工业的一个组成部分。经过多种单元反应合成并通过剂型或商品化加工生产的批量小、质量要求高、附加值高的产品，称之为精细化学品 (Fine Chemicals)，也称为精细化工产品。

精细化学品具有明显的特点。首先是产品的特定使用功能及应用对象明确的专一性能；其次、品种剂型繁多，产量小；再次，精细化学品的生产多以数种化学合成反应相串联组合反应设备，实施间歇式的生产过程，而较少采用石油化工生产中连续式的生产装置。精细化学品生产的另一个重要特点是技术密集度高，表现为生产工艺繁杂、工艺流程长。

精细化工产品类型多，涉及的范围广泛，为便于研究、开发以及实际应用，可以从不同角度实施分类。我国以精细化工行业在国民经济中的重要性的不同，将其划分为 11 类部门，包括：农药、医药、染料、涂料（油漆、油墨），颜料、高纯试剂、信息化学品（感光、磁性材料）、食品与饲料添加剂、粘合剂、催化剂、助剂与表面活性剂等。

1.2 精细化工实验技术的重要性

在精细化学品的合成过程中，正确的掌握与应用基本实验操作技术具有重要的意义。产品合成的成功与否、反应进行的顺利程度、产物的内在质量等均与实验方法的选择、采用的实验装置的合理性以及实验技术的应用有直接的关系。

在本书的相关章节中，对于实验室中有机合成常用的实验技术基本操作及一般的仪器、装置进行了必要的介绍，尤其是强调了适用于精细有机合成的操作技术。依据实验技术的内容与特性的不同可将其分为一般操作技术、分离提纯技术以及分析检测技术。

经常采用的一般操作技术在基础有机化学实验中已得到实际运用，诸如搅拌、过滤、加热与冷却、熔点测定、重结晶及简单蒸馏等实验操作。这些基础性的实验操作方法具有设备简单，易于在实验室中使用的优点，是完成许多有机单元反应、合成精细化学品中不可缺少的操作方法。

为了顺利、有效地进行有机单元合成反应并获得收率高、杂质少的产品，有时需采用特定的反应条件与有效的后处理操作，如减压与加压操作、高温或低温操作、气体的导入；有时也需采用高效分离提纯过程，如精馏、色谱分离、升华、水蒸气蒸馏、共沸蒸馏及萃取等。这些基本实验技术已在精细化学品的合成制备中得到广泛应用，例如从数种异构体混合物中（氯化、硝化反应产物）分离出某一种所需的异构体产物的结晶分离技术，可以使产品的纯度大幅度的提高。

分析检测技术主要用于对有机化合物的物理性质的测定，如熔点、沸点、相对密度、折光率、比旋光度的测定，通常连续两次测定中间体或最终产物的上述属性，其特定的物理性

质不变或与标准值一致，即可认为是纯的化合物。通过分析检测，可以确定各步合成反应产物与目的产物之间的同一性，以保证最终产品的结构正确性。

精细化学品的研究、生产与有机化学基础理论、实验方法有着极为密切的关系，所应用的实验技术在不断发展与更新。实验技术的发展包括两个方面，一是有机单元反应新技术的采用，选用新的合成路线，可以使某些过去难以实现的合成反应得以实现，获得收率高、纯度高的目的产物，如利用高压反应、超强酸催化、分子筛以及相转移催化剂等；另一方面是分析控制、检测方法、分离方法的现代化，可以使精细有机合成在实验室中发展到更为完善的程度。

随着光谱技术，尤其是比较廉价的可见光谱、紫外光谱、红外光谱的普及，已使这些分析仪器成为有机合成实验室设备的一部分。迅速发展的其它光谱、色谱技术，如气相色谱、高效液相色谱、离子对色谱、自动薄层扫描技术，“色-质”联用技术等也应用于有机合成反应的控制和产物的鉴定。

在 50 年代，有机化合物的结构鉴定仍以经典的化学反应、官能团特性反应为主要手段。但这些方法获得的信息量有限，而且速度较慢。近年来，新的仪器分析法不断涌现而且飞速发展，如最常用的四大谱：核磁共振谱（NMR，氢谱与碳谱），质谱（MS）、紫外与红外光谱可以为化合物的结构鉴定提供尽可能多的信息，并且可以相互补充、印证，从而实现综合解析的目的。显然，新的实验技术的发展，配合经典化学方法提供的有用线索，对精细化学品的结构分析、纯度的测定发挥越来越重要的作用。

1.3 精细化学品合成中的分析与检测

鉴于精细化学品的生产中涉及反应步骤多，工艺复杂，所用的原料包括合成的或天然的产物，为保证各步产品的纯度，反应终点控制、产物的提纯与分离精制等已成为精细化学品制备过程的关键步骤。

