

谈定量制备实验中的洗涤问题

浙江省杭州学军中学 310012 肖中荣

化学实验分为定性实验和定量实验,定量型的合成和制备实验一直是高考实验的热点,合成和制备实验总是要尽可能多地获得产品、尽可能得到高纯度的产品。本文主要从洗涤的角度谈谈如何得到更多更纯的产品,洗涤的操作对象主要涉及固液两相物质。

一、产品存在

合成和制备得到的产品多与杂质共存,产品最常见的存在形态是以沉淀的形式从溶液中析出,如蒸发海水析出产品 NaCl。另一种情况是产品或与产品关联的物种形态存在溶液里,杂质是不溶物,需要过滤得到滤液,再通过结晶或反应得到产品。

如用 NaNO_3 和 KCl 混合溶液制备硝酸钾:先蒸发浓缩溶液,NaCl 的溶解度随温度变化不大而从溶液中析出,过滤得到 NaCl;再对滤液冷却结晶析出 KNO_3 。

再如用乙酸酐和水杨酸制备阿司匹林:乙酸酐和水杨酸反应得到阿司匹林和副产物(水杨酸缩合成高聚物酯类),加入碳酸氢钠溶液,此时阿司匹林与碳酸氢钠反应成盐进入水相,副产物不溶于碳酸氢钠过滤除去,收集滤液加入盐酸,冷却结晶得到阿司匹林。

二、洗涤目的

洗涤目的都是为了得到更纯更多的产品,先分析产品在哪儿,再确定洗涤目的:若产品是沉淀,洗涤产品目的:除去可溶性的杂质、尽量不损耗产品。若产品在溶液中,洗涤固体杂质的目的:尽量将吸附中国体表面的产品或与产品有关的物种溶解洗出,防止溶液中的产品或与其有关的物质损耗。

三、洗涤方式和效果

洗涤固液两相的操作是先过滤再洗涤,过滤有常压过滤和减压过滤(也称抽滤),洗涤方式有常压洗涤和减压洗涤。

常压洗涤的方式:向过滤器中加入洗涤剂(如蒸馏水),浸没沉淀,静止待水自然留下,重复 2 次

~3 次。

抽滤洗涤的方式:洗涤沉淀时,应关小水龙头,使洗涤剂缓缓通过沉淀物。抽滤不适用于过滤胶体沉淀或颗粒太小的沉淀,胶体沉淀在快速过滤时易透过滤纸,沉淀颗粒太小易在滤纸上形成一层密实沉淀,溶液不易透过。

洗涤效果检验:取最后一次洗涤滤液,加检验试剂,与被洗去的离子无反应现象,证明已洗干净。如用 Na_2SO_4 与 BaCl_2 反应得到硫酸钡沉淀,检验硫酸钡中的杂质 NaCl 是否洗净,可向滤液加入硝酸酸化的硝酸银,若无白色沉淀生成,说明已经洗净。注意:最好不用焰色反应检验 Na^+ ,因焰色反应要求 Na^+ 浓度大,灵敏性差且操作复杂。

四、洗涤剂的选择

选择合适的洗涤剂是洗涤操作的核心要素,高中合成与制备实验常用到下列洗涤剂:冰水、热水、无水乙醇、乙醇和水的混合液、滤液等。

1. 影响物质溶解性的因素

物质的溶解性大致符合相似相溶的经验规则:溶质在极性相似的溶剂中溶解度较大,溶质与溶剂极性相差大,溶质的溶解度小。强极性的物质如共价化合物(HCl 等)、离子化合物(NaCl 等)在强极性溶剂(如水)中溶解度大而在弱极性的有机溶剂(如苯、四氯化碳)中小,弱极性的物质(如卤素单质、有机物)在水中溶解度小而在有机溶剂中大。

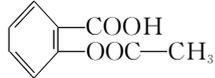
注意:某些有机物的极性与分子结构有关,碳数少的醇、羧酸的极性大,在水中溶解度大,高级(碳原子数多)醇、羧酸的极性变弱,在水中溶解度变小。物质的溶解性还与氢键有关,乙醇、乙醛、乙酸在水中溶解度大是因为它们和水形成了分子间氢键。

