

## 常用有机溶剂的纯化（进实验室的必备知识）

### 常用有机溶剂的纯化-丙酮

沸点56.2℃，折光率1.358 8，相对密度0.789 9。

普通丙酮常含有少量的水及甲醇、乙醛等还原性杂质。其纯化方法有：

(1)于250mL丙酮中加入2.5g高锰酸钾回流，若高锰酸钾紫色很快消失，再加入少量高锰酸钾继续回流，至紫色不褪为止。然后将丙酮蒸出，用无水碳酸钾或无水硫酸钙干燥，过滤后蒸馏，收集55~56.5℃的馏分。用此法纯化丙酮时，须注意丙酮中含还原性物质不能太多，否则会过多消耗高锰酸钾和丙酮，使处理时间增长。

(2)将100mL丙酮装入分液漏斗中，先加入4mL10%硝酸银溶液，再加入3.6mL1mol/L氢氧化钠溶液，振摇10min，分出丙酮层，再加入无水硫酸钾或无水硫酸钙进行干燥。最后蒸馏收集55~56.5℃馏分。此法比方法(1)要快，但硝酸银较贵，只宜做小量纯化用。

### 常用有机溶剂的纯化—四氢呋喃

沸点67℃(64.5℃)，折光率1.405 0，相对密度0.889 2。

四氢呋喃与水能混溶，并常含有少量水分及过氧化物。如要制得无水四氢呋喃，可用氢化铝锂在隔绝潮气下回流（通常1000mL约需2~4g氢化铝锂）除去其中的水和过氧化物，然后蒸馏，收集66℃的馏分蒸馏时不要蒸干，将剩余少量残液即倒出）。精制后的液体加入钠丝并应在氮气中保存。

处理四氢呋喃时，应先用小量进行试验，在确定其中只有少量水和过氧化物，作用不致过于激烈时，方可进行纯化。

四氢呋喃中的过氧化物可用酸化的碘化钾溶液来检验。如过氧化物较多，应另行处理为宜。

### 常用有机溶剂的纯化—二氧六环

沸点101.5℃，熔点12℃，折光率1.442 4，相对密度1.033 6。

二氧六环能与水任意混合，常含有少量二乙醇缩醛与水，久贮的二氧六环可能含有过氧化物（鉴定和除去参阅乙醚）。二氧六环的纯化方法，在500mL二氧六环中加入8mL浓盐酸和50mL水的溶液，回流6~10h，在回流过程中，慢慢通入氮气以除去生成的乙醛。冷却后，加入固体氢氧化钾，直到不能再溶解为止，分去水层，再用固体氢氧化钾干燥24h。然后过滤，在金属钠存在下加热回流8~12h，最后在金属钠存在下蒸馏，压入饥丝密封保存。精制过的1,4-二氧环己烷应当避免与空气接触。

### 常用有机溶剂的纯化—吡啶

沸点115.5℃，折光率1.509 5，相对密度0.981 9。

分析纯的吡啶含有少量水分，可供一般实验用。如要制得无水吡啶，可将吡啶与粒氢氧化钾（钠）一同回流，然后隔绝潮气蒸出备用。干燥的吡啶吸水性很强，保存时应将容器口用石蜡封好。

### 常用有机溶剂的纯化—石油醚

石油醚为轻质石油产品，是低相对分子质量烷烃类的混合物。其沸程为30~150℃，收集的温度区间一般为30℃左右。有30~60℃，60~90℃，90~120℃等沸程规格的石油醚。其中含有少量不饱和烃，沸点与烷烃相近，用蒸馏法无法分离。

石油醚的精制通常将石油醚用其体积的浓硫酸洗涤2~3次，再用10%硫酸加入高锰酸钾配成的饱和溶液洗涤，直至水层中的紫色不再消失为止。然后再用水洗，经无水氯化钙干燥后蒸馏。若需绝对干燥的石油醚，可加入钠丝（与纯化无水乙醚相同）。

### 常用有机溶剂的纯化—甲醇

沸点64.96℃，折光率1.328 8，相对密度0.791 4。

普通未精制的甲醇含有0.02%丙酮和0.1%水。而工业甲醇中这些杂质的含量达0.5%~1%。

为了制得纯度达99.9%以上的甲醇，可将甲醇用分馏柱分馏。收集64℃的馏分，再用镁去水（与制备无水

乙醇相同)。甲醇有毒, 处理时应防止吸入其蒸气。

#### 常用有机溶剂的纯化—乙酸乙酯

沸点77.06℃, 折光率1.372 3, 相对密度0.900 3。

乙酸乙酯一般含量为95%~98%, 含有少量水、乙醇和乙酸。可用下法纯化: 于1000mL乙酸乙酯中加入100mL乙酸酐, 10滴浓硫酸, 加热回流4h, 除去乙醇和水等杂质, 然后进行蒸馏。馏液用20~30g无水碳酸钾振荡, 再蒸馏。产物沸点为77℃, 纯度可达以上99%。

