

方志杰 主编

# 大学化学实验 2

## 合成实验与技术

彭新华 主编



化学工业出版社

**基础化学实验教学示范中心建设系列教材**

方志杰 主编

# **大学化学实验 2**

## **合成实验与技术**

彭新华 主编



**化学工业出版社**

· 北 京 ·

《基础化学实验教学示范中心建设系列教材》是南京理工大学、南通大学、南京理工大学泰州科技学院等几家院校大学化学实验教学改革成果。经过十几年不断地探索、教学实践的检验和完善,也参考了其他院校基础化学实验课程改革的经验。该系列教材将基础化学实验分成四个分册:基础知识与技能、合成实验与技术、测试实验与技术、综合与设计性实验。本书是第二分册。

《大学化学实验2 合成实验与技术》分为化学合成实验基础、无机化合物合成实验、有机化合物合成实验三章,第1章主要介绍大学化学合成实验常规、特殊以及近代技术与方法,从分离、纯化等基础的化学合成实验到低压催化氢化、无水无氧等特殊技术以及自蔓延高温无机合成、固相有机合成等新方法;第2章和第3章分类精选了许多无机化合物合成实验和有机化合物合成实验应用实例,除了一些典型的基础合成实验外,还涉及部分新方法、新技术的实践。

该书内容广泛而新颖,适用于化学、化工、环境、生物、制药、材料等专业的大学生和研究生使用,也可供从事化学实验和科研的相关人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验2 合成实验与技术/彭新华主编.  
北京:化学工业出版社,2007.9  
(基础化学实验教学示范中心建设系列教材/方志杰主编)  
ISBN 978-7-122-01057-5

I. 大… II. 彭… III. 化学实验-高等学校-教材  
IV. 06-3

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第134921号

---

责任编辑:刘俊之  
责任校对:郑捷

文字编辑:刘志茹  
装帧设计:张辉

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张10½ 字数253千字 2007年9月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:18.00元

版权所有 违者必究

## 基础化学实验教学示范中心建设系列教材

主 编：方志杰

副主编：（按姓氏笔画排序）

王风云 贡雪东 居学海 彭新华

### 大学化学实验 2 合成实验与技术

主 编：彭新华

副 主 编：蒋鹏举 纪明中

编写人员：（按姓氏笔画排序）

方志杰 刘 卉 纪明中 李晓瑄

林雪梅 周建豪 施新宇 姬俊梅

彭新华 董 伟 蒋鹏举 穆飞虎

## 前 言

为实施“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革”计划，拓宽基础，淡化专业，注重知识、能力和素质的综合协调发展，培养面向 21 世纪的创新型人才，以基础化学实验教学示范中心建设为契机，我们对原有的实验课程教学模式进行了较大的调整改革，对基础化学实验内容进行了整合、优化与更新，将实验课由原来依附于理论课开设变成独立设课，由原来按二级或三级学科内容开设变为分层次开设，将基础化学实验作为以能力培养为目标的整体来考虑。从培养技能的基本操作性实验，到培养分析解决问题能力的有关原理、性质、合成、表征等方面的一般实验，进而到重点培养综合思维和创新能力的综合与设计探索性实验，分层次展开，进一步强化大学生的自我获取知识的能力，在巩固其扎实的基础知识和基本技能的基础上，更有利于培养学生的动手能力和创新能力，为以后的科学研究工作奠定坚实的基础。据此，我们编写了基础化学实验教学示范中心建设系列教材。该系列教材共分 4 册，由方志杰任主编，分别为《大学化学实验 1 基础知识与技能》、《大学化学实验 2 合成实验与技术》、《大学化学实验 3 测试实验与技术》和《大学化学实验 4 综合与设计性实验》。

本书作为系列教材的第二册，系统介绍了大学化学合成实验常规、特殊以及近代技术与方法，从分离、纯化等基础的化学合成实验到低压催化氢化、无水无氧等特殊技术以及自蔓延高温无机合成、固相有机合成等新方法。本册还分类精选了许多无机化合物合成实验和有机化合物合成实验的应用实例，除了一些典型的基础合成实验外，还涉及部分新方法、新技术的实践。

本书由彭新华任主编，蒋鹏举、纪明中任副主编，具体编写分工为纪明中（1.1.1，1.3.1，实验 2.2~2.15），蒋鹏举（1.1.2，实验 3.1~3.3，实验 3.9，实验 3.11~3.12，实验 3.23~3.24），周建豪（1.2.1，实验 3.17~3.18），董伟（1.2.2，1.3.2，实验 3.16），彭新华（1.3.2，实验 3.26~3.28，实验 3.32），施新宇（实验 2.1~2.2），姬俊梅（实验 2.3，实验 3.4，实验 3.6~3.8，实验 3.10，实验 3.13~3.15），穆飞虎（实验 2.3，实验 3.4，实验 3.6~3.8，实验 3.10，实验 3.13~3.15），林雪梅（实验 3.5），李晓瑄（实验 3.19，实验 3.25），方志杰（实验 3.20~3.22，实验 3.30~3.31），刘卉（实验 3.29）。南京理工大学新药合成研究室的申涛、陶建琦、叶磊、杨敬梅、姜宇华、郑保辉和方韬等同学在本册的编写过程中做了大量文字录入和预实验工作。

本书的出版得到南京理工大学化工学院和教务处，南通大学、泰州科技学院等单位的大力支持，还得益于化学工业出版社编辑的指导和认真细致的编辑工作，编者在此一并致以衷心的感谢。同时还要感谢书中所列参考文献的作者，以及由于疏漏等原因未列出的文献作者。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中不妥之处在所难免，恳请广大师生和读者批评指正。

