

高等学校规划教材·化学工程与工艺

PLANNING TEXTBOOKS FOR HIGHER EDUCATION



现代精细化工实验

颜红侠 主编



西北工业大学出版社

高等学校规划教材·化学工程与工艺

现代精细化工实验

颜红侠 主编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书系统介绍了精细化工领域(包括染料、医药、香料、表面活性剂、日用化学品、涂料、功能材料、化学试剂等)所涉及的制备原理和操作技术,实现了原料选择—产品制备—分离提纯—表征检测的全套训练,精选了难易不同的实验,并结合实例介绍了近年来日渐被广泛使用的无水无氧合成技术、微波加热技术、微量半微量合成技术以及绿色合成技术等一些高等实验技术,既可以让了解学科前沿的知识,也可以培养学生分析问题和解决问题的能力,以适应学科发展的需求。

本书可作为高等院校精细化工专业及其他相关专业的实验课教材,还可供化学化工专业的师生以及从事精细化工领域的生产、科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代精细化工实验/颜红侠主编. —西安:西北工业大学出版社,2014. 11

高等学校规划教材. 化学工程与工艺

ISBN 978-7-5612-4189-9

I. 现… II. ①颜… III. ①精细化工—化学实验—高等学校—教材 IV. ①TQ062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 264237 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开 本:787 mm × 1 092 mm 1/16

印 张:10.375

字 数:247 千字

版 次:2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷

定 价:30.00 元

前 言

为了适应现代精细化工发展的需要,培养高素质,集科研、开发和生产于一身的新型人才,笔者在总结传统精细化工产品的基础上,还结合自己的科研工作编写了近几年发展的石墨烯、光电功能材料、微型实验等内容。本书除了讲究知识的系统性外,更突出实用性和先进性,对产品的合成除了利用传统的水浴、油浴加热外,还编入了日渐被广泛使用的无水无氧合成技术、微波加热技术、微量半微量合成技术以及绿色合成技术等一些高等实验技术。在设计实验时,注重手脑并用,特别强调要提高学生对关键实验步骤中所涉及的理论问题的辨析能力,部分实验实现了原料选择—产品制备—分离提纯—表征检测的一条龙训练,更强调培养学生运用现代理论解决实际问题的能力,以适应科学技术发展的需求。

本书共分8章,颜红侠教授编写了第一章、第四章、第五章、第六章的全部内容以及第二章、第三章、第七章、第八章的部分内容,王艳丽高级实验师编写了第二章和第三章的部分内容以及附录的全部内容,张军平副教授编写了第八章的部分内容,张和鹏副教授和刘超博士编写了第七章的部分内容,全书由颜红侠教授统稿。陕西省教学名师、西北工业大学化学工程与工艺学科负责人黄英教授在百忙中审阅了书稿并提出了宝贵的建议,西北工业大学教务处李辉副处长对本书的出版给予了大力的支持,冯书耀、原灵霞、鄧小利和许培伦等硕士为本书做了大量的作图和校对工作。另外,笔者参阅了大量的图书和期刊(详见书中参考文献),并参考了其中的一些图表、数据和习题,在此一并表示衷心的感谢。

由于水平有限,错漏和谬误之处,诚盼广大读者和专家指教。

编 者
2014年9月

目 录

第一章 现代精细化工实验的特点和技术	1
第一节 现代精细化工实验的特点及要求	1
第二节 常用分离与提纯技术	4
第三节 色谱分离法	18
第四节 微型化学实验基本操作和技术	23
第五节 微波合成实验操作技术	32
第六节 无水无氧实验操作技术	35
第二章 表面活性剂	38
实验1 十二烷基硫酸钠的合成	38
实验2 十二烷基二甲基苄基氯化铵的合成	40
实验3 十二烷基二甲基甜菜碱的合成	41
实验4 N,N-双羟乙基十二烷基酰胺的合成	42
实验5 表面活性剂类型的鉴别	44
实验6 酸值、碘值、皂化值的测定	47
第三章 日用化学品	50
实验1 雪花膏的配制	51
实验2 润肤霜的配制	52
实验3 面膜的配制	55
实验4 发用凝胶的配制	57
实验5 洗发香波的配制	59
实验6 卫生间清洗剂的配制	61
实验7 洗洁精的配制及脱脂力的测定	65
实验8 化学卷发液的配制及检测	67
第四章 油田化学品	71
实验1 原油降凝剂丙烯酸酯- α -烯烃共聚物的制备及性能测定	71
实验2 咪唑啉型缓蚀剂的合成及性能测定	73