#### 常用有机溶剂的纯化—乙醚

沸点34.51℃, 折光率1.352 6, 相对密度0.713 78。普通乙醚常含有2%乙醇和0.5%水。久藏的乙醚常含有少量过氧化物

过氧化物的检验和除去: 在干净和试管中放入2~3滴浓硫酸, 1mL2%碘化钾溶液(若碘化钾溶液已被空气氧化, 可用稀亚硫酸钠溶液滴到黄色消失)和1~2滴淀粉溶液, 混合均匀后加入乙醚, 出现蓝色即表示有过氧化物存在。除去过氧化物可用新配制的硫酸亚铁稀溶液(配制方法是FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 60g, 100mL水和6mL浓硫酸)。将100mL乙醚和10mL新配制的硫酸亚铁溶液放在分液漏斗中洗数次, 至无过氧化物为止。

醇和水的检验和除去: 乙醚中放入少许高锰酸钾粉末和一粒氢氧化钠。放置后, 氢氧化钠表面附有棕色树脂, 即证明有醇存在。水的存在用无水硫酸铜检验。先用无水氯化钙除去大部分水, 再经金属钠干燥。其方法是: 将100mL乙醚放在干燥锥形瓶中, 加入20~25g无水氯化钙, 瓶口用软木塞塞紧, 放置一天以上, 并间断摇动, 然后蒸馏, 收集33~37℃的馏分。用压钠机将1g金属钠直接压成钠丝放于盛乙醚的瓶中, 用带有氯化钙干燥管的软木塞塞住。或在木塞中插一末端拉成毛细管的玻璃管, 这样, 既可防止潮气浸入, 又可使产生的气体逸出。放置至无气泡发生即可使用; 放置后, 若钠丝表面已变黄变粗时, 须再蒸一次, 然后再压入钠丝。

#### 常用有机溶剂的纯化—乙醇

沸点78.5℃, 折光率1.361 6, 相对密度0.789 3。

制备无水乙醇的方法很多, 根据对无水乙醇质量的要求不同而选择不同的方法。

若要求98%~99%的乙醇, 可采用下列方法:

(1)利用苯、水和乙醇形成低共沸混合物的性质, 将苯加入乙醇中, 进行分馏, 在64.9℃时蒸出苯、水、乙醇的三元恒沸混合物, 多余的苯在68.3℃与乙醇形成二元恒沸混合物被蒸出, 最后蒸出乙醇。工业多采用此法。

(2)用生石灰脱水。于100mL95%乙醇中加入新鲜的块状生石灰20g, 回流3~5h, 然后进行蒸馏。

若要99%以上的乙醇, 可采用下列方法:

(1)在100mL99%乙醇中, 加入7g金属钠, 待反应完毕, 再加入27.5g邻苯二甲酸二乙酯或25g草酸二乙酯, 回流2~3h, 然后进行蒸馏。

金属钠虽能与乙醇中的水作用, 产生氢气和氢氧化钠, 但所生成的氢氧化钠又与乙醇发生平衡反应, 因此单独使用金属钠不能完全除去乙醇中的水, 须加入过量的高沸点酯, 如邻苯二甲酸二乙酯与生成的氢氧化钠作用, 抑制上述反应, 从而达到进一步脱水的目的。

(2)在60mL99%乙醇中, 加入5g镁和0.5g碘, 待镁溶解生成醇镁后, 再加入900mL99%乙醇, 回流5h后, 蒸馏, 可得到99.9%乙醇。

由于乙醇具有非常强的吸湿性, 所以在操作时, 动作要迅速, 尽量减少转移次数以防止空气中的水分进入, 同时所用仪器必须事前干燥好。

#### 常用有机溶剂的纯化—DMSO

沸点189℃, 熔点18.5℃, 折光率1.4783, 相对密度1.100。二甲基亚砷能与水混合, 可用分子筛长期放置加以干燥。然后减压蒸馏, 收集76℃/1600Pa(12mmHg)馏分。蒸馏时, 温度不可高于90℃, 否则会发生歧化反应生成二甲砷和二甲硫醚。也可用氧化钙、氢化钙、氧化钡或无水硫酸钡来干燥, 然后减压蒸馏。