本书的相关章节中介绍了常用的分析方法基本原理与主要用途，供读者参考。众所周知，在有机制备过程中，广泛应用经典化学分析方法控制原料的纯度的基础上，而且普遍应用了物理化学分析方法及仪器分析方法，诸如色层分析中的纸色谱分析（PC）、薄层色谱（TLC）方法，它们的特点是简单易行，在实验室中是行之有效的分析、检测手段。不仅可有效地检验化学反应进行的程度、控制反应终点，而且可用于鉴定产物与已知结构化合物的同一性、异构体或杂质是否存在。也可用于制备少量纯样品，如通过 TLC 方法分离含有多组分的试样，获得其中所需的某一组分，洗脱、蒸干，制备纯样品。当然，应用气相色谱（GC）、高压液相色谱（HPLC）、离子对色谱等可更有效地指示反应进行的状态、终点的到达、副产物的生成以及最终产品的纯度等。

此外，某些精细化工产品，如分散染料、有机颜料的产品结晶特性，采用 X 射线粉末衍射分析法，不仅可以测定有关产品的晶型（晶相）的类别（如 α 、 β 、 γ -型），产物的结晶度，数种混合晶型中的各自的相对含量、晶胞尺寸，还可以检测产品中含有的杂质成分等。

对于某些具有特殊应用性能的精细化学品，如作为热敏显色化合物的增感剂，应使其熔点降低；而作为树脂、塑料的着色剂则应具有优异的耐热稳定性能。某些热分析方法，如热重分析（TGA）、示差热分析法（DTA、DSC）等，已应用于检测化合物的晶相变化温度、熔点、热分解

温度,受热时不同温度下热重量损失百分率等,以评价有机化合物分子结构与热稳定性能。

作为着色用的有色化合物,有机染料、颜料是精细化工的一大类产品,广泛应用于纤维材料的印染。涂料及塑料着色。为定量地描述被着色物体表面的颜色特性(如色调、纯度、饱和度、光亮度以及彼此之间的颜色差异),可以采用相应的颜色测量技术。颜色的测量以及计算机配色技术可以提供许多信息,对于评定精细化学品本身以及深加工的最终产品质量具有重要的实验意义。

精细化学品研究开发的全过程始终涉及到化合物结构分析与测定。尤其是精细化学品具有高度的技术密集度与技术保密性,产品的化学结构往往在相当长的一段时间内不予公开发表。为尽快地了解产品的组成或结构,并以此作为开发新产品的借鉴,对未知产品的结构与组成的分析鉴定方法就显得十分重要。未知结构的鉴定可以采用经典化学分析法,包括外观属性的检测、分离提纯制备纯样品、元素分析、熔点测定、裂解组分的分析、推知可能的结构及合成结果的验证等。近年来在经典的化学分析方法的基础上,人们应用色谱分离技术进行快速的元素定量分析;应用质谱分析准确地测定化合物分子量;应用红外光谱技术鉴定化学键类型与官能团;应用核磁共振谱鉴定分子中不同类型的氢原子及相对数量等。从而不仅可以在短时间内鉴定未知化合物的结构,又可提高分析结果的精确度。

1.4 单元反应在精细化学品合成中的作用

精细化学品合成过程通常是从基本原料经过化学反应,制得分子结构比较复杂、但尚不具有特定功能用途的化合物,又称为中间体,然后再将该中间体通过单元反应进一步深加工制备有特定用途的精细化学品。

应该指出,尽管中间体、精细化学品种类繁多,但其合成过程均涉及若干种有机单元反应,如卤化、磺化、硝化与亚硝化、还原、氨解、烷化、酰化、氧化、水解、缩合以及成环反应等。而且每一种单元反应具有其特定的规律性,该部分内容属于精细有机合成工艺学或中间体化学及工艺学的范畴。本书仅侧重于各种单元反应的实际应用,重点介绍反应的特点,适用范围,不同方法的选择依据,主要影响因素等内容。

为使读者对精细化学品的合成有一个概括的了解,本书在讨论主要单元反应的基础上,选择有代表性的不同应用类别的若干产品,介绍其合成方法。对于中间体及精细化学品的选取,一方面是考虑到精细化工所包括的不同行业部门,如染料、颜料、医药、农药、表面活性剂与助剂生产中的重要原料,分属于苯系、萘系、蒽醌、杂环、脂肪烃及环烷烃类衍生物;同时也考虑到这些品种可以在实验室条件下进行单元反应,并能取得较满意的效果。

合成某一种精细化学品,可以选择不同的基本原料或中间体,通过不同的单元反应,即不同的合成工艺路线,这对合成精细化学品起着关键作用。精细化学品种类繁多,每一个品种都要求采用与之相应的工艺技术,国外各大公司均致力于研究开发精细化学品的新的合成技术,而且在合成中应用催化技术,其中相转移催化、均相络合催化、固体酸催化、液相加氢催化及高分子催化技术等已取得了明显效果。当然在采用新的合成技术的同时,应注意结合不同的单元反应。如加氢还原、卤化反应、烷化反应等关键反应步骤应选用新型反应设备与有效的控制检测系统,最终达到提高反应收率,改进产品质量,减少原料消耗,降低成本,增加经济效益以及减少环境污染的目的。