实验 3	采油堵水剂聚丙烯酰胺的制备及性能测定	75
实验 4	苯乙烯-马来酸酐共聚物的制备	77
实验 5	十二烷基煤焦油酚曼尼希碱的制备	78
实验 6	腐植酸钾的制备及其腐植酸含量的测定	80
第五章	染料和颜料	83
实验 1	甲基橙的制备	83
实验 2	活性艳红 X-3B 的制备	85
实验 3	分散蓝 2BLN 的制备	87
实验 4	阳离子翠蓝 GB 的制备	90
实验 5	大红粉颜料的制备	92
实验 6	永固红 2B 的制备	93
实验 7	典型染料的染色方法	95
第六章	香料	100
实验 1	苯甲醇的合成	100
实验 2	香兰素的合成	101
实验 3	乙酸苄酯的合成	104
实验 4	香豆素的合成	105
实验 5	茴香基丙酮的合成	107
第七章	涂料与功能材料	109
实验 1	醇酸树脂的合成及其清漆的配制	109
实验 2	醋酸乙烯酯的乳液聚合及其涂料的配制	111
实验 3	新型 P-N 系阻燃剂的制备	113
实验 4	光致变色螺吡喃化合物的合成	114
实验 5	光电功能材料酞菁铁的合成	117
实验 6	共沉淀法制备四氧化三铁纳米粒子	118
实验 7	分散聚合制备聚苯乙烯微球	119
实验 8	二茂铁及其衍生物的合成	121
实验 9	石墨烯的制备及其表面功能化	123
第八章	微型实验	127
实验 1	重氮染料 II 号橙的合成及染色方法	127
实验 2	镇静催眠药物巴比妥酸的合成	129
实验 3	治疗尿路感染的药物扁桃酸的合成	130
实验 4	退热镇痛药阿司匹林的合成及检验	132
实验 5	香料乙酸松油酯的合成	133
实验 6	香料香豆素-3-羧酸的合成	134

实验 7 固体超强酸催化合成香料乙酸异戊酯	136
实验 8 微波加热合成香料橙花醚	137
实验 9 微波加热合成缓蚀剂 β -苯胺基苯丙酮	138
附录 常用测试仪器使用说明	140
第一节 罗氏泡沫仪	140
第二节 界面张力仪	141
第三节 接触角测定仪	143
第四节 石油凝点仪	146
第五节 熔点测定仪	148
第六节 阿贝折光仪	151
第七节 气相色谱和高效液相色谱	153
参考文献	158

第一章 现代精细化工实验的特点和技术

第一节 现代精细化工实验的特点及要求

一、现代精细化工实验的特点

精细化工近年来有了很大的发展,出现了许多新品种,产品的质量和生产技术有了显著提高。为了适应现代精细化工发展的需要,培养高素质的、能够集科研、开发和生产于一身的新型实验人才,相应地,现代精细化工实验也涌现出许多新的合成方法和操作技术,如绿色合成技术、微型半微型合成技术、微波加热技术、高压操作技术、低温操作技术以及无水无氧操作技术等。因此,在精细化工实验的教学中,除了突出产品的实用性和先进性外,需要更加重视培养学生对关键实验步骤中所涉及的理论问题的辨析能力,力求做到原料选择—产品制备—分离提纯—表征检测一条龙训练。具体来说,现代精细化工实验具有下述特点。

1. 重视环境保护,建立绿色化学的理念

绿色化学作为在化学化工领域实施可持续发展战略的举措,日益受到关注。它是研究和设计在科研与生产过程中实现没有或只有尽可能少的环境副作用,遵循“原子经济性”,并在技术上、经济上可行的化学过程的学问。简言之,它是从源头上阻止污染的化学。绿色化学中使用化学品的原则是:①不用危害品(reject);②减少用量(reduce);③循环使用(recycle);④收回重用(reuse)。这个4R的核心是预防化学污染。为了把化学品对人类和自然的危害降低到最低程度,充分发挥化学品造福于人类的作用,在《现代精细化工实验》的编写过程中,我们查阅了大量的资料,在不影响操作能力培养的前提下,尽量选择那些合成路线短、三废污染少的实验。

2. 突出微型实验,适应科学技术发展的需求

微型化学实验(microscale chemical experiment)是近20年发展很快的一种化学实验的新方法、新技术。它是在微型化的仪器装置中进行的化学实验,其试剂用量比对应的常规实验节约90%以上。它具有省原料、少污染、快速、安全、便携等特点,对强化学生的动手能力、培养创新思维、树立环保观念有着独特的功效。可以说,微型化学实验是绿色化学的一项方法和措施。实践证明,在化学实验教学中采用微型实验,其经济效益、环保效益和教学效果是非常显著的。陈耀祖院士指出:“采用微型化学实验仪器可以节约试剂和时间,并得以训练学生细心操作的技巧,使教学者得以在有限学时之内、有限经费条件下完成实验教学的要求。所以,应该予以支持与鼓励,使之日臻完善,并加以推广”。因此,本教材突出微型实验,介绍了几个与

精细化工产品有关的、目前已成熟的微型实验,如典型香料、医药、农药的合成。

微型实验具有仪器微型化、试剂微量化的特征。但微型实验并不是常规实验简单的减量或微缩,而是要在微量化的条件下对化学实验进行重新设计、表现,以达到用微少量试剂来获取尽可能多的化学信息的目标。