编 者  
2007 年 7 月

# 目 录

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 化学合成实验基础 .....                             | 1  |
| 1.1 化学合成实验常规技术与方法 .....                          | 1  |
| 1.1.1 无机化学合成实验中的常规技术与方法 .....                    | 1  |
| 1.1.2 有机化学合成实验中的常规技术与方法 .....                    | 6  |
| 实验 1.1 乙酰苯胺的重结晶 .....                            | 8  |
| 实验 1.2 乙酰苯胺熔点的测定 .....                           | 10 |
| 实验 1.3 有机化合物沸点的测定 .....                          | 12 |
| 实验 1.4 有机化合物折射率的测定 .....                         | 14 |
| 实验 1.5 乙醇和 1-丁醇的蒸馏与分馏 .....                      | 16 |
| 实验 1.6 乙二醇的减压蒸馏 .....                            | 19 |
| 实验 1.7 水蒸气蒸馏提纯苯胺 .....                           | 23 |
| 1.2 化学合成实验特殊技术与方法 .....                          | 25 |
| 1.2.1 无机化学合成实验中的特殊技术与方法 .....                    | 25 |
| 1.2.2 有机化学合成实验中的特殊技术与方法 .....                    | 27 |
| 1.3 化学合成实验近代技术与方法 .....                          | 48 |
| 1.3.1 无机化学合成实验中的近代技术与方法 .....                    | 48 |
| 1.3.2 有机化学合成实验中的近代技术与方法 .....                    | 50 |
| 参考文献 .....                                       | 57 |
| 第 2 章 无机化合物合成实验 .....                            | 58 |
| 实验 2.1 硫酸铜的提纯 .....                              | 58 |
| 实验 2.2 硫酸亚铁铵的合成 .....                            | 59 |
| 实验 2.3 过氧化钙的合成 .....                             | 61 |
| 实验 2.4 非水溶剂重结晶提纯硫化钠 .....                        | 63 |
| 实验 2.5 硝酸钾的合成 .....                              | 64 |
| 实验 2.6 硫酸铝钾的合成 .....                             | 65 |
| 实验 2.7 五水硫酸铜的合成和提纯 .....                         | 66 |
| 实验 2.8 非水溶剂介质中无水四碘化锡的合成 .....                    | 67 |
| 实验 2.9 过碳酰胺的合成与热稳定性 .....                        | 68 |
| 实验 2.10 氯化六氨合钴(Ⅲ)的合成 .....                       | 70 |
| 实验 2.11 反式-氯化二氯二(乙二胺)合钴(Ⅲ)的合成 .....              | 71 |
| 实验 2.12 水热法合成纳米 $\text{SnO}_2$ .....             | 72 |
| 实验 2.13 溶胶-凝胶法合成纳米 $\text{TiO}_2$ .....          | 74 |
| 实验 2.14 固相合成气敏材料 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ..... | 75 |
| 实验 2.15 设计微波辐射法合成结晶硫代硫酸钠 .....                   | 76 |
| 参考文献 .....                                       | 77 |
| 第 3 章 有机化合物合成实验 .....                            | 79 |

|         |                                     |     |
|---------|-------------------------------------|-----|
| 实验 3.1  | 环己烯的合成 .....                        | 79  |
| 实验 3.2  | 1-溴丁烷的合成——亲核取代反应机理的讨论 .....         | 81  |
| 实验 3.3  | 三苯甲醇的合成 .....                       | 86  |
| 实验 3.4  | 环己酮的合成 .....                        | 90  |
| 实验 3.5  | Friedel-Crafts 法合成对甲基苯乙酮 .....      | 92  |
| 实验 3.6  | 乙酸乙酯的合成 .....                       | 95  |
| 实验 3.7  | 对甲基苯磺酸钠的合成 .....                    | 98  |
| 实验 3.8  | 乙酰水杨酸的合成 .....                      | 100 |
| 实验 3.9  | 乙酰苯胺的合成 .....                       | 102 |
| 实验 3.10 | 间硝基苯胺的合成 .....                      | 105 |
| 实验 3.11 | 己二酸的绿色合成 .....                      | 107 |
| 实验 3.12 | 己二酸二乙酯的合成 .....                     | 110 |
| 实验 3.13 | 叔戊醇的脱水 .....                        | 112 |
| 实验 3.14 | 羧甲基纤维素的合成 .....                     | 114 |
| 实验 3.15 | 双酚 A 的合成 .....                      | 115 |
| 实验 3.16 | 聚己内酰胺的制备 .....                      | 117 |
| 实验 3.17 | 金属有机化合物正丁基锂的合成 .....                | 122 |
| 实验 3.18 | 元素有机化合物二环戊基二甲氧基硅的合成 .....           | 124 |
| 实验 3.19 | 外消旋 $\alpha$ -苯乙胺的合成与拆分 .....       | 126 |
| 实验 3.20 | 五乙酰葡萄糖的合成 .....                     | 129 |
| 实验 3.21 | 活性中间体 Fmoc-L-Trp-Bt 的合成 .....       | 131 |
| 实验 3.22 | 二肽 Fmoc-L-Trp-D, L-Ala-OH 的合成 ..... | 135 |
| 实验 3.23 | 银杏叶中有效成分的提取 .....                   | 137 |
| 实验 3.24 | 相转移催化法合成乙酸苄酯 .....                  | 140 |
| 实验 3.25 | 电化学法合成碘仿 .....                      | 142 |
| 实验 3.26 | 离子溶剂介质中合成 4-甲基-2-硝基苯甲醚 .....        | 144 |
| 实验 3.27 | 光化学法合成苯频哪醇 .....                    | 146 |
| 实验 3.28 | 声化学法合成 1-(2,3-二甲氧基) 苯基-2-硝基乙烯 ..... | 148 |
| 实验 3.29 | 微波化学法合成 1-溴丁烷 .....                 | 149 |
| 实验 3.30 | 微波化学法合成 3,4-二氢嘧啶-2-酮衍生物 .....       | 152 |
| 实验 3.31 | 微波化学法合成五乙酰基葡萄糖 .....                | 154 |
| 实验 3.32 | 酶催化化学法合成 3-羟基丁酸乙酯 .....             | 156 |
| 参考文献    | .....                               | 157 |

# 第 1 章 化学合成实验基础

## 1.1 化学合成实验常规技术与方法

### 1.1.1 无机化学合成实验中的常规技术与方法

到目前为止,无机化合物已有上百万种,各种化合物的制备方法差异很大,同一种化合物也有差异很大的多种合成方法,现主要介绍无机化合物的制备及提纯的基本原理和方法。

#### 1.1.1.1 无机化合物合成路线的设计

根据目标化合物的物理性质和化学性质,可以设计多种合成路线或制备方案。而设计的实验路线是否可行,可以从反应热力学和反应动力学两个方面考虑。首先通过热力学原理,计算设计方案中合成路线反应的 Gibbs 自由能变化的大小,确定该反应能否进行或反应达到平衡时转化率的高低。在反应路线可行的前提下,再考虑反应的动力学性质,必要时可通过实验确定其反应速率,选择合适的催化剂提高反应速率。只有理论的指导,才能减少实验的盲目探索。对于热力学不可行的实验路线必须重新设计新的合成路线。

例如  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的合成。若铜与稀硫酸直接反应,由于其标准 Gibbs 自由能  $\Delta G^\ominus \gg 0$ ,说明该反应在热力学上不可行,也就是说不可能通过改变反应温度、压力、浓度、添加催化剂等条件实现铜和稀硫酸直接反应生成硫酸铜。若以铜和稀硫酸为原料,可以设计许多不同的实验方案来制备  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

① 将金属铜与空气或氧气在高温下反应生成氧化铜,再与稀硫酸反应生成硫酸铜。



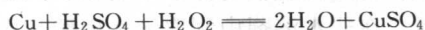
② 通过在铜和稀硫酸的混合物中,加入硝酸为氧化剂,再通过硫酸铜和硝酸铜的溶解度不同,通过蒸发、析晶获得纯度较好的硫酸铜。