2. 洗涤剂的选择

根据溶质、溶剂的极性不同,选择不同的洗涤剂。

若产品以沉淀形式存在,而产品又是强极性物质,可以选择弱极性的溶剂清洗。如用硫酸铵、

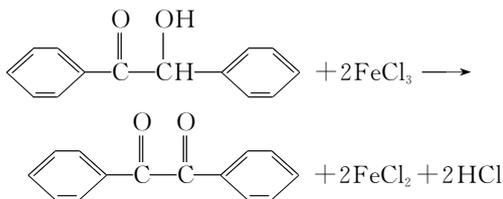
硫酸亚铁制备莫尔盐 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 用无水酒精洗涤晶体表面的杂质水分, 能降低莫尔盐因溶解而损耗。

若产品以沉淀形式存在, 而产品是弱极性物质, 此时可以选择强极性的溶剂清洗。如制备阿司匹林 () , 阿司匹林极性较弱, 杂质主要是氯化钠等无机物(流程见上), 可用少量冷水洗涤晶体表面杂质, 不能用热水、酒精等有机溶剂洗涤。

另外, 还应根据实验操作和产品的溶解信息灵活选择洗涤剂, 以期获得更多更纯的产品。

五、例题赏析

例 1 (2011 年浙江理综题 28) 二苯基乙二酮常用作医药中间体及紫外线固化剂, 可由二苯基羟乙酮氧化制得, 反应化学方程式为:



其实验装置如图 1 所示。

(3) 反应后, 将烧杯中的二苯基乙二酮晶体转入布氏漏斗时, 杯壁上往往还粘有少量晶体, 需选用液体将杯壁上的晶体冲洗下来后转入布氏漏斗, 下列液体最合适的是 _____。

- A. 无水乙醇 B. 饱和 NaCl 溶液
C. 70% 乙醇水溶液 D. 滤液

分析 本操作是将烧杯壁上的晶体冲洗下转入布氏漏斗, 即要求二苯基乙二酮主要以晶体形式存在, 无水乙醇溶解二苯基乙二酮, 不能作洗涤剂, 同理 70% 乙醇水溶液也不符合题意。饱和 NaCl 溶液溶解二苯基乙二酮量很少, 但引入了新杂质, 滤液主要是二苯基乙二酮饱和溶液, 不能溶解二苯基乙二酮且不引入新杂质, 故选 D。

点评 滤液作洗涤剂, 经常是用来冲洗、收集反应容器残留的晶体, 以提高产率, 保证纯度, 这

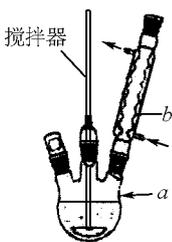


图 1

是制备实验常用的方法。

例 2 (2010 年浙江理综题 27) 一水硫酸四氨合铜(II)的化学式为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一种重要的染料及农药中间体。某学习小组在实验室以氧化铜为主要原料合成该物质, 设计如图 2 所示的合成路线:

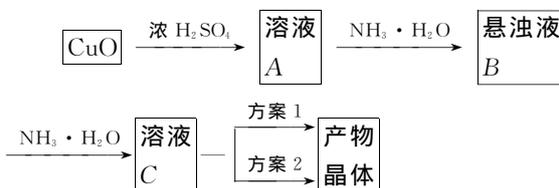


图 2

信息: ① $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在水中可溶, 在乙醇中难溶。② $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在乙醇·水混合溶剂中的溶解度随乙醇体积分数的变化曲线如图 3 所示。

方案 2 的实验步骤为:

a. 向溶液 C 加入适量 乙醇, b. 抽滤, c. 洗涤, d. 干燥

下列选项中, 最适合作为步骤 c 的洗涤液是 _____。

- A. 乙醇
B. 蒸馏水
C. 乙醇和水的混合液

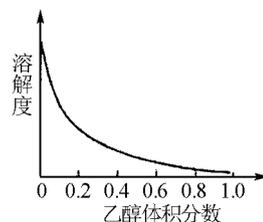


图 3

D. 饱和硫酸钠溶液

分析 据流程知 A 是 CuSO_4 、B 是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、C 是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。方案 2 步骤 c 选择洗涤液是为了洗去吸附在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表面杂质 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 根据信息知 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在乙醇中难溶, 用饱和硫酸钠溶液将引入新杂质, 兼顾除杂和尽量减少产品溶解的目的, 最好选择乙醇和水的混合溶液作洗涤剂, 答案选 C。

点评 乙醇和水的混合液兼有水和乙醇溶剂的作用: 水是强极性溶剂, 可以溶解强极性的化合物; 乙醇是弱极性物质, 可以增加弱极性物质的溶解。本题选择乙醇和水的混合液, 调控二者的体积比, 既可以溶解强极性的硫酸铵, 又可以降低 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的溶解。

(收稿日期: 2014-06-12)