3. 将微波辐射加热技术应用于精细化工产品的合成

将微波辐射加热技术应用于有机合成,是 20 世纪 80 年代兴起的一项新技术。传统的加热方法是由外来热能通过辐射、传导和对流来进行的,而微波对物质的加热是通过偶极分子旋转和离子传导两种机理来实现的,通过离子迁移和极性分子的旋转使分子运动,被作用物质的分子从相对静态瞬间转变成动态,即极性分子接受微波辐射能量后,通过分子偶极以每秒 24.5 亿次的高速旋转产生热效应。由于此瞬间的变态是从作用物质内部进行的,故常称为内加热。内加热具有加热速度快、反应灵敏、体系受热均匀等特点。国际上规定用作微波炉频率的是 915MHz 和 2 450MHz 两个频率。家用微波炉以采用 2 450MHz 频率为主。

在微波炉中进行的有机化学反应,具有反应装置简单、操作方便的特点,同时还具有反应速度快、产率高、产物易纯化等优点。

4. 重视产品性能的象征,培养学生分析问题和解决问题的能力

以往的精细化工实验,由于受到客观条件的限制,教师和学生将主要精力用在产品合成的操作步骤和现象观察上,而对产品性能的象征不够重视。在“211”工程的支持下,我们购置了一些操作方便、适应学生使用、能够象征产品性能的分析仪器,如数显式熔点仪、金相显微镜、石油凝点测定仪、表面张力仪、接触角测定仪等,我们结合实验内容,将这些仪器的测试原理、使用方法编入教材中,通过这些仪器的使用和分析,学生就能够更准确地解释实验中所观察到的现象。

二、精细化工实验的要求

1. 遵守化学实验室规则

为了保证精细化工实验正常进行,培养良好的实验方法,并保证实验室的安全,学生必须严格遵守化学实验室的规则,具体有以下规则。

(1) 切实做好实验前的准备工作,包括预习实验内容,找全所需的器材和药品等。

(2) 进入实验室时,应熟悉实验室灭火器材、急救药箱的放置地点和使用方法,安全用具和急救药品不得移作他用。如发生意外事故应及时处理并报告教师进一步处理。

(3) 实验开始前应检查仪器是否完整无缺,装置是否正确,在征得指导教师同意之后,才可进行实验。

(4) 实验时应遵守纪律,保持安静,要精神集中,认真操作,细致观察,积极思考,真实记录,不得擅自离开。

(5) 遵从教师的指导,按照实验教材所规定的步骤、仪器及试剂的规格和用量进行实验。如需更改,必须征得教师的同意,才可改变。

(6) 使用易燃、易爆的药品时,应远离火源。实验试剂不得入口。严禁在实验室内吸烟或吃食物。实验结束之后要细心洗手。

(7) 应经常保持实验室的整洁。暂时不用的器材,不要放在桌子上。污水、污物、残渣、火柴梗、废纸、塞芯和玻璃碎片等应回收至指定的地点,不得乱丢,更不得丢入水槽;废酸和废碱

应分别倒入指定的容器中;废溶剂要倒入指定的密封容器中统一处理。

(8)爱护公共仪器和工具,在指定的地点使用,并保持整洁。要节约用水、电、煤气和药品。如有损坏仪器要办理登记换领手续。

(9)实验完毕离开实验室时,应把水、电、气开关关闭。值日生应打扫实验室,并清除废物。

2. 了解常见事故的预防和处理方法

由于化学实验所用的药品多数是有毒、可燃、有腐蚀性或有爆炸性的,所用的仪器大部分是玻璃仪器,若粗心大意,就容易发生事故,如割伤、烧伤,乃至火灾、中毒或爆炸等。我们必须认识到化学实验室是存在潜在危险的场所,并了解常见事故的预防和处理方法。

(1)要有强烈的防火意识,并懂得不同的灭火方法。

实验室中使用的有机溶剂大多数是易燃的,着火是常见的实验事故之一,应尽可能避免使用明火。操作易燃的药品时应特别注意远离火源,当附近有露置的易燃药品时切勿点火,应养成先将酒精一类易燃物质搬开的习惯;在进行蒸馏时,接收瓶不宜用敞口容器,如广口瓶、烧杯等;在回流或蒸馏低沸点易燃液体时应放数粒沸石或一端封口的毛细管,以防止暴沸;用油浴加热蒸馏或回流时,必须十分注意避免由于冷凝用水溅入热油浴中使油外溅到热源上而引起火灾的危险;当处理大量的可燃性液体时,应在通风橱中或在指定的地方进行,室内应无明火;减压蒸馏时,要用圆底烧瓶作为接收器,不可用三角烧瓶,以免发生爆炸;对于易爆炸的固体,如重金属乙炔化物、苦味酸金属盐、三硝基甲苯等都不能重压或撞击,对于这些危险的残渣,必须小心销毁。例如,重金属乙炔化物可用浓盐酸或浓硝酸处理使它分解,重氮化合物可加水煮沸使它分解,卤代烷切勿与金属钠接触,应将钠屑放于指定的地方,等等。

实验室一旦发生火灾,室内全体人员应积极而有秩序地参加灭火。首先,应立即拉断室内总电闸,搬开易燃物质,防止火势扩展;其次,应根据起火的原因和火场周围的情况,采取不同的灭火方法。有机化学实验室灭火,常采用使燃着的物质隔绝空气的办法,通常不能用水。在灭火初期,不能用口吹,必须使用灭火器、砂、毛毡等。若火势小,可用数层湿布把着火的仪器包裹起来。如在小器皿内着火(如烧杯或烧瓶内),可盖上石棉板或瓷片等,使之隔绝空气而灭火,决不能用口吹。