也可用部分结晶的方法纯化。二甲基亚砷与某些物质混合时可能发生爆炸, 例如氢化钠、高碘酸或高氯酸

镁等应予注意。

#### 常用有机溶剂的纯化—DMF

**N, N-二甲基甲酰胺** 沸点149~156℃, 折光率1.430 5, 相对密度0.948 7。无色液体, 与多数有机溶剂和水可任意混合, 对有机和无机化合物的溶解性能较好。

**N, N-二甲基甲酰胺**含有少量水分。常压蒸馏时有些分解, 产生二甲胺和一氧化碳。在有酸或碱存在时, 分解加快。所以加入固体氢氧化钾(钠)在室温放置数小时后, 即有部分分解。因此, 最常用硫酸钙、硫酸镁、氧化钡、硅胶或分子筛干燥, 然后减压蒸馏, 收集76℃/4800Pa(36mmHg)的馏分。其中如含水较多时, 可加入其1/10体积的苯, 在常压及80℃以下蒸去水和苯, 然后再用无水硫酸镁或氧化钡干燥, 最后进行减压蒸馏。纯化后的**N, N-二甲基甲酰胺**要避光贮存。

**N, N-二甲基甲酰胺**中如有游离胺存在, 可用2, 4-二硝基氟苯产生颜色来检查。

#### 常用有机溶剂的纯化—二氯甲烷

沸点40℃, 折光率1.424 2, 相对密度1.326 6。

使用二氯甲烷比氯仿安全, 因此常常用它来代替氯仿作为比水重的萃取剂。普通的二氯甲烷一般都能直接做萃取剂用。如需纯化, 可用5%碳酸钠溶液洗涤, 再用水洗涤, 然后用无水氯化钙干燥, 蒸馏收集40~41℃的馏分, 保存在棕色瓶中。

沸点101.5℃, 熔点12℃, 折光率1.442 4, 相对密度1.033 6。

二氧六环能与水任意混合, 常含有少量二乙醇缩醛与水, 久贮的二氧六环可能含有过氧化物(鉴定和除去参阅乙醚)。二氧六环的纯化方法, 在500mL二氧六环中加入8mL浓盐酸和50mL水的溶液, 回流6~10h, 在回流过程中, 慢慢通入氮气以除去生成的乙醛。冷却后, 加入固体氢氧化钾, 直到不能再溶解为止, 分去水层, 再用固体氢氧化钾干燥24h。然后过滤, 在金属钠存在下加热回流8~12h, 最后在金属钠存在下蒸馏, 压入饥丝密封保存。精制过的1,4-二氧环己烷应当避免与空气接触。

#### 常用有机溶剂的纯化—二硫化碳

沸点46.25℃, 折光率1.631 9, 相对密度1.2632。

二硫化碳为有毒化合物, 能使血液神经组织中毒。具有高度的挥发性和易燃性, 因此, 使用时应避免与其蒸气接触。

对二硫化碳纯度要求不高的实验, 在二硫化碳中加入少量无水氯化钙干燥几小时, 在水浴55℃~65℃下加热蒸馏、收集。如需要制备较纯的二硫化碳, 在试剂级的二硫化碳中加入0.5%高锰酸钾水溶液洗涤三次。除去硫化氢再用汞不断振荡以除去硫。最后用2.5%硫酸汞溶液洗涤, 除去所有的硫化氢(洗至没有恶臭为止), 再经氯化钙干燥, 蒸馏收集。

#### 常用有机溶剂的纯化—氯仿

沸点61.7℃, 折光率1.445 9, 相对密度1.483 2。

氯仿在日光下易氧化成氯气、氯化氢和光气(剧毒), 故氯仿应贮于棕色瓶中。市场上供应的氯仿多用1%酒精做稳定剂, 以消除产生的光气。氯仿中乙醇的检验可用碘仿反应; 游离氯化氢的检验可用硝酸银的醇溶液。

除去乙醇可将氯仿用其二分之一体积的水振摇数次分离下层的氯仿, 用氯化钙干燥24h, 然后蒸馏。

另一种纯化方法: 将氯仿与少量浓硫酸一起振动两三次。每200mL氯仿用10mL浓硫酸, 分去酸层以后的氯仿用水洗涤, 干燥, 然后蒸馏。

除去乙醇后的无水氯仿应保存在棕色瓶中并避光存放, 以免光化作用产生光气。

#### 常用有机溶剂的纯化-苯

沸点80.1℃, 折光率1.501 1, 相对密度0.87865。

普通苯常含有少量水和噻吩, 噻吩和沸点84℃, 与苯接近, 不能用蒸馏的方法除去。

噻吩的检验: 取1mL苯加入2mL溶有2mg吡啶酮的浓硫酸, 振荡片刻, 若酸层号蓝绿色, 即表示有噻吩存

在。噻吩和水的除去：将苯装入分液漏斗中，加入相当于苯体积七分之一的浓硫酸，振摇使噻吩磺化，弃去酸液，再加入新的浓硫酸，重复操作几次，直到酸层呈现无色或淡黄色并检验无噻吩为止。将上述无噻吩的苯依次用10%碳酸钠溶液和水洗至中性，再用氯化钙干燥，进行蒸馏，收集80℃的馏分，最后用金属钠脱去微量的水得无水苯。

-