第二章 精细化工实验基本操作与技术

2.1 概 述

作为精细化工实验的基础，本章将着重介绍精细化工实验中常用的基本操作和技能，并对一些细节和容易被忽视的问题进行阐述。本章的许多内容属于有机化学实验的基本操作和方法，在此将突出精细化工实验的特点，并增加一些常规实验操作之外的方法和技巧。其中一些内容，如薄层分析、纸色谱以及仪器分析等，将在第六章讨论；而一些现代实验技术或一般实验室较难实现的操作，本章只作简单介绍。

进行精细化工实验应养成良好的习惯，遵守必要的规则：

①实验前进行细致充分的准备，实验过程中应小心谨慎，避免发生割伤、烧伤、烫伤、中毒、触电、以至火灾、爆炸等事故，能够进行复杂、危险性高的操作，并且能够正确使用剧毒药品。

②实验过程中推荐使用标准磨口仪器，因为它具有组装方便、易拆卸、气密性好、通用性强等优点。常用的磨口包括 14/20 和 19/22 两种规格（前一数字表示磨口大端直径，后一数字表示磨口长度）。使用时应注意保持清洁，使用前用少量真空脂或凡士林涂在磨口表面，可避免磨损，而且拆卸方便。在强碱性或高温条件下应多涂一些，并在实验过程中适当转动，以防磨口间的粘结。实验后立即拆卸并用乙醇、丙酮或洗液等洗净，洗后将磨口分开放置。

③严禁加热密闭体系，必须通大气或接减压装置（高压反应除外），以免发生冲料或爆炸。

④废酸、废碱、毒性较大的有机溶剂及强腐蚀性物质不能倾入水槽，应集中处理。

⑤对于危险性较大的实验，应佩戴胶皮手套、护目镜等必要的防护用具，而且能够熟练使用通风橱。一旦中毒应及时处理或送医院治疗。如果发生气体中毒，应该立即转移至室外，呼吸新鲜空气；当吸入少量氯气或溴气时，可用碳酸氢钠溶液漱口。

⑥必须以科学的态度对待实验，应该仔细观察实验现象，善于思考，并及时作好实验记录。实验记录务必清楚、真实，而且应该妥善保存实验记录。

2.2 熔点、沸点及凝固点的测定

2.2.1 熔点及其测定

熔点是固体物质的固液两态在大气压力下达到平衡（固液共存）时的温度。许多物质固态与液态之间的平衡随温度的变化是非常敏锐的，通常纯有机化合物有固定的熔点，即使有少量分解，自初熔至全熔的温度（熔程）不超过 $0.5\sim 1.0^{\circ}\text{C}$ 。但某些脂肪酸、羧酸盐、氨基酸以及糖类化合物在较宽的温度范围内熔化（而且部分分解）。此外，有些化合物受热到一定温度开始分解，没有明显的熔点，只有分解温度。

化合物中可溶性杂质的存在使化合物的熔点降低，熔程增大。因此，受热时部分分解的物质（分解产物相当于可溶性杂质）熔程较长。在精细化工实验中常利用测定熔点的方法来鉴定有机原料、中间体以及精细化工产品的结构或评价其纯度，这种方法简便、迅速、经济。例如，如果未知物与已知物的外观、气味等相同，而且熔点很接近，认为二者可能为同一物质；若所测样品较纯物质的熔点低且熔程较长，则认为其纯度较低。

测定混合熔点的方法也可用于鉴定制备的化合物是否为目的产物。两个样品为同一物质时，以任意比混合，熔点不变；如果混合后熔点明显降低且熔程增大，则二者为不同物质。如果混合后熔点升高，可认为两种物质相互作用形成了熔点较高的新化合物；如果混合熔点较低但熔程很短，则可能形成了共熔体。

2.2.1.1 温度计的校正

精细化工实验中所涉及的固体有机化合物的熔点一般为 50~350℃，测定精度只要求准确到 0.1℃，使用水银温度计即能满足要求。用水银温度计测定温度时往往会产生误差，这主要是由于温度计的毛细管粗细不均或刻度不准确；温度计与待测体系未达到热量平衡，两者温度有差异；读数时水银柱液面、刻度和眼睛未处于同一平面；或者温度计测量较高温度时（大于 150℃），外露汞柱受环境影响使记录的温度比实际温度稍低等。因此，使用前需对温度计进行校正。

(1) 以标准温度计为标准，与待校正的温度计同时测定某一体系的温度，将对应值一一记录下来，并作校正曲线。标准温度计一般指数支量程为 50℃、刻度以 0.1℃ 为间隔的精密温度计。如果无标准温度计，可以用纯物质的熔点或沸点作为标准进行校正。常用的标准化合物如表 2-1 所示，可根据所测样品熔点的温度范围选择几种进行校正。

表 2-1 校正温度计常用化合物及其熔点 (m. p.)