如果油类着火,要用砂或灭火器灭火,也可撒上干燥的固体碳酸氢钠粉末进行灭火。

如果电器着火,应切断电源,然后才用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器灭火(注意四氯化碳蒸气有毒,在空气不流通的地方有危险!),因为这些灭火器不导电,不会使人触电,但决不能用水和泡沫灭火器灭火,以防触电。

如果衣服着火,切勿奔跑,而应立即往地上打滚,邻近人员可用毛毡或棉胎之类东西盖在其身上,使之隔绝空气而灭火。

总之,当失火时,应根据起火的原因和火场周围的情况,采取不同的灭火方法。无论使用哪一种灭火器材,都应从火的周围开始向中心扑灭,把灭火器的喷出口对准火焰的底部。在抢救过程中切勿犹豫。

(2)避免中毒事故的发生。

剧毒药品应有专人负责收发,妥善保管,学生也应了解接触有毒药品时基本的操作规程。在反应过程中可能生成有毒或有腐蚀性气体的实验应在通风橱内进行,使用后的器皿应及时清洗。在使用通风橱时,实验开始后不要把头部伸入橱内。有些剧毒物质会渗入皮肤,因此接

触这些物质时必须戴橡胶手套,操作后应立即洗手,切勿让毒品沾及五官或伤口。例如,氰化钠沾及伤口就会随血液循环至全身,严重的会造成死伤事故。

(3) 防止触电。

使用电器时,应防止人体与电器导电部分直接接触,不能用湿手或用手握湿的物体接触电插头。实验开始前,应检查是否漏电;实验结束时,应切断电源,再将连接电源的插头拔下。为了防止触电,装置和设备的外壳等都应连接地线。

(4) 掌握常见事故的处理方法。

玻璃割伤是常见的事故,受伤后要仔细观察伤口有没有玻璃碎渣,如有,应先把伤口处的玻璃碎粒取出。若伤势不重,先进行简单的急救处理,再用纱布包扎;若伤口严重、流血不止时,可在伤口上部10cm处用纱布扎紧,减慢流血,压迫止血,并随即到医院就诊。

酸碱等药品灼伤时,应根据灼伤药品及灼伤部位的不同采取不同的方法:

若酸溅到皮肤上,立即用大量水冲洗,然后用5%碳酸氢钠溶液洗涤,之后涂上油脂,并将伤口扎好;若酸溅到眼睛上,抹去溅在眼睛外面的酸,立即用水冲洗,然后到医院就诊,或者再用稀碳酸氢钠溶液洗涤,最后滴入少许蓖麻油;若酸溅到衣服上,依次用水、稀氨水和水冲洗即可。

若碱溅到皮肤上,先用水冲洗,然后用饱和硼酸溶液或1%醋酸溶液洗涤,再涂上油脂,并包扎好。若碱溅到眼睛上,先抹去溅在眼睛外面的碱,用水冲洗,再用饱和硼酸溶液洗涤,滴入蓖麻油;若碱溅到衣服上,先用水冲洗,然后用10%醋酸溶液洗涤,再用氢氧化铵中和多余的醋酸,然后用水冲洗。

如果溴弄到皮肤上时,应立即用水冲洗,涂上甘油,敷上烫伤油脂,将伤处包扎好。若眼睛受到溴蒸气的刺激,暂时不能睁开时,可对着盛有酒精的瓶口注视片刻。

上述各种急救方法,仅为暂时减轻疼痛的措施。若伤势较重,在急救之后,应速送医院就诊。

3. 认真预习,仔细操作,如实填写实验报告

(1) 每次实验前应认真预习,写好预习报告。除了预习实验讲义外,还应查阅有关的实验资料。例如,查阅产品的合成方法有哪些,并加以比较,讲义中所列的合成方法有何优缺点,报告中应包括所用原料的主要性质、实验目的、实验原理、实验中应注意的问题、影响实验的主要因素等。课堂上教师将对应掌握的重点、难点及注意事项加以提问,促使学生做好预习工作,这样在实验过程中才能做到有的放矢、有条不紊。

(2) 在实验过程中学生应严格按照实验步骤仔细操作,认真观察实验现象,要求准备专门的实验记录本,做好实验记录。实验过程中,教师除了对实验进行指导外,还应对实验记录进行抽查,促使学生在写实验报告时,有据可依。

(3) 根据实验记录,学生要如实填写实验报告,对实验结果进行认真分析,杜绝抄袭,培养实事求是、严谨的科学态度和作风,为今后从事科学研究奠定基础。对于选修实验,学生可以通过查阅资料,写成科技小论文,锻炼科技论文的写作能力。