③ 在铜和稀硫酸的混合物中通入氧气或空气,获得硫酸铜产物,但该方案在常温下反应速率较慢,可以通过改变反应温度、压力或添加催化剂等,如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等来提高反应速率。



④ 向铜和稀硫酸的混合物中滴加过氧化氢来获得产物。



⑤ 通过电解的方法,以稀硫酸为介质,以铜为电极。



在设计方案可行的情况下,进一步考虑合成工艺的先进性及不同方案中合成产物的纯度、产率、成本、环保等因素。如以铜与硝酸反应,先合成硝酸铜,转化为氧化铜后,再转化为硫酸铜。其方案也有多种:

a. 直接加热分解硝酸铜,得氧化铜。

b. 将硝酸铜与  $\text{NaOH}$  反应生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀,加热后转化为氧化铜。

c. 将硝酸铜与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应生成  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  沉淀,焙烧后得氧化铜。

其中方法 a 由于工业铜粉含杂质较多,所得产品的纯度不高,而且环境污染严重。方法 b 不

足之处是由于  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  是两性偏碱的物质, 在碱性溶液中可生成  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ , 溶于溶液中, 故产率不高, 且  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  是胶状沉淀, 难以过滤。方法 c 由于污染小, 生成沉淀完全, 产品的纯度和产率都高, 所以实际生产中基本上采用此法。因此, 设计无机化合物合成路线时, 首先从热力学的角度来考虑反应的可行性。在反应可行的情况下, 选择合适的合成工艺和合成工艺条件参数, 从而使生产过程简单, 安全无毒, 环境污染小, 而且产品质量好, 成本低廉。

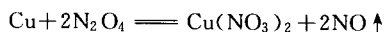
### 1.1.1.2 无机化合物的常用合成方法

(1) 水溶液中的离子反应 利用水溶液中的离子反应制备化合物是无机合成中最常用的方法。若产物为沉淀, 可过滤、洗涤获得; 若产物溶于水, 可通过浓缩、析晶获得; 若产物为气体, 收集气体即可。例如立德粉是一种优质的白色涂料, 其制备方法是, 以  $\text{BaS}$  和  $\text{ZnSO}_4$  为原料, 将上述两种物质的溶液混合进行反应, 反应式为  $\text{BaS} + \text{ZnSO}_4 = \text{ZnS} \downarrow + \text{BaSO}_4 \downarrow$ , 过滤洗涤后即得产品。又如  $\text{KNO}_3$  的制备: 以水为溶剂, 以  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$  为原料合成  $\text{KNO}_3$ 。在水溶液中存在  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  四种离子, 可生成四种盐  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$  和  $\text{NaCl}$ 。在高温下  $\text{NaCl}$  的溶解度最小, 而且其溶解度随温度的升高几乎不变。当加热混合溶液后, 可先将溶解度最小的  $\text{NaCl}$  趁热过滤出去。这样溶液中主要存在  $\text{K}^+$  和  $\text{NO}_3^-$ , 且  $\text{KNO}_3$  的溶解度随温度变化最大, 将滤液冷却,  $\text{KNO}_3$  就从溶液中结晶析出, 即  $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ 。

(2) 水溶液中的其他反应 在水溶液中有其他形式的反应存在, 如分子间化合物的制备、氧化还原反应、电解等。分子间化合物范围十分广泛, 有水合物, 如  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 氨合物, 如  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ; 过氧化氢复合物, 如  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ; 复盐, 如  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ; 配合物, 如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等。例如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  的合成, 可在硫酸铜的溶液中, 加入浓氨水后, 再加入乙醇析出蓝紫色的目标产物。

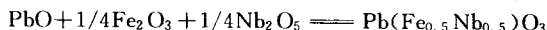
(3) 非水溶剂中的反应 对大部分化合物而言, 水是最好的溶剂。水性质稳定, 安全无毒, 操作容易而且价格低廉。但有些化合物在水中强烈水解, 如  $\text{SnI}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、格氏 (Grignard) 试剂等, 需要在非水溶剂中进行。常见的非水无机溶剂有液氨、硫酸、氟化氢、熔盐等, 有机溶剂有石油醚、乙醇、丙酮、氯仿、二硫化碳、甲苯等。化学合成实验时选择溶剂必须同时考虑反应物的性质、生成物的性质以及溶剂的性质。一般选择溶剂时应考虑以下几个主要因素: 反应物在溶剂中有较大的溶解度; 反应产物不能与溶剂作用; 尽量不发生副反应; 溶剂与产物易于分离。例如: 无水卤化物  $\text{SnI}_4$  的合成。  $\text{SnI}_4$  遇水强烈水解, 在空气中也会缓慢分解, 所以不能在水溶液中合成。以冰醋酸和乙酸酐的混合物作溶剂, 也可以用石油醚作溶剂, 将一定量的锡和碘与溶剂混合后加热回流, 冷却后析晶可得产物。

许多无水硝酸盐不能用水合物加热脱水的方法来制备。因为硝酸盐在失去结晶水前往往会分解, 由于非水溶剂的发展, 在非水溶剂中制取无水硝酸盐成为可能。四氧化二氮是制备无水金属硝酸盐的理想溶剂。例如金属铜溶解在溶剂  $\text{N}_2\text{O}_4$  中, 发生如下反应:



析出组成为  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  的蓝绿色固体无水硝酸盐。  $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$  的无水硝酸盐也可以用类似的方法获得。

为了适应电子工业的需要, 电子陶瓷粉末的粒度和纯度的要求越来越高。精细陶瓷粉末的传统合成方法是高温固相合成, 即将原料氧化物在高温下通过固相反应来获得。如:



该法合成的产品粒度大, 粒径分布范围宽, 纯度差, 为解决上述弊端, 相继发展了合成精细

陶瓷粉末的许多新方法,如溶胶-凝胶法、均相沉淀法、熔盐合成法等。

熔盐法是以熔融的碱金属氯化物(或硫酸盐、碳酸盐)作为原料氧化物的反应介质。原料溶于熔盐中进行的均相化学反应与固相法相比,反应温度低,速度快,产品纯度高、粒度小且分布均匀。例如  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  的合成,首先按化学计量比称取原料氧化物  $\text{PbO}$ ( $\text{PbO}$  能与熔盐作用,故应过量 10%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,并与作为反应介质的  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ (物质的量的比例为 1:1)混合,氧化物与氯化物之比为 1:1,在研钵中加丙酮研磨使其混合均匀,所得浆状物在  $120^\circ\text{C}$  干燥,以彻底除去丙酮,然后置于刚玉坩埚中,在  $800^\circ\text{C}$  反应 1h,将产物取出冷却,用热水洗至无  $\text{Cl}^-$ ,再用煮沸的 5% 醋酸处理除去残留的  $\text{PbO}$ ,烘干后即得产品。用此法合成的产物平均粒径为  $0.5\mu\text{m}$ ,粒度均匀,无团聚,可以烧结为优质陶瓷。