化 合 物	m. p. /℃	化 合 物	m. p. /℃	化 合 物	m. p. /℃
对硝基甲苯	51.65	尿 素	132.8	邻苯二甲酰亚胺	233.5
萘	80.25	水杨酸	158.3	对硝基苯甲酸	241.0
乙酰苯胺	114.2	琥珀酸	182.8	酚 酞	265.0
苯甲酸	122.36	蒽	216.2	蒽 醌	286.0

(2) 露茎校正 由温度计水银柱露出待测体系外部分的温度与待测体系温度不同而造成的误差可用下式进行校正：

$$\Delta = k \cdot N \cdot (t_0 - t_s)$$

式中， $\Delta = t - t_0$ ，为读数的校正值； t_0 是温度计读数， t 是温度准确值； t_s 指露出待测体系外的水银柱的有效温度（可由放置在露出部分中间位置处的另一温度计测得）； N 是水银柱露出待测体系外的读数； k 是水银对于玻璃的相对膨胀系数，约为 0.00016。通常，校正值 Δ 的范围是：当 $t = 200^\circ\text{C}$ 时， $\Delta = 2 \sim 5^\circ\text{C}$ ；当 $t = 300^\circ\text{C}$ 时， $\Delta = 3 \sim 10^\circ\text{C}$ 。例如，当测定某一体系的温度 t 时，温度计读数 t_0 为 245℃，温度计露出部分读数 N 为 150℃，环境温度 t_s 为 40℃，则计算出差值为 4.9℃，校正后实际温度 t 为 249.9℃。由此可见通过露茎校正的方法可避免产生较大的误差。

2.2.1.2 熔点的测定

测定熔点的方法主要包括毛细管法和显微熔点测定法两种。

(1) 熔点管 熔点管为内径 1~1.5mm、长约 6~7cm、一端封闭的薄壁毛细管，有市

售品，也可自己拉制。选一根干净、壁厚1mm左右、内径8~10mm的玻璃管，置于酒精喷灯或煤气灯火焰上加热。均匀转动玻璃管，待烧成红黄色时从火焰上移走玻璃管，平稳地沿水平方向旋转拉动，即可拉制成内径为1~1.5mm的毛细管。将毛细管截成长约13cm的小段，两端在火焰上熔封，然后存放于试管中。用时将毛细管截开，即得到两根干燥无尘的熔点管。

(2) 毛细管法测定熔点的实验装置 毛细管法测定熔点的实验装置主要包括图2-1所示的几种。

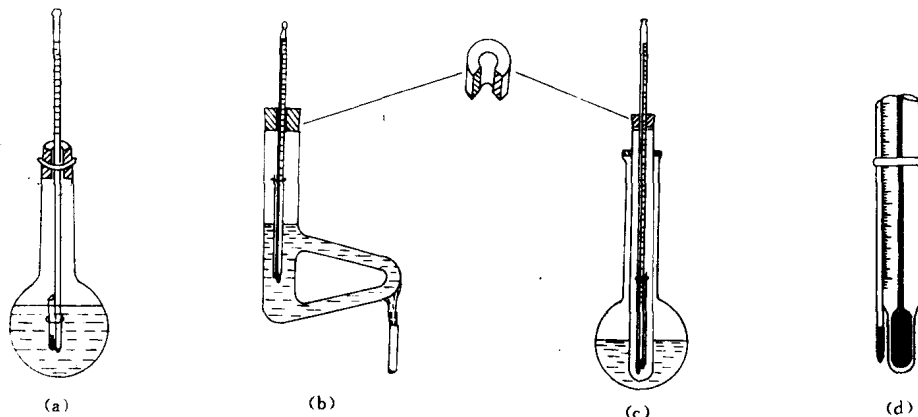


图2-1 测定熔点的实验装置

其中实验装置(a)最为简便，能较快地达到热平衡，但升温速度不易控制，温度不易保持，实验装置(b)较(a)有较大改进；这里推荐使用双浴式测定熔点的实验装置(c)，它具有受热均匀，温度计不接触加热介质等优点。实验装置(c)将温度计穿过一个有缺口的软木塞固定在试管中，试管中可以是空气或某种液体，缺口可防止试管内部压力过大，炸裂试管。试管放入熔点浴中，烧瓶的长颈和试管的长度可防止介质溢出和冒烟，并可减少由于温度计汞柱外露所引起的误差。

熔点浴的介质常用浓硫酸，可加热至240~250℃，并可多次使用。硫酸变黑时加入一粒硝酸钾晶体，可使其脱色并提高加热温度。如果样品熔点低于95℃，也可用水代替浓硫酸。有时也采用液体石蜡、甘油或硅油等作为熔点浴介质。

(3) 测定熔点的操作 将少许干燥的样品研成粉末，放在干净的表面皿或玻璃片上。将熔点管的开口端插入样品中，重复几次使样品挤入熔点管，然后将熔点管封闭端向下通过一根长玻璃管(50~100cm)自由落下，使样品墩实。重复上述操作至熔点管中样品高度为3mm左右。用剪刀剪一小段软胶管，将装有样品的熔点管固定在温度计上，使熔点管内样品位于温度计水银球的中部〔(见图2-1(d))〕。将温度计插入试管中，使温度计距试管底部5~10mm。试管底部应处于熔点浴中部，约距烧瓶底部10~15mm。熔点浴液面应高出温度计水银球10~15mm。缓慢加热观察样品变化。