第二节 常用分离与提纯技术

化合物分离在化学合成和化合物性质分析方面具有重要的意义。在化学合成中要使用一

些比较纯净的试剂、中间产物。在性能分析过程中,得到高纯度的目的产物,是分析过程能够顺利进行的先决条件。因此,分离技术的好坏常常成为限制化合物合成与分析的重要因素。掌握基本的分离方法在以后进一步的学习和研究中具有重要的作用。本节介绍一些实验中常用的分离和提纯技术。

一、重结晶

重结晶是纯化、精制固体物质尤其是有机物质最有效的手段之一。重结晶过程为:首先,使重结晶物质在较高温度下溶解在合适的溶剂中;然后,降低温度使待重结晶的物质结晶析出,而使杂质残留在溶液内。重结晶中溶剂的正确选择是重结晶操作成功的关键。

1. 溶剂的选择

在选择溶剂时,必须考虑以下几方面:①溶剂不与重结晶的物质发生化学反应;②在高温时,重结晶物质在溶剂中的溶解度较大,而在低温时溶解度很小;③杂质在溶剂中的溶解度或是很大(待重结晶物质析出时,杂质仍留在母液中),或是很小(待重结晶物质溶解在溶剂里,借过滤除去杂质);④溶剂容易和重结晶物质分离。此外,也需考虑溶剂的毒性、易燃性、价格和溶剂回收等因素。表1-1给出了常用溶剂的物理性质。

表1-1 常用溶剂的物理性质

溶剂名称	沸点/℃	密度/(g·cm ⁻³)	溶剂名称	沸点/℃	密度/(g·cm ⁻³)
水	100.0	1.00	乙酸乙酯	77.1	0.90
甲醇	64.7	0.79	二氧六环	101.3	1.03
乙醇	78.0	0.79	二氯甲烷	40.8	1.34
丙酮	56.1	0.79	二氯乙烷	83.8	1.24
乙醚	34.6	0.71	三氯甲烷	61.2	1.49
石油醚	30~60/60~90	0.68~0.72	四氯化碳	76.8	1.58
环己烷	80.8	0.78	硝基甲烷	120.0	1.14
苯	80.1	0.88	甲乙酮	79.6	0.81
甲苯	110.6	0.87	乙腈	81.6	0.78

为了选择合适的溶剂,常需要查阅相关的化学手册,有时也要做实验进行进一步选择。实验的方法为:取几个小试管,各放入约0.2g待重结晶的物质,分别加入0.5~1mL不同种类的溶剂,加热到完全溶解。冷却后,能析出最多量晶体的溶剂,一般可认为是最合适的。如果3mL热溶剂仍不能全溶,则认为此溶剂不合适。如果固体在热的溶剂中能溶解,而冷却后,无晶体析出,这时可用玻璃棒摩擦液面下的试管内壁,以促使晶体析出,若还得不到晶体,则说明此固体在该溶剂中的溶解度太大,也不适宜作为该物质重结晶的溶剂。如果物质易溶于一种溶剂而难溶于另一种溶剂,且两种溶剂互溶,则可以用以特定比例混合的两种溶液来进行实验。

重结晶的一般过程为:先获得待提纯的固体溶解的溶液;再经除杂处理后,设法使所需的物质结晶析出。

2. 除杂方法

对于溶液和不溶杂质的分离,可采用倾析法、离心分离法和过滤法。

倾析法利用固体在溶液中静置分离的现象而使固液分离,主要适用于密度较大或质量较大的固体与溶液的分离。当沉淀析出后,倾斜器皿将上层清液慢慢地倒入另一容器即可。如沉淀需要洗涤,则往沉淀中加入少量的蒸馏水,用玻璃棒充分搅拌后,静止沉降,倾倒入上层清液。

离心分离法适用于少量的沉淀和溶液的分离。首先将盛有沉淀和溶液的小试管或离心管在离心机中离心,沉淀沉降后用吸管把清液和沉淀分开。注意在使用吸管时,勿使吸管触及沉淀。若需洗涤沉淀时,可以加入 10~15 mL 蒸馏水,用玻璃棒充分搅拌后,离心沉降,然后用吸管吸出溶液。如有需要应反复多次,每次尽可能将洗涤液除尽。

过滤法常用于固体和液体的分离。一般又可分为常压过滤、减压过滤和热过滤 3 种方法。

常压过滤常采用圆锥漏斗。选用滤纸过滤时,应先对其进行湿润。过滤时,加入的液体量不宜过多,其液面应比滤纸边缘低 1 cm 左右。如果过滤的沉淀物粒子细小或具有黏性,应该先将溶液静置,然后过滤上层的澄清部分,最后将沉淀转移到滤纸上,以加快过滤速度。如果过滤的有机液体中含有少量颗粒较大的难溶性杂质,且对滤液的澄清度要求不高时,可在短颈漏斗中填入一小团脱脂棉或玻璃棉进行粗过滤,此法方便快捷。