### 1.1.1.3 无机化合物的提纯技术

产品的分离、提纯是无机合成中重要组成部分。合成过程常伴有副反应,要获得纯物质必须进行分离和提纯,所以化合物的提纯与合成是分不开的。常见无机化合物的分离提纯方法有结晶、蒸馏与精馏、沉淀分离、气相转移等。

(1) 结晶 结晶是指易溶物质在溶液中含量超过该物质的溶解度时,晶体从溶液中析出的过程。留下的溶液称为母液,可溶性的杂质残留在母液当中,经过多次结晶提纯称为重结晶,重结晶可达到提纯物质的目的。结晶时,溶液的 pH 值范围取决于待结晶物质的性质,例如硫酸铜溶液在弱酸性条件下,易生成碱式硫酸铜沉淀,所以制备  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体应控制溶液的 pH 值为 1~2;又如  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  溶液, pH 值偏高会生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀,过低,化合物不稳定,最佳的 pH 值范围为 3~4。

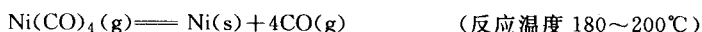
结晶时,溶液蒸发浓缩的程度与溶解度的大小有关。常见情况有以下几种:被结晶物室温时溶解度很大,例如结晶硫酸铝时,一般将溶液蒸发浓缩至浆状;若物质在常温下溶解度较小,但溶解度随温度升高增加明显,例如  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  结晶时,一般将溶液蒸发至表面出现结晶膜;若物质的溶解度在常温下较小,随温度变化更为明显,例如  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,这类物质结晶时必须浓缩到一定体积,让溶液达到饱和后慢慢结晶;对于热不稳定的物质,若加热浓缩往往引起产物的分解,可通过加入与水相溶的溶剂,引起溶解度的下降,析出晶体获得产品。

(2) 蒸馏 制取纯水时,在水中加入一些高锰酸钾溶液加热消除有机物,弃去前馏分,收集  $100^\circ\text{C}$  左右的馏分得纯水,难挥发的电解质留在蒸馏残液中。若要求产物的纯度更高,则可以进行多次蒸馏或精馏。

(3) 沉淀分离 当物质中所含有的杂质可通过与其他物质反应形成沉淀时,可通过加入适当的试剂,使之与杂质反应,生成沉淀,经过滤分离达到提纯的目的。例如提纯  $\text{NaCl}$  时,溶液中含有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等杂质,加入沉淀剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,生成  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀,除去  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ,再加入  $\text{HCl}$  溶液,调节 pH 值至中性,浓缩析晶得纯净产物。当提纯  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  时,工业硫酸铜中往往含有  $\text{Fe}^{2+}$ ,直接加碱形成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀时,同时也产生  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,故不能直接加碱。若进行重结晶,由于  $\text{Fe}^{2+}$  可在硫酸铜析晶时混于其中,也难以分离,即使多次结晶,也难以提纯,因此在实际中先将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,在 pH 值 3~4 时可生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀,而不形成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀,从而达到分离目的。工业  $\text{ZnSO}_4$  中往往含有  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等杂质,可先加入  $\text{KMnO}_4$ ,将  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ ,调节 pH 值生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀,过滤除去;在滤液中加入  $\text{Zn}$  粉,将  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  还原为金属  $\text{Cd}$  和  $\text{Pb}$  过滤除去,也可以采取电解的方法,除去其中的  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  杂质。

(4) 化学气相转移 化学转移反应是指将一种不纯的固体物质,在一定温度下与某气体反应生成气相物质,该气相物质在另一温度下,又可发生分解,得到提纯后的固体物质。例

如提纯粗镍时发生如下反应:



粗镍与 CO 反应生成  $\text{Ni(CO)}_4$  气态物质, 然后在高温下又分解出纯镍。

其他许多提纯方法还包括升华、离子交换、色谱分离、萃取、吸附、区域熔炼、液膜分离等方法。

#### 1.1.1.4 无机化合物合成基本操作

(1) 溶解、蒸发和浓缩 固体物质在溶解前, 若固体颗粒太大, 可在研钵中研细后加入到溶剂中溶解。溶解时可使用加热、搅拌等方法促进溶解。搅拌时, 搅拌棒不能触及容器内壁和底部, 加热方式的选择可根据物质的热稳定性采用直接加热或水浴加热等不同方式。要使物质从稀溶液中析出晶体时, 需要进行蒸发、浓缩、析晶的操作。将稀溶液放入蒸发皿中, 缓慢加热并不断搅拌, 溶液中的水分不断蒸发, 溶液的浓度逐步提高, 当蒸发至一定浓度时, 放置冷却即可析出晶体。溶液浓缩的程度与被结晶物质的溶解度的大小及溶解度随温度的变化等因素有关。若被结晶物质的溶解度较小且随温度变化较大, 则蒸发至出现结晶膜即可。若被结晶物质的溶解度随温度变化不大时, 则蒸发至稀粥状后再冷却。若希望获得大颗粒晶体, 则不宜蒸发得太浓。

在实验室中, 蒸发、浓缩的过程是在蒸发皿中完成的, 蒸发皿中所盛放的溶液量不可超过其容量的  $2/3$ , 一般可将蒸发皿放在石棉网上加热蒸发, 也可用水浴间接加热。

(2) 过滤和洗涤 沉淀与溶液的分离可采用倾析法、过滤法和离心分离法。

① 倾析法。结晶的颗粒较大, 静置后易于沉降的可用倾析法进行固液分离。倾析法的操作为: 将烧杯倾斜放置, 待烧杯中的沉淀沉降于烧杯底部, 取一根玻璃棒横搁在烧杯口上, 然后将上清液沿玻璃棒小心倒出, 使沉淀与溶液分离。若需洗涤沉淀, 可加少量洗涤液于沉淀中, 充分搅拌后静置、沉降, 用倾析法分离, 一般需洗涤 2~3 次。

② 过滤法。过滤法是固液分离中最常用的方法。通过过滤装置和过滤介质, 可使固液混合物中的溶液通过过滤介质流入接收容器中, 过滤后的溶液称为滤液, 沉淀物在过滤介质上。过滤的方法通常有常压过滤, 减压过滤和热过滤。

常压过滤: 在常压下, 使用普通漏斗过滤的方法称为常压过滤。此法简便适用, 适合颗粒较小的沉淀物质, 但过滤速度较慢。常压过滤一般使用普通漏斗和滤纸作过滤器, 若过滤强氧化剂, 则需用玻璃纤维(或砂芯)漏斗。