如果不知道样品熔点的大致范围，应按10~12℃/min的速度升温粗测其熔点值，再仔细测量。开始时可快速升温(10℃/min)。当温度升至低于熔点15~20℃时，逐渐降低加热速度。当低于熔点5~10℃时，控制升温速度为1~2℃/min，以使熔点管温度与温度计指示温度相一致。当接近或达到熔点时，升温速度应降至0.2~0.5℃/min，但必须保证温度持续上升，不能停止或下降。注意观察样品的变化情况。开始时毛细管中样品塌落并有润湿现象，继而出现小液滴，表示样品开始熔化，此时温度为始熔温度。继续缓慢升温至微量固体

样品消失，成为透明液体，此时温度为全熔温度。例如，对硝基苯腈在 147.2℃ 开始萎缩、塌落，148.0℃ 有液滴出现，149.0℃ 熔为透明液体，结果记录为：熔点 147.2~149.0℃。此外，还应注意观察并记录样品的变色、分解及结块等现象。

测定熔点时至少要重复两次，进行第二次测量时，熔点浴温度需降至低于样品熔点 20~25℃ 以下，再将样品放入。如果待测的两或三个样品熔点相差 10℃ 以上，可将分别装有以上样品的两或三根熔点管一起缚在温度计上连续测量。一般固体的蒸气压很小，可忽略压力对熔点的影响。但易升华物质的蒸气压较高，应采用两端封闭的毛细管测定其熔点。

(4) 显微熔点测定法及其它 显微熔点测定法是采用显微熔点测定仪测定熔点，即在显微镜下观察样品的熔化过程并记录熔化温度。此法样品用量少，能精确观测物质受热变化过程。同时可采用能自动绘制熔化曲线的先进仪器。

根据固体粉末熔化后透光率明显增大的特点，人们研制了微机自动熔点仪，测量范围 0~300℃，测定精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ，升温速度可小至 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 。另外，采用差热分析仪也能获知样品的熔化情况。

2.2.2 沸点及其测定

2.2.2.1 沸点

沸点是指当液体的饱和蒸气压与外界压力相等（液体开始沸腾）时的温度，它是物质的一个重要物理常数。可根据沸点的高低将液体物质、有机溶剂进行分离、提纯，也可用沸点来鉴定化合物或估计其纯度。

纯液体的沸程一般为 $0.5\sim 1^\circ\text{C}$ ，杂质的存在往往使沸程增大。杂质对液体沸点的影响与液体本身及杂质的性质有关。当液体中含有强挥发性杂质时，沸点显著降低；当杂质与样品的沸点相近且两者之间作用较弱时，沸点变化不大；而当液体中溶有不挥发性固体杂质时，往往引起沸点升高。有许多混合液还可形成具有固定沸点的共沸混合物。通常少量杂质的存在对液体沸点的影响不如对熔点的影响显著，因此对于物质的鉴定和纯度的估计来说，沸点不如熔点意义大。另外，液体的沸点随外界压力的变化而改变，外界压力越大，沸点越高。因此，记录液体的沸点要注明外界压力，如不指明则认为是标准大气压（101.3kPa）下的沸点。

在精细化工实验中，除用测定沸点的方法来鉴定中间体或产品性质外，常用沸点和沸程作为有机溶剂纯度的指标，或在蒸馏、分馏时控制馏分的沸程。

2.2.2.2 蒸馏法测定沸点

简单蒸馏的方法常用于测定液体的沸点和沸程（参见本章 2.3.1）。如果只有少量样品，可用简单蒸馏法粗测液体沸点（如图 2-2 所示）。取 2~3ml 待测沸点的液体和一粒沸石放入带有支管的试管中，把带有温度计的软木塞塞在试管上，温度计的水银球高出液面 4~5cm，不要与试管壁接触。缓慢加热试管底部，直到液体平稳沸腾。控制加热程度使冷凝液连续从温度计末端滴下，速度以每 2~3s 一滴为宜，温度计读数基本不变，此温度即为液体的沸点。停止加热使温度下降 10~20℃，重复实验，核对测得的沸点。

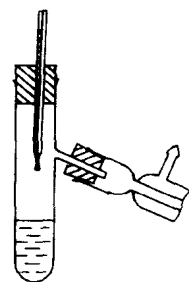


图 2-2 简单蒸馏法测定液体沸点

2.2.2.3 微量法测定沸点

如图 2-3 所示，将一端封闭的长 5cm、内径 3~4mm、壁厚 1~2mm 的粗毛细管（沸点管）缚在温度计上。滴入 4~5 滴待测样品。取

一根内径约 1mm 的一端封闭的毛细管（内管），开口向下浸入样品中，然后将沸点管同温度计一起浸入大试管或其它热浴中。缓慢加热至从内管内冒出一连串的气泡，停止加热使气泡缓和下来。仔细观察，在最后一个气泡刚出现而又将缩回内管的瞬间，温度计读数即为此液体的沸点，这时毛细管内液体的蒸气压恰好等于外界气压。重复 1~2 次，误差应小于 1℃。