减压过滤可以加快过滤速度,滤出的固体容易干燥。但颗粒较小或胶态的沉淀不宜用减压过滤,因为前者会在过滤中透过滤纸,而后者会因减压抽滤而在滤纸上形成密实的沉淀使溶液不易透过,反而达不到加速的目的。减压过滤通常使用瓷质的布氏漏斗,漏斗配以具有密封作用的橡胶塞,装在吸滤瓶上,吸滤瓶支管与抽气装置相连接,通常之间还连有缓冲瓶等缓冲装置。常用的抽气装置有水泵、油泵等。过滤时用的滤纸大小应略小于漏斗的内径,但能完全覆盖所有的小孔。过滤时应先使用溶剂使滤纸完全润湿,然后打开抽气装置,使滤纸紧贴在漏斗上。然后将待滤液慢慢倒入,使固体均匀地分布在滤纸上。经过多次洗涤、抽干后停止抽滤。在过滤强酸性或强碱性溶液时,应用玻璃布、涤纶布或氯纶布代替滤纸。

为了防止在过滤热的饱和溶液时,在漏斗内和颈部析出的晶体使过滤难以进行,可采用热过滤法或使用预热过的布氏漏斗进行减压过滤。

3. 操作步骤

重结晶的一般操作如图 1-1 所示。

先将待提纯的固体在适量溶剂中加热溶解,然后趁热将其中的不溶物滤除,随着滤液的冷却结晶便重新析出,而可溶性杂质母液仍留在溶液里,然后再进行减压过滤,把晶体从母液中分离出来,并洗涤晶体以除去晶体表面的母液。

(1) 制热溶液。

用选定的溶剂将固体加热溶解,在溶剂沸腾温度下制成近似饱和的溶液。配制热溶液时,可根据所选溶剂的沸点选择合适的火源。若选用水作为溶剂时,可以直接在烧杯或烧瓶中进行;配置有机溶剂的热溶液时常采用回流装置。



图 1-1 重结晶的操作程序

(2) 脱色。

若待提纯物中含有有色杂质,应先用吸附剂对其进行脱色。用于脱色的吸附剂有活性炭、硅胶、氧化铝和硅藻土等,但在实验室常用活性炭。活性炭不仅能吸附有色物质,还能吸附树脂状物质和极细的固体颗粒。活性炭的用量一般为待提纯物重量的 1%~2%,过多则会影响回收率。一定要在固体溶完后,再加入活性炭;不要在溶液沸腾时加入活性炭,否则吸附在其表面的空气在溶液中产生大量汽化中心,易引起暴沸和喷溅。

(3) 趁热过滤。

此步目的是除去不溶性的固体杂质。操作时,必须注意过滤器的预热和溶液的保温,并尽可能快速过滤。一般来说,少量溶剂常借助重力过滤,较大量的溶液以减压过滤为宜。在减压过滤时,为了避免活性炭穿滤,可使用双层滤纸。减压过滤的缺点是必然损失少量的溶质,因此常在吸滤瓶中出现晶体。应该将滤液重新加热至完全澄清后待其结晶。另一种方法是在制备热溶液时加入更多量的溶剂,以避免热滤液在吸滤瓶中结晶。

(4) 冷却结晶。

大多数情况,热过滤后的滤液冷却数分钟或数小时后,便有晶体析出。析出晶体的纯度与晶体颗粒大小有关,颗粒的大小又取决于冷却速度。通常冷却速度缓慢,得到的晶体颗粒较大;冷却速度较快时,结晶颗粒较小。为了提高回收率,通常采用冰浴、冰盐浴或通过冰箱、冰柜等进行冷却,减少物质在母液中的残留,但冷却温度不能低于所用溶剂的凝固点。

一些溶液冷却后,虽已形成过饱和溶液但并不结晶,这时通常采用扰动法、种晶法或低温冷却法来诱导结晶。如果诱导无效,可能是溶剂用量过多,以至冷却后也不能达到饱和,应适当进行浓缩。若仍无效,说明溶剂选择不合适。

注意若在结晶时,发现溶液先变浑浊或呈乳白色,接着出现小液滴,最后凝集成油珠(油状物为杂质的良溶剂,冷却后会使得杂质留在固化物中),此时应加入过量溶剂(约为溶剂量的 25%),重新加热溶液至油状物全部溶解,然后在低温下使其结晶。或者在接近析出油状物的温度时,立即加入晶种,使最初析出的油状物固化。

以上措施均不奏效时,则需改变重结晶的溶剂,特别容易形成油状物的低熔点固体在非极性溶剂中常有很大的溶解度,故单一的非极性溶剂不适于它们的结晶,此时应优先考虑使用混合溶剂。通用的方法是,先将固体用良溶剂溶解,制成热的浓溶液,此浓溶液经脱色和热过滤后,在热的滤液中再逐渐加入热的差溶剂,直至溶液呈现浑浊并不再消失为止,然后再加入少量的良溶剂使沉淀刚好消失,溶液再度澄清即可,其后冷却结晶。但应该注意当差溶剂沸点较低时,对良溶剂的加热温度不宜超过差溶剂的沸点;另外,要严格控制差溶剂的加入量。加入太多时,溶液冷却时不能发生有选择的定向结晶,而发生沉淀;加入过少时,溶液较难达到饱和而难于析出晶体或晶体不能完全析出。