减压过滤: 由布氏漏斗、抽滤瓶、安全瓶和真空泵组成一个抽滤装置。减压过滤的基本操作: 先在布氏漏斗内覆盖上一层(或二层)滤纸, 滤纸的大小应略小于布氏漏斗的内径且能遮盖住所有的小孔。用少量水润湿滤纸, 安装布氏漏斗和抽滤瓶, 安装时布氏漏斗出口处的斜面应对着抽滤瓶的抽气支管, 以防止滤液被抽入安全瓶中。微微开启抽气阀门, 使滤纸紧贴于漏斗的底部。然后在开启阀门的情况下, 将固液混合物慢慢倒入布氏漏斗中, 每次倒入的溶液量不得超过布氏漏斗容量的  $2/3$ 。待溶液倒完再将沉淀转移至布氏漏斗中, 直到沉淀被抽干。若需洗涤沉淀, 应先停止抽滤, 加入洗涤液与沉淀充分接触后再抽滤至干。抽滤过程中, 抽滤瓶中滤液液面不能超过支管口, 抽滤完毕, 应先拔下抽滤瓶支管上的橡皮管, 再关闭阀门, 否则, 容易引起真空泵中的水(或油)倒吸。一般为避免水(或油)倒吸入抽滤瓶污染滤液, 常在真空泵和抽滤瓶之间安装安全瓶。

布氏漏斗内沉淀的取出步骤如下: 用玻璃棒轻轻掀起滤纸边, 取下滤纸和沉淀, 也可将漏斗倒置, 轻轻敲打漏斗边缘或用气吹漏斗口, 将滤纸和沉淀一同取出。滤液应从抽滤瓶的上口倒出, 同时抽滤瓶的支管向上, 切不可从支管口倒出滤液。

(3) 蒸馏 液态混合物的分离和提纯常采用蒸馏的方法。所谓蒸馏就是将液态物质加热

至沸腾,使之汽化,然后再将蒸气冷凝为液体的操作过程。若沸点相差较大(沸点相差 $30^{\circ}\text{C}$ 以上)的液体混合物,通过蒸馏,低沸点的物质先汽化蒸发,高沸点的物质后汽化蒸出,不挥发的物质则留在蒸馏瓶中,从而达到分离各组分的目的。蒸馏装置包括三个部分,即蒸馏瓶、冷凝管和接收瓶。

蒸馏瓶是装液体混合物的容器,一般以液体量占蒸馏瓶容积的 $1/3\sim 2/3$ 来选择蒸馏瓶的大小,蒸馏瓶上口插一根温度计,蒸馏瓶支管和冷凝管相连。溶液在蒸馏瓶经加热汽化,蒸气从蒸馏瓶支管溢出进入冷凝管。冷凝管的作用是将蒸气冷凝为液体,冷凝管分为直形冷凝管、球形冷凝管、蛇形冷凝管等多种。用直形冷凝管时,沸点低于 $130^{\circ}\text{C}$ 时用水冷却,沸点高于 $130^{\circ}\text{C}$ 时用空气冷凝。冷凝水用橡皮管引入,自来水与冷凝管下口相连,自来水在冷凝管中由下至上充满整个冷凝管,然后从冷凝管的上口流出,通过橡皮管通入下水道。冷凝管的上端出水口应向上放置,以保证冷凝管套管中充满冷却水。接收瓶通过接收管与冷凝管相连,且接收管与接收瓶之间应与大气相通。蒸馏瓶安装时,应掌握由下至上、由左至右、横平竖直的原则。一般先从热源开始,选择适当高度为基点,用铁夹夹住瓶颈将蒸馏瓶固定在铁架台上,蒸馏瓶上口装上蒸馏头,在蒸馏头上口插入温度计,温度计放置的位置应是温度计水银球的上限恰好与蒸馏瓶支管的下限处于同一水平线上。蒸馏瓶与冷凝管相连时,先将冷凝管用铁夹固定在铁架台上,铁夹一般夹在冷凝管的中上部,然后调整冷凝管的高低及倾斜度,使之与蒸馏头支管处于同一直线上,再松开夹冷凝管的铁夹,让冷凝管和蒸馏头支管紧紧相连后再夹紧,在冷凝管的尾部安装上接收管,接收管下安装接收瓶,整套装置安装完毕后,从正面和侧面观察都应处于同一平面。铁架台位于仪器的背面,铁夹松紧得当,同时整套装置必须与大气相通。

加热蒸馏前,先将蒸馏头上口的温度计取出,插入长颈漏斗,通过长颈漏斗将溶液倒入蒸馏瓶中,注意不要让液体流入支管。料液中还需加入助沸物。助沸物一般是表面疏松多孔、吸附有空气的物质,如沸石、玻璃沸石或素瓷片,也可以是一段封闭的毛细管。加入助沸物的目的是防止加热过程中产生暴沸,保持沸腾平稳。若加热蒸馏时未加助沸物,切不可在沸腾的液体中补加,否则会引起暴沸,出现险情,应使沸腾的溶液冷却至沸点以下方可补加。若蒸馏中途停止,重新加热时,必须补加助沸物。在加热前还需安装好温度计,通入冷凝水。液体受热后慢慢沸腾,蒸气上升,当上升的蒸气到达温度计水银球部位时,温度计的读数急剧上升,此时需减小热源的供热量,使加热速度减慢,让蒸气顶端保留在原处使温度计和蒸馏头受热。然后调节热源进行蒸馏。热源温度控制在以每分钟蒸出 $1\sim 2$ 滴为准,这时蒸气需始终充满于温度计的水银球上,同时温度计上又始终有被冷凝的液滴。在液体和蒸气达到平衡后,温度计上显示的温度才是馏出液的沸点。热源温度过高,会使蒸馏速度过快,蒸气过热而读出的温度高于沸点;热源温度过低,会使蒸馏速度过慢,蒸气不能充满水银球而使读出的温度过低或不规则。当温度计的温度趋于稳定时,就可用一干燥、洁净的接收瓶接收馏出液,记下从开始馏出至最后一滴的温度计上的读数,即馏分的沸程,蒸馏完一个组分后,温度计读数会突然下降,这时应停止蒸馏,若继续升温会使一些高沸点的馏分蒸出而影响所需馏分的纯度。需十分注意的是,在任何情况下,都不能将液体蒸干,以免蒸馏瓶破裂或出现其他意外情况。蒸馏完毕,应先停止加热,再停止通冷凝水。拆除仪器的顺序与装配顺序相反,先拆接收瓶、接收管,再拆冷凝管、蒸馏瓶。

(4) 回流 在常压下,若有些化学反应需在沸腾的条件下维持较长的时间,为了避免反应物质或溶剂的蒸气逸出,就需要用回流冷凝装置。最简单的回流冷凝装置由圆底烧瓶和冷凝管组成。反应物放置于烧瓶中,在适当的热源中加热。直立的冷凝管夹套中自下而上通入冷凝水冷却,保持夹套内充满冷凝水,控制加热温度和调节冷却水流,使得蒸气在冷凝管中的高度低于其高度的 $1/3$ 。若反应物怕受潮,可在冷凝管上端装一干燥管,防止潮气浸入。若会逸出有害气体,则可在冷凝管上连接一气体吸收装置。