2.2.3 凝固点及其测定

凝固点是指液体物质在冷却凝固（固-液共存）时的平衡温度。纯物质冷却时，在凝固之前温度随时间均匀下降。开始凝固后由于放出凝固热，体系将保持固-液两相共存的平衡温度不变，直到全部凝固，温度又均匀下降。混合物凝固时，最初形成的固体通常具有不同于液体的组成，而固体的形成又改变了剩余液体的组成，这样凝固点就逐渐降低。同样，当样品中含有杂质时，往往也引起凝固点的降低和凝固点范围的增大。杂质含量越多，凝固点越低。而所含杂质不同，凝固点降低的程度也不同。在精细化工实验中常利用这一特点来鉴定化合物的纯度，凝固点成为某些物质的纯度和质量的重要指标。例如，减压蒸馏后苯酚的凝固点可由 38.2℃ 提高至 40.9℃。对于凝固点（或熔点）低于 40℃ 的物质，测定凝固点比测定熔点更方便。通常有机化合物的凝固点比熔点低一些，尤其是含有较多杂质的物质。

在液体凝固时常发生过冷现象，即在低于凝固点的温度下液体仍不凝固。当继续降温时，液体会突然凝固，凝固热将使体系温度回升，而后温度保持相对恒定，直到全部液体凝固后才会下降。实际应用中常利用液体的这一特点测定凝固点，即把冷却后回升的最高温度作为凝固点。

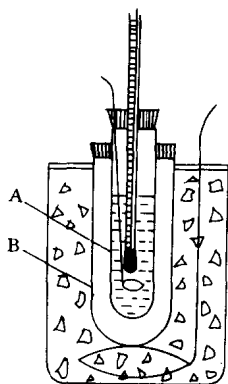


图 2-4 凝固点的测定

测定凝固点的实验装置如图 2-4 所示，内管 A 装有待测液体，将 A 固定在套管 B 内，再把 B 置于冷浴中。A 中插有温度计和搅拌器，温度计距内管底部约 1cm，搅拌器应该能够上下自由活动而不碰温度计。在冷浴内也可使用搅拌器。测定凝固点的关键是控制过冷程度。开始降温时不断搅拌液体样品，降温速度应尽量缓慢。当温度回升时停止搅拌，注意观察，待回升的温度相对恒定时记下温度，即为样品的凝固点。重复测量 2~3 次，各测定值误差应小于 0.5℃。

应当指出，在测定凝固点时，不同的操作者因测定手法不同而导致不同的结果，有时甚至相差较大。最好能找到标准样品进行平行对比测量。

2.2.4 其它物理常数的测定

在精细化工实验中通常需要测定物质的密度、折光率、旋光度及表面张力、粘度等物理常数。密度瓶能够较准确地测得液体密度值。其原理是测定相同温度、相同体积的水和待测液体的重量，再由水的密度计算出待测液体的密度，也可使用密度计测定液体的密度，将密度计放入液体中，稳定后直接读出液体的密度值。测定密度可用于鉴定物质、测定化合物水溶液的浓度、称量（移取）液体和选择萃取剂等。

密度瓶也可用于测定固体粉末的密度。方法是将一定重量的固体粉末加至密度瓶内，再



图 2-3 微量法测定液体沸点

注入已知密度并可充分润湿该粉末的液体，以使固体粉末吸附的气体全部排出。也可将密度瓶抽真空，以利于气体的排出。最后，由密度瓶的体积、固体粉末的重量和液体的密度计算出固体粉末的实际密度值。例如，要测定有机颜料酞菁蓝 BGS 的密度，准确称取 BGS 0.1g 加入密度瓶中，用无水乙醇充分润湿颜料并补充乙醇至密度瓶刻度，称量密度瓶与颜料、乙醇的总质量 $m_{\text{总}}$ 。已知密度瓶体积 V 及重量 m 、乙醇的密度 $\rho_{\text{乙醇}}$ ，可计算出颜料的密度 ρ ：

$$\rho = \frac{0.1}{V - \frac{m_{\text{总}} - m - 0.1}{\rho_{\text{乙醇}}}}$$

在实际应用中还需要测定颜料、染料、粉末涂料等粉状产品的表观密度 ρ_t ，以表征它们的松散程度。测定方法是將一定重量的固体粉末装入带有刻度的量管中，墩实之后，由测得的体积计算其表观密度。这种方法主要用于对不同样品的表观密度进行比较，因为墩实的程度不同，表观密度值也不同。

折光率或折光指数 n 是物质的特性常数，对固体、气体、液体都可以测得折光率。液体化合物的折光率是重要的物理常数，可作为其纯度的标志。样品的实测折光率越接近纯品的折光率，其纯度就越高。折光率也可用于鉴定未知物，液体有机化合物的折光率在 1.3400~1.5600 之间。化合物的折光率与入射光波长、温度、压力等有关，折光率一般指标准大气压下，20℃ 或 25℃、入射光波长为 589nm 时的值。通常用阿贝折射仪测定液体的折光率，因为它重复性好、准确度高。在精细化工实验中，尤其是对于高纯液体产品的鉴定可采用此法。具体操作和仪器参见有关文献。