(5) 晶体收集和干燥

结晶完全后,可用减压过滤法收集晶体。为了除去晶体表面的母液和杂质,需要用少量的冷溶剂洗涤 1~2 次,最后在漏斗上将晶体尽量压干。如果重结晶用的溶剂沸点较高,不利于晶体的最后干燥,可选用与原溶液互溶、对晶体微溶或不溶的液体洗涤。

晶体的干燥方法有空气中晾干、滤纸吸干、蒸气浴烘干和红外灯干燥。每一种干燥方法都有一定的适用范围和不足,具体会在本章第四节中详细介绍。

二、蒸馏和分馏技术

蒸馏和分馏技术是利用液态混合物的沸点差异,从而实现各组分的分离。简单蒸馏、减压蒸馏、分馏和水蒸气蒸馏为4种常见的蒸馏和分馏技术。

1. 简单蒸馏

蒸馏是分离和提纯液态有机化合物的最常用的重要方法之一,应用这一方法,可以实现难挥发性物质和易挥发性物质的分离。

蒸馏就是将液体加热到沸腾变为蒸气,又将蒸气变为液体的联合操作。蒸馏时,一般沸点较小的液体先蒸出,沸点大的液体后蒸出,不挥发性的留在蒸馏瓶中,这样控制合适的温度,便可实现部分有机物分离和提纯的目的。该操作可以将沸点相差较大(至少相差 30°C 以上)的液态混合物分开,但当沸点相差较近时,各种物质的蒸气可能同时蒸出,分离难以进行,这时只好借助分馏操作。

(1) 简单蒸馏的装置。

如图1-2所示,蒸馏装置主要由蒸馏烧瓶、冷凝管和接收器三部分组成,此外还有温度计等。

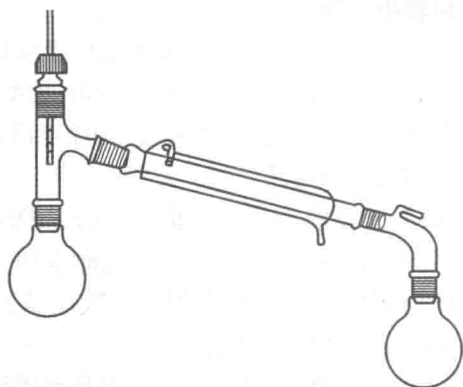


图1-2 简单蒸馏装置

冷凝管一般有3种基本形式:直形冷凝管、球形冷凝管和空气冷凝管。冷凝管根据冷凝要求又有不同的长度,一般沸点较低的液体,选用较长的冷凝管;对于沸点较高的,选用的冷凝管较短。当液体的沸点高于 140°C 时,一般选用空气冷凝管。球形冷凝管由于单位长度的冷却面积较直形冷凝管大,所以适合于传热效率要求较高的场合。实验时可根据冷却要求自主选择。一般在不确定液体沸点的情况下,常选用球形冷凝管。

接收器一般选用容量合适的锥形瓶。如果馏出液易潮解或进行无水蒸馏时,应接管的支管必须与干燥管相接,隔绝空气中的湿气。当馏出液为低沸点、易燃、有毒的物质时,接收瓶除用冰水冷却外,应接管支路还应在通风橱内进行。此外,应注意选择合适量程的温度计和其他连接管件。

组装仪器时,应按照从下到上、从左到右的原则进行组装,仪器组装结束后应进行密闭性检查。另外,要注意所加液体的体积应占蒸馏烧瓶容量的 $1/3 \sim 2/3$ 。

(2) 简单蒸馏的操作步骤。

1) 蒸馏前的准备工作。将蒸馏液经玻璃漏斗从温度计插口处加入蒸馏瓶中,漏斗颈末端需超过蒸馏头支管,一般使用长颈漏斗。若液体里有干燥剂或其他固体物质,应在漏斗上放滤纸,或一小撮松软的棉花或玻璃棉等,以滤去固体。再加入几粒助沸剂(一般选用沸石,目的是保证蒸馏液平稳沸腾,避免蒸馏时发生暴沸现象),插上温度计,再次检查仪器各处接口是否连接紧密。

2) 蒸馏过程。缓慢地打开冷凝水,当出现较大量蒸气时,应调节冷却水流速,使蒸气完全冷凝。注意:进水方向为下入上出。蒸馏速度以每秒蒸出 1~2 滴为宜。在蒸馏的过程中一定要密切注意温度的变化。

开始时常有沸点较低、沸程较长的液体蒸出,这部分馏出液称为“前馏分”。当温度恒定,表示前馏分蒸完,应立即换上清洁、干燥和已称量的接收瓶,并记录开始时的温度和接收最后一滴时的温度。纯粹的有机化合物的沸程应该为 1~2℃。

3) 蒸馏的结束操作。蒸馏结束后,应先移去热源,后关闭冷凝水,然后拆除仪器。拆除仪器的顺序和安装仪器的顺序正好相反:“从右到左,从上到下”。最后称量馏出液的重量,计算回收率。

目前,实验室还常常采用图 1-3 所示的旋转蒸发器。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,尤其适用于蒸馏大量溶剂。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。