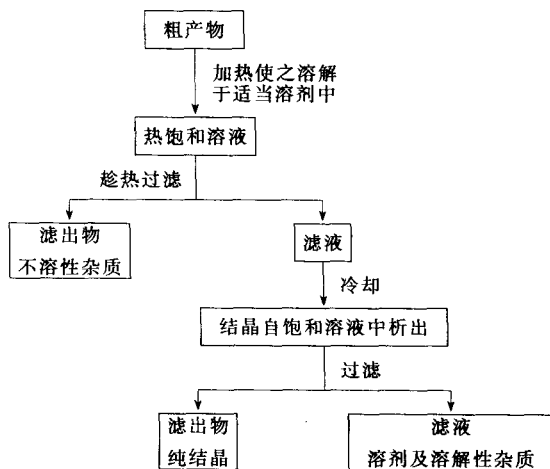
(5) 萃取 萃取也是分离和提纯物质常用的方法之一。利用物质在两种不溶或微溶的溶剂中溶解度或分配比的不同,使物质从一种溶剂转移到另一种溶剂中去,从而进行分离或提纯的方法即为萃取。

液-液萃取也称溶剂萃取,通常在水溶液和有机溶剂两相间进行。液-液萃取最常用的仪器是分液漏斗。操作时,先选一个大小适当的分液漏斗(体积为萃取液的2~3倍),将分液漏斗的活塞涂上凡士林,检查分液漏斗是否渗漏。待检查完毕,确认无渗漏后,将分液漏斗置于固定在铁架台上的铁圈内,关紧活塞,自漏斗口依次加入待萃取液和萃取剂(体积一般为溶液体积的1/5~1/3)。为了提高萃取效率,需振荡分液漏斗,使水相和有机相充分混合。取下分液漏斗,塞紧上口塞子,右手握住分液漏斗上口颈部,手掌顶住上口塞子以免松开,左手握住分液漏斗的活塞处,拇指和食指捏住活塞柄,朝内压紧(切勿拔出),左手掌悬空(切勿顶活塞小口处)。振荡时,漏斗稍倾斜(活塞部分向上),开始振荡要缓慢些,摇荡几次后,便将向上的下口朝向无人和无火源处,轻轻开启活塞,放出漏斗内的蒸气或产生的气体(称为“放气”),使漏斗内外压力保持平衡。关闭活塞后,重复振荡、放气操作数次,待分液漏斗内基本无气体放出时,再剧烈振荡2~3min,放气后,关紧活塞,将分液漏斗放入铁圈内静置,在漏斗下口处放上一接收容器(锥形瓶或烧杯)。当分液漏斗内出现二层清晰的液体时,可进行分离,先打开漏斗的上口塞子使漏斗与大气相通,再慢慢旋开下口活塞,使下层液体流出分液漏斗,当分层的交界面接近于活塞时,关闭活塞,再静置一会儿或稍加旋摇再静置,仔细地将下层液体完全放出。上层液体需从分液漏斗的上口倒出,切不可经活塞由下口放出,以防漏斗颈内残存的下层液体沾污了上层液体。若一次萃取分离不完全,可进行多次萃取(一般3~5次),合并多次萃取液。

## 1.1.2 有机化学合成实验中的常规技术与方法

### 1.1.2.1 重结晶

有机合成实验技术中,重结晶方法是提纯固体有机物的常用方法之一,相比无机化合物,有机化合物的重结晶有一定的具体操作特殊性。要提纯由有机合成得到的粗产品,最常用的有效方法是选择合适的溶剂进行重结晶。固体有机化合物在溶剂中的溶解度随温度变化而变化,一般温度升高溶解度也升高,反之则降低。如果把固体有机物溶解在热的溶剂中制成饱和溶液,然后冷却到室温以下,则溶解度下降,原溶液变成过饱和溶液,这时就会有结晶析出。利用溶剂对被提纯物质和杂质的溶解度不同,使杂质在热过滤时被除去或冷却后留在母液中,从而达到提纯的目的。重结晶提纯方法主要用于提纯杂质含量不大于5%的固体有机物,杂质过多常会影响结晶速度或晶体生长,其一般过程如下所示。



可见,重结晶的一般过程如下。

① 将提纯的固体在溶剂的沸点或接近沸点的温度下,全部溶解在溶剂中,制成饱和溶液。

② 有色杂质存在时,可以加活性炭煮沸脱色。

③ 趁热过滤除去不溶性杂质及活性炭。

④ 滤液自然冷却,待提纯物以结晶析出,可溶性杂质留在母液中。

⑤ 抽滤将结晶与母液分离,结晶用少量溶剂洗涤后烘干。

⑥ 用熔点法检验所得结晶纯度,若纯度不合要求,可重复上述操作直至熔点达到要求为止。

有机物重结晶的首要问题是选择合适的溶剂,基本依据是“相似相溶”原理。理想的情况是:被提纯的物质在室温下难溶于溶剂中,而在该溶剂的沸点温度时却相当易溶(见图1.1曲线A)。图1.1曲线B、C表明它们所对应的溶剂都不适于用作重结晶。合适的溶剂必须具备下列条件。

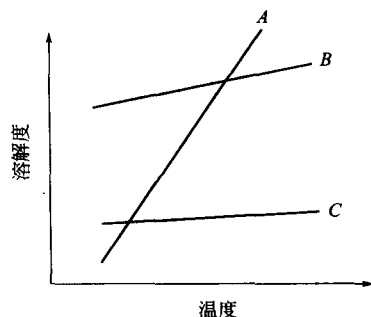


图 1.1 不同溶剂对溶质的溶解度与温度的关系

① 与被提纯的物质不起化学反应。

② 被提纯物质在热溶剂中溶解度大,冷却时溶解度小,而杂质在冷、热溶剂中溶解度都较大,杂质始终留在母液中,或者杂质在热溶剂中不溶解,这样在热过滤时也可把杂质除去。

③ 易挥发,但沸点不宜过低,便于与结晶分离。

④ 价格低,毒性小,易回收,操作安全。

常用的重结晶溶剂及有关性质见表1.1。

表 1.1 常用的重结晶溶剂

| 溶 剂   | 沸点/℃  | 冰点/℃ | 相对密度   | 与水的混溶性 <sup>①</sup> | 易爆性 <sup>②</sup> |
|-------|-------|------|--------|---------------------|------------------|
| 水     | 100   | 0    | 1.0    | +                   | 0                |
| 甲醇    | 64.96 | <0   | 0.7914 | +                   | I                |
| 95%乙醇 | 78.1  | <0   | 0.804  | +                   | II               |
| 冰醋酸   | 117.9 | 16.7 | 1.05   | +                   | I                |
| 丙酮    | 56.2  | <0   | 0.79   | +                   | III              |
| 乙醚    | 34.51 | <0   | 0.71   | —                   | IV               |
| 石油醚   | 30~60 | <0   | 0.64   | —                   | IV               |
| 苯     | 80.1  | 5    | 0.88   | —                   | IV               |
| 氯仿    | 61.7  | <0   | 1.48   | —                   | 0                |
| 四氯化碳  | 76.54 | <0   | 1.59   | —                   | 0                |