具有手征性的化合物能使偏振光的振动平面旋转一定角度，该角度称为旋光度。手征性化合物也称为光学活性物质。在精细化学品中，某些医药、农药、香料、中间体以及其它功能性化合物属于光学活性物质。我们可利用测定旋光度来鉴别光学活性物质或测定其含量。如果测定含有两种对映异构体（a 和 b）的样品中各异构体的含量，测得样品的旋光度为 α ，纯 a 的旋光度为 $\alpha_{\text{纯}}$ ，则旋光纯度为： $x = \alpha / \alpha_{\text{纯}}$ 。

$$\begin{aligned} \text{a 的含量} &= \left(x + \frac{100 - x}{2} \right) \times 100\% \\ \text{b 的含量} &= \frac{100 - x}{2} \times 100\% \end{aligned}$$

例如，测得香芹酮对映体混合物的旋光度为 -55° ，纯（-）香芹酮的旋光度为 -62° ，利用上式可求得旋光纯度为 88%，（-）对映体含量为 94%，（+）对映体含量为 6%。

测量旋光度时，常将样品溶解到水、乙醇或氯仿等非手征性溶剂中进行测量。旋光仪主要由光源、起偏器、样品池、检偏器及恒温装置组成，具体操作参见有关文献。

粘度常常是鉴定精细化学品质量的一个重要指标，特别是对于涂料、油墨、药剂等。根据流体性质的不同有不同的粘度测量方法，而且有时还需测定不同剪切速率下的粘度值。实验中常用粘度杯（测粘杯）测定高粘度流体的粘度。其原理是使一定体积的流体通过容器底部的小孔溢出，记下从液体开始流下至液体流完的时间。时间越长，粘度越大。此外，粘度的测定还可采用重力法（压片法）、旋转法、振动法及光干涉等方法。其中，采用旋转法可测定不同剪切速率下的粘度值。

2.3 分离与提纯技术

在精细化工实验中, 分离与提纯技术具有重要意义。一方面, 只有原料和中间体具有足够高的纯度, 才能使合成的精细化学品得到令人满意的收率, 并减少副反应的发生; 另一方面, 只有精细化学品的纯度达到一定指标, 才能具有特定的应用性能。尤其是某些功能性化合物, 甚至要求产品纯度达到 99.9% 以上。这里主要介绍蒸馏、重结晶、过滤和萃取等常规分离与提纯技术。

2.3.1 蒸馏与精馏

蒸馏是利用液体混合物中各组分挥发度的不同而达到分离和提纯目的的方法, 蒸馏是应用最为广泛的分离和提纯液体的方法, 用于提纯溶剂、产品精制及副产物分离等。它包括简单蒸馏、减压蒸馏、精馏和水蒸气蒸馏。

2.3.1.1 简单蒸馏和减压蒸馏

简单蒸馏是一次蒸馏, 即不断将蒸出的蒸气直接冷凝, 收集不同沸程的馏分, 直至大部分液体被蒸出。由于蒸气中或多或少地含有沸点较高的组分, 所以通过一次简单蒸馏难以达到液体混合物的完全分离。但在下列情况下采用简单蒸馏可使产物纯度达到 95% 以上, 诸如各组分沸点相差较大 (大于 100°C); 沸点虽相差较小, 但较高沸点组分的含量小于 10%。

图 2-5 为简单蒸馏的装置。必须根据水银球的上端与蒸馏头侧口下缘平齐来确定温度计的位置, 以保证水银球被蒸气充分包围。当蒸馏对热不稳定的物质时, 应采用少量多次的方法, 避免物质受热时间过长。

对于沸点为 $40\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的液体采用简单蒸馏是合适的。沸点过低的液体挥发性大, 冷凝

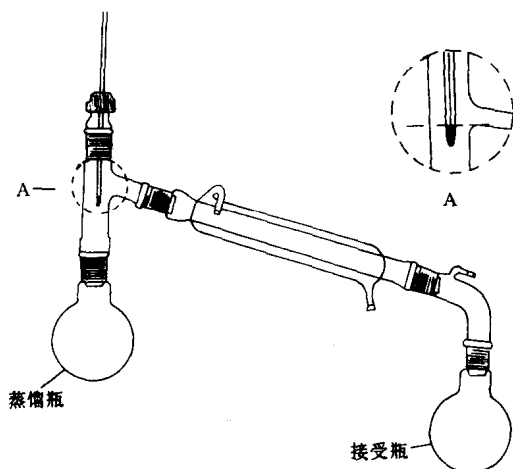


图 2-5 简单蒸馏装置

效果差; 沸点过高的物质易发生分解。当蒸馏沸点大于 150°C 的液体时, 应采用空气冷凝管, 以免冷凝管局部骤然遇冷而破裂。此外, 还应注意在加热前加入 1~2 粒沸石, 但不要在沸腾或接近沸腾时加入, 以防引起强烈暴沸。用过的沸石经洗涤、干燥后方可重复使用。不能将物料蒸干, 尤其是蒸馏过程中有固体析出时, 防止冲料和爆炸。蒸馏速度以每秒