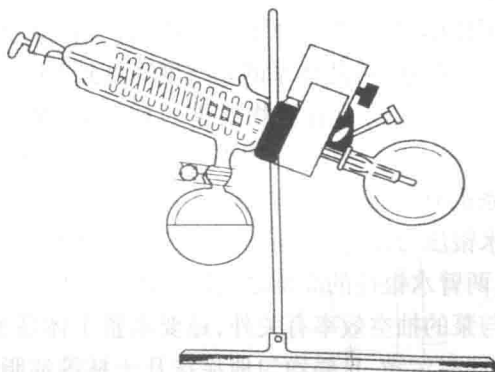


图 1-3 旋转蒸发器

2. 减压蒸馏

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 3 325Pa (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 3 325Pa 时,每降低一半压力,沸点下降 10℃ 左右。实际应用中可查阅有关手册。

(1) 减压蒸馏的装置。

简易的减压蒸馏装置如图 1-4 所示。其包括蒸馏、减压、缓冲和测压四部分。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。

1) 蒸馏部分。减压蒸馏采用带有两个蒸馏头的克式烧瓶,其目的是避免蒸馏瓶内沸腾的液体因激烈冲撞而飞溅到冷凝管内。蒸馏头的支管口插温度计,用于指示馏出液的沸点,另一

瓶颈口插入一根末端拉成毛细管的厚壁玻璃管,毛细管的下端伸到距瓶底 $1 \sim 2\text{mm}$ 处,其作用相当于沸石。减压蒸馏时,空气通过毛细管产生的气泡为液体沸腾提供汽化中心,同时又起到一定的搅拌作用,防止液体暴沸,使沸腾保持平稳。

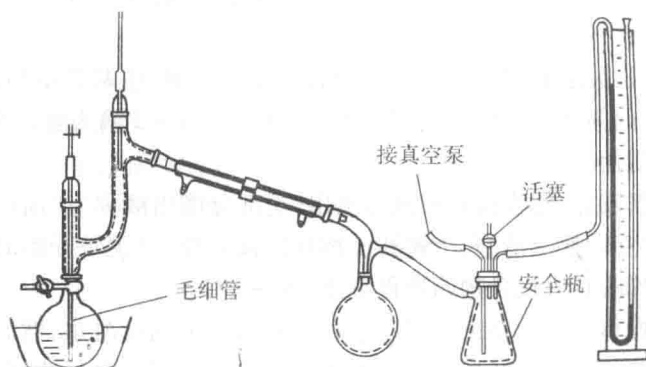


图 1-4 减压蒸馏装置

减压蒸馏装置采用能耐外压的蒸馏烧瓶、吸滤瓶或厚壁试管作为接收器。若采集多种组分时,可采用多馏分收集器,不用中断蒸馏过程。

2) 减压部分。在实验室中减压常使用水泵和真空泵。由于水泵抽真空能力较弱,一般只在真空度要求不高的情况下使用,如用于减压浓缩易挥发的溶剂或用于真空泵减压前预先蒸去低沸物。真空泵的抽空能力很强,可使体系的真空度降低到 13.3Pa 以下。

3) 减压体系的保护部分。为了防止有害物质进入真空泵,保证真空泵的正常工作,必须在接应管和泵之间依次串联安全瓶和吸收塔,用来捕获低沸点物质、水、酸性物质和有机蒸气。

4) 测量部分。减压体系的真空度常采用水银压力计来测量。常用的压力计有开口式和封闭式两种。使用开口式水银压力计时,体系的真空度是当时大气压减去两臂水银柱的差;而使用封闭式水银压力计时,两臂水银柱的高度之差即为体系的真空度。

蒸馏体系的真空度除与泵的抽空效率有关外,还要求整个体系密闭不漏气。仪器各部位要连接紧密,磨口接头处不能有污物,且要均匀地涂抹凡士林等油脂。选配塞子时,尽量选用橡皮塞。

(2) 减压蒸馏的操作过程。

1) 安装仪器并检查仪器的气密性。在克氏烧瓶中加入约占其容积 $1/3 \sim 1/2$ 的蒸馏物质,观测仪器装置所能达到的减压程度。如果仪器装置完全合乎要求,可开始蒸馏。

2) 减压蒸馏。调节旋塞的开度,使仪器达到所需的压力,即把压力调节到所需的真空度。然后进行油浴加热(也可使用水浴,根据情况而定)。加热时,烧瓶的球形部分浸入油浴中应占其体积的 $2/3$ 。但注意不要使瓶底和浴底接触。逐渐升温,油浴温度一般要比蒸馏液体的沸点高出 20°C 左右。如有需要,调节螺旋夹,使液体保持平稳地沸腾。液体沸腾后,再调节油浴温度,使馏出液流出的速度每秒不超过 1 滴。在蒸馏过程中,应注意水银压力表的读数,记录下时间、压力、液体沸点、油浴温度和馏出液的速度等数据。

3) 停止加热和拆卸仪器。蒸馏完毕后,撤去油浴,停止加热,并慢慢地打开二通旋塞,使仪器装置与大气相通,然后关闭泵(注意:此操作一定要小心,慢慢地旋开二通旋塞,防止因压