① +—与水的混溶性好,——难溶于水。

② I~IV—数字越大,其蒸气与空气混合爆炸性越易。

选择溶剂的具体试验方法举例:取0.1g有机固体于试管中,用滴管逐滴加入溶剂,并不断振荡试管,待加入溶剂约为1mL时,注意观察是否溶解,若完全溶解或间接加热至沸完全溶解,而冷却后析出大量结晶,这种溶剂一般认为是合适的。如果试样不溶于或未完全溶于1mL沸腾的溶剂中,则可逐步添加溶剂,每次约加0.5mL,并继续加热至沸,当溶剂总量达4mL,加热后样品仍未全溶(注意是否为不溶解杂质),表明此溶剂也不适用。若该物质能溶于4mL以内热溶剂中,冷却后仍无结晶析出,必要时可用玻璃棒摩擦容器内壁或

用冷水冷却,促使结晶析出,若晶体仍不能析出,则此溶剂也是不适合的。

按上述方法对几种溶剂逐一试验、比较,可选出较为理想的重结晶溶剂。当难以选出一种合适溶剂时,常使用混合溶剂。混合溶剂一般由两种彼此互溶的溶剂组成,其中一种较易溶解结晶,另一种较难或不能溶解,常用的混合溶剂有乙醇-水、乙醇-乙醚、乙醇-丙酮、乙醚-石油醚、苯-石油醚等。具体实验技术和方法见实验1.1。

## 实验1.1 乙酰苯胺的重结晶

### 仪器、装置与试剂

乙酰苯胺(含少量杂质) 2.0g, 活性炭<sup>①</sup>, 100mL 锥形瓶, 200mm 球形冷凝管, 125mL 过滤瓶, 65mm 布氏漏斗, 25mL 量筒, 250mL(或100mL) 烧杯, 表面皿。

本实验以水为溶剂,对混杂有氯化钠和炭黑的乙酰苯胺进行重结晶。

### 实验步骤与操作

称取1.5~2.0g含杂质的乙酰苯胺,装入100mL锥形瓶中,并加一粒沸石<sup>②</sup>和50mL水,装上球形冷凝管(见图1.2)。接通冷却水,加热至沸腾后<sup>③</sup>,观察乙酰苯胺的溶解情况。若沸腾2~3min后仍存在未溶解完的乙酰苯胺<sup>④</sup>,则停止加热,自球形冷凝管上端倒入数毫升水(注意记录加入水的体积),并再投入一粒沸石,重新加热至沸腾。如此反复,直至加入的水使锥形瓶内的乙酰苯胺在沸腾状态下刚好全部溶解,再加入5mL水。

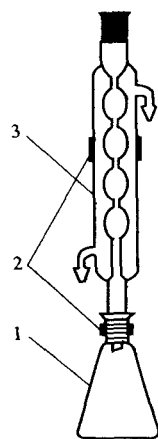


图1.2 重结晶回流装置

1—锥形瓶; 2—铁夹; 3—球形冷凝管

在热饱和溶液配好后,可用活性炭吸附有色杂质。在溶液的沸点温度以下加入0.1g活性炭,同时加入一粒沸石,加热沸腾2~3min后趁热过滤。过滤前应将布氏漏斗和过滤瓶预热,以防止过滤时热饱和溶液迅速冷却析出结晶而造成损失,并堵塞漏斗。滤液迅速倒入50mL烧杯内,盖上表面皿,加热至固体全部溶解(若难以全溶可补加少量水,但一般不超过5mL)后静置,自然冷却至室温。用布氏漏斗和过滤瓶过滤,并用10mL冷水分两次洗涤滤饼,尽量压紧抽干,得到无色的乙酰苯胺片状结晶。将其转移至表面皿中,干燥后称重,用作下次测定熔点实验的样品。

#### (1) 注解

① 加入活性炭,不能在溶液处于沸腾状态时进行,否则会引起溶液的暴沸与冲料。一定要等溶液稍微冷却后才能加活性炭。活性炭为多孔结构,对气体、蒸气或胶体固体有强吸附能力。活性炭的比表面积为 $500\sim 1000\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,相对密度约1.9~2.1,含碳量10%~98%。活性炭可用于糖液、油脂、醇类、药剂等的脱色净化,溶剂的回收,气体的吸收、分离和提纯,还可作为催化剂载体。活性炭有颗粒状和粉状之分,可根据用途分为工业炭、糖用炭、药用炭、分析纯炭、化学纯炭、特殊炭等。活性炭使用(如吸附气体等)后经解吸可再生使用。

② 沸石可以起到沸腾中心的作用,防止液体发生暴沸现象。如沸腾的溶液放冷后重新加热,因原有的沸石已经失效,应重新加入沸石。

③ 可用明火加热,因为水作为重结晶溶剂,不是易燃溶剂。

④ 未溶完的乙酰苯胺,此时已成为熔融状态的含水油珠状,沉于瓶底。

#### (2) 安全提示

① 乙酰苯胺在热水中往往以熔融状态出现。如果配制热饱和溶液时发现锥形瓶中有油

味,可能乙酰苯胺未全溶,还需添加溶剂。

② 配制热饱和溶液时,每次加入的溶剂量最多不超过 3mL,并应准确记录加入量。同时必须注意防止误将不溶性杂质当作未溶解的乙酰苯胺,导致溶剂加过量而造成损失。

③ 活性炭是一种具有较大比表面积的多孔性物质,常用于吸附有机化合物中的少量有色杂质,一次加入量一般为干燥粗产品质量的 1%~5%,若过滤后滤液尚未完全脱色,可再次加入活性炭重复脱色。但如果一次加入活性炭太多,则会吸附被提纯的物质,造成不必要的损失。

④ 布氏漏斗上铺的滤纸要圆,其直径以小于漏斗内径并刚好能盖住所有小孔为限。过滤前,过滤瓶应在沸水中预热,不可用电炉或电热套直接加热。布氏漏斗用铁夹夹住,倒悬在沸水上,用水蒸气充分预热。热过滤时,先将滤纸铺平并用少许热水湿润,打开水泵抽气,使滤纸与漏斗贴紧,再倒入热饱和溶液。若发现滤液中有活性炭,应将滤液在加热至固体全溶后重新过滤。