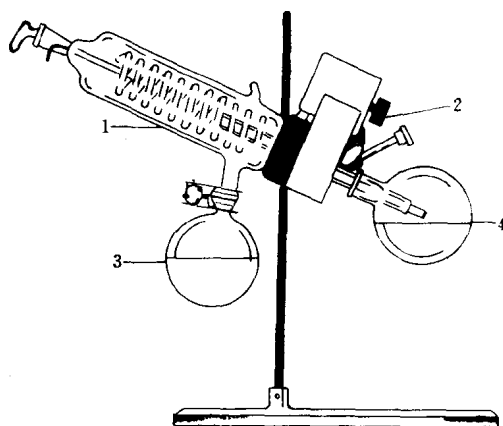


图 2-6 旋转蒸发器

1—冷凝管; 2—变速马达;
3—收集冷凝液的烧瓶; 4—烧瓶

蒸出 1~2 滴为宜，温度计水银球上应保持有液滴，以保证温度计读数为馏出液沸点，蒸馏体系保持气液平衡，从而达到有效分离。在蒸馏前通冷凝水，如果忘记，应等到冷凝管冷却后再通，以防炸裂。蒸馏中强烈发泡时，可加入几滴辛醇或硅油进行消泡。

实验室中还常采用图 2-6 所示的旋转蒸发器进行蒸馏。操作时烧瓶不断旋转，液体受热均匀，不会暴沸，而且蒸发速度快，尤其适于蒸馏大量溶剂。使用时先将系统抽真空，再与大气隔绝，然后调节烧瓶转速，加热蒸发溶剂。

对于受热易分解的物质可进行减压蒸馏，使其沸点大大降低。一般压力降至 3325Pa (25mmHg) 时，高沸点化合物（沸点为 250~300℃）的沸点下降 100~125℃；当压力小于 3325Pa 时，压力每降低一半沸点下降 10℃ 左右。实际应用中可采用图 2-7 所示的压力-沸点关系图估算某一化合物在不同压力下的沸点。例如一物质常压下沸点为 200℃，求其在 4kPa (30mmHg) 时的沸点。可在图中找出相应的常压沸点 (200℃)，压力 4kPa (30mmHg)，连接两点并延长，即得减压下的沸点 (100℃)。如需了解压力与沸点关系的详细情况可查阅有关手册。

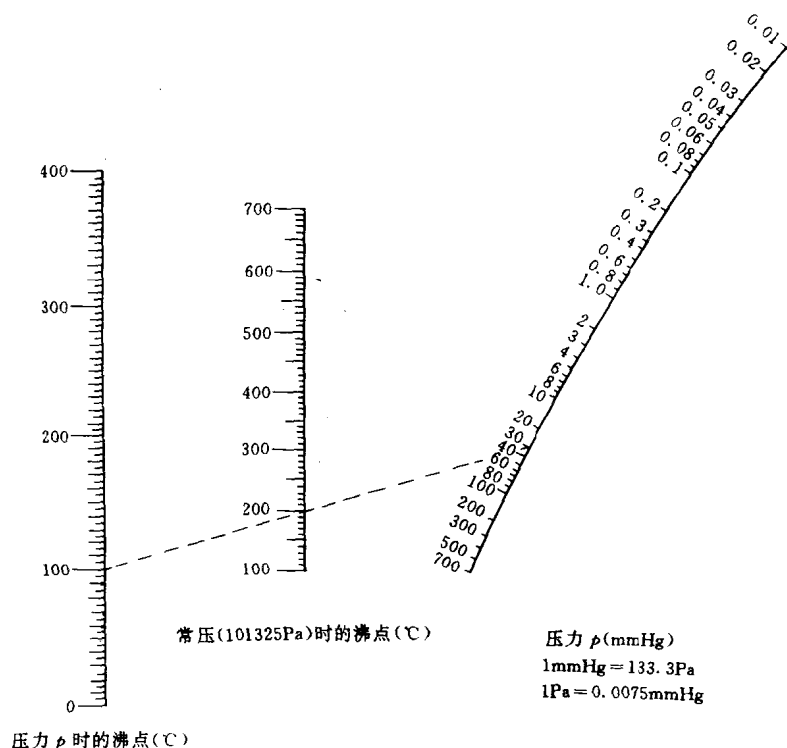


图 2-7 压力-沸点关系图

减压蒸馏装置如图 2-8 所示，包括蒸馏、减压、缓冲和测压四部分。接受馏分的装置有多种，如燕尾管 (a)、多足接受管 (b) 和旋转接受器 (c)。减压蒸馏过程中，采用毛细管（或称起泡管）使沸腾平稳，同时通过软胶管上的螺旋夹控制进气量的大小。在蒸馏易氧化物质时，可在毛细管外端接一个充满 N_2 或 CO_2 气体的大橡皮球，防止蒸馏的物质被空气氧化。有时也采用电磁搅拌以防止暴沸。

减压蒸馏前应检查系统是否漏气，然后加入待蒸馏液体，加入量不要超过蒸馏瓶容积的一半。减压至压力恒定后开始加热，控制加热速度，收集不同沸程的馏分。蒸馏完毕，移去