⑤ 停止抽滤时,应先将过滤瓶与水泵间相连的皮管拔去,再关闭水泵,以防倒流入过滤瓶内。

⑥ 趁热过滤时,滤液的温度稍有下降,乙酰苯胺晶体即快速析出,但这种结晶的晶形不好,而且包有杂质。因此,必须将其重新加热溶解后缓慢冷却,使晶体逐渐生长,以获得纯净结晶。

⑦ 第二次过滤时,为减少因晶体粘在烧杯壁上造成的损失,在用冷水洗涤滤饼前应该用滤液将烧杯中的结晶冲洗到漏斗中,不要用水冲洗。用冷水洗涤滤饼时,应先将滤饼尽量压紧抽干,再将过滤瓶与水泵分开,把冷水均匀地倒在滤饼上,静置片刻,待滤饼浸润后抽滤。

⑧ 本实验以不具有燃烧性的水为溶剂为一特例。当以易燃的乙醚、石油醚、苯等作为重结晶溶剂时,必须高度注意防火。配制热饱和溶液添加溶剂和过滤时,周围都不能有明火(如酒精灯、电炉等)。

⑨ 纯净的乙酰苯胺晶体转移至已贴好标签并称重的表面皿内,自然干燥数天后称重,标签应写品名、制作日期及制作者姓名。

## 预习内容

(1) 根据重结晶原理,画出以水为溶剂对混杂有氯化钠及炭黑的乙酰苯胺进行重结晶的操作流程图。

(2) 查阅乙酰苯胺物理性质:

结构式()、 $M$ (相对分子质量)、 $m.p.$ (熔点)、 $d$ (相对密度)及  $S$ (水中溶解度)。

## 思考题

(1) 为什么热饱和溶液配好后,还需加入 3~5mL 溶剂,若不加,对实验有何影响?

(2) 为什么活性炭必须在热饱和溶液配好后再加入?为什么活性炭必须在溶液的沸腾温度以下加入?

(3) 对 20g 含 95% 化合物 a 和 5% 化合物 b 的混合物进行重结晶时,有 A、B、C、D 四种可供选择的溶剂。a、b 两种化合物在四种溶剂中的溶解度  $S_a$  和  $S_b$  (g/100mL) 见下表。分别计算不同溶剂对 a、b 混合物进行重结晶所需要的最少溶剂量和所得到的纯化化合物 a 的质量,以决定采用哪种溶剂(不考虑溶剂的成本、安全等问题),并简单说明之。

| 溶 剂 | $S_a/(g/100mL \text{ 溶剂})$ |      | $S_b/(g/100mL \text{ 溶剂})$ |     | 最少溶剂量/mL | 纯 a 质量/g |
|-----|----------------------------|------|----------------------------|-----|----------|----------|
|     | 冷                          | 热    | 冷                          | 热   |          |          |
| A   | 0.9                        | 9.5  | 0.25                       | 3.0 |          |          |
| B   | 0.2                        | 8.5  | 1.0                        | 9.5 |          |          |
| C   | 0.5                        | 9.5  | 0.40                       | 8.0 |          |          |
| D   | 4.6                        | 10.5 | 3.5                        | 6.5 |          |          |

(4) 在实际工作中, 常用两种对被提纯固体有不同溶解度并互溶的溶剂组成混合溶剂进行重结晶。若某固体化合物在冷、热乙醇中皆易溶, 在冷、热水中皆难溶。简述如何确定提纯该化合物所用混合溶剂的比例。

### 1.1.2.2 熔点的测定

熔点是有机化合物最重要的物理性质之一, 它是化合物的液相和固相以平衡状态共存时的温度, 纯粹的有机化合物都有确定的熔点。当有机化合物存在杂质时, 熔点一般降低, 而且化合物在一个较宽的温度范围内逐渐熔化, 这一温度范围称作熔程。一般较纯的有机化合物熔程为  $1\sim 2^\circ\text{C}$ , 纯度越高, 熔程越窄, 熔点值越接近标准值。

测定熔点有两个用途: 一是利用熔点值定性鉴别有机化合物; 二是应用熔程宽度定性了解被测物质的纯度。然而, 如果某一样品是两种已知熔点的有机化合物 A、B 之一, 而且 A、B 的熔点相差在  $3^\circ\text{C}$  以内, 就很难用单一物质的熔点值测定该样品, 因为这一差别与测定熔点的误差相近。此时, 如果有纯品 A (或 B), 这一问题就很容易解决。若该样品为化合物 A, 则它与纯品 A 以任何比例混合后所测得的熔点与该样品单独测定的熔点相同。若该样品为化合物 B, 它以纯品 A 混合后其熔点将明显下降, 并且熔程变宽。因为 A、B 互为杂质, 这一方法称为混合熔点法, 是定性鉴别有机化合物的常用方法之一。具体实验技术与方法见实验 1.2。

## 实验 1.2 乙酰苯胺熔点的测定

### 仪器、装置和试剂

Thiele 熔点测定管, 水银温度计 ( $0\sim 150^\circ\text{C}$ ), 毛细管 (外径  $1\sim 1.2\text{mm}$ ), 玻璃管 (长  $40\sim 80\text{cm}$ )。

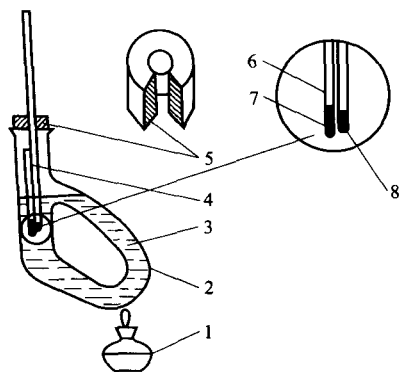


图 1.3 毛细管法测定熔点实验装置  
1—酒精灯; 2—Thiele 熔点测定管; 3—导热液; 4—橡皮圈<sup>②</sup>; 5—开口塞; 6—毛细管; 7—样品; 8—温度计<sup>③</sup>

乙酰苯胺, 尿素, 顺丁烯二酸酐。

### 步骤与操作

测定熔点的基本方法使用毛细管法<sup>①</sup>。实验将以毛细管法测定乙酰苯胺标准样品和经过重结晶精制的乙酰苯胺的熔点。还要用混合熔点法 (毛细管法) 定性鉴别熔点相近的有机化合物尿素和顺丁烯二酸酐。

毛细管法测熔点的常用装置为双熔式熔点测定器和 Thiele 熔点测定管 (见图 1.3)。

将外径  $1\sim 1.2\text{mm}$  的毛细管截为  $6\sim 8\text{cm}$  长, 其一端在灯焰边缘边烧边转动, 使之熔封 [见图 1.4 (a)]。合格的封口应呈半球形, 没有较厚的粒点形成 [见图 1.4 (b), (c) 为不合格的封口]。取少许干燥、研细的样品聚成小堆, 将毛细管的开口端插入。再取