

试剂的性质与制备纯化

有机化学实验经常用到大量的试剂，包括无机试剂和有机试剂，市售的试剂有分析纯(A.R)、化学纯(C.P)、工业级(T.P)等级别，其中分析纯的纯度较高，工业级则带有较多的杂质。在某些有机反应中，对试剂或溶剂的要求较高，即使微量的杂质或水分的存在，也会对反应的速率、产率和产品纯度带来一定的影响，因此掌握一些必要的试剂的纯化方法是十分必要的。

在实际工作中还会经常遇到无法买到某种试剂或买不到高纯度试剂的情况，影响实验工作正常进行，因此，了解一些常用试剂的制备方法也是十分必要的。在这部分中给出了常用有机和无机试剂的制备与纯化方法，希望能给实验工作带来一些方便。

1. 氨气

商品的氨气一般用钢瓶盛装，使用时通过减压装置可以得到气态的氨。气体的流速可由计泡计来控制，其中计泡计中含有少量浓 KOH 溶液(12gKOH 溶于 12ml 水)。在计泡计和反应器之间应加一安全瓶。通过装有疏松的碱石灰或块状 CaO 的干燥塔干燥。

如果需要少量的氨可以用如下方法制备：在上端装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入浓氨水，缓慢加热，气体通过装有疏松的碱石灰或块状 CaO 的干燥塔干燥，然后通过安全瓶引入反应瓶。

2. NaNH₂

市售颗粒状 NaNH₂ 纯度为 80~90%，NaNH₂ 不容易研碎，通常在装有烃类惰性溶剂(如甲苯、二甲苯等)的研钵中研磨。NaNH₂ 在常温下暴露在空气中 2~3 天会产生危险的混合物。为了安全，打开的 NaNH₂ 应该立即使用，容器敞口放置不应超过 12h。当 NaNH₂ 形成氧化物时(颜色变为黄色或棕色)爆炸性很强，不能再使用。将少量没有用完的 NaNH₂ 加入甲苯使其完全覆盖，搅拌下缓慢加入用甲苯稀释过的乙醇，可将其分解掉。

实验室由 Na 和液氨在 Fe³⁺催化下制备 NaNH₂：向 500ml 的三颈瓶中加入 300ml 无水液氨。三颈瓶上装有玻璃塞、密封的搅拌棒和装有碱石灰干燥管的回流冷凝管。搅拌下，向溶液中加入 0.5g Na，溶液显蓝色。然后加入 0.5g Fe(NO₃)₃ 粉末催化剂，30min 内加入 13.3g 切成小块的 Na。当 Na 转化成 NaNH₂ 后，溶液由蓝色变为灰色悬浮液，从滴液漏斗中加入足量的无水乙醚，使液体体积保持在 300ml 左右。升温蒸出氨，当氨几乎全部蒸完后搅拌 NaNH₂ 悬浮液，加热回流 5min，然后冷却到室温，得到 23.4g NaNH₂ 的醚悬浮液，转化几乎是定量的。

3. Pd 催化剂

Pd 催化剂是非常有效的加氢催化剂，价格比较贵。实验室可由 PdCl₂ 制备 xPd 催化剂。

(1) Pd-C(5%Pd)的制备：将 1.7g PdCl₂ 和 1.7ml 浓 HCl 加入到 20ml 水中，水浴加热 2h 溶解完全，然后将它加入到用 200ml 水溶解了 30g CH₃COONa 的溶液中，盛放在 500ml 的烧瓶中。加 20g 酸洗过的活性炭，在 H₂ 气氛中氢化直到反应结束。过滤收集催化剂，用 5 份 100ml 的水洗涤，吸滤抽干。在室温下用 KOH

干燥或在真空干燥器中用无水 CaCl_2 干燥。将催化剂碾成粉末，贮存在塞紧塞子的试剂瓶中。

(2) Pd-C(30%Pd)的制备：将 8.25g PdCl_2 和 5ml 浓 HCl 加入到 50ml 水中。冰浴冷却下，加入 50ml 40%的乙醛溶液，再加入 11g 酸洗过的活性炭。机械搅拌下加入 50g KOH 溶于 50ml 水的溶液，保持温度低于 50°C 。加完后将温度升到 60°C ，保持 15min，用水彻底清洗催化剂后，再将水倒出；用 CH_3COOH 洗涤，吸滤，再用水洗至无 Cl^- 和 OH^- 离子。在 100°C 干燥，储存在干燥器中。

(3) Pd 黑的制备：5g PdCl_2 溶于 30ml 浓 HCl 后用 80ml 水稀释，冰盐浴冷却下加入 35ml 40%的乙醛溶液。将 35g KOH 溶于 35ml 水中，强力搅拌下，在 30min 内将其加入混合物中。加热到 60°C ，保持 30min 后将水倾出并用水洗涤沉淀 6 次，过滤到坩埚上，用 1L 水洗涤，吸干，转入干燥器中干燥，产量为 3.1g。

(4) Pd- BaSO_4 (5%Pd)的制备：在 2L 烧杯中加入 63.1g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶于 600ml 水的热溶液($t=80^\circ\text{C}$)，在快速搅拌下一次加入 60ml 3mol/L H_2SO_4 。再加入 3mol/L H_2SO_4 使悬浮物对石蕊显酸性。将 4.1g PdCl_2 溶于 10ml 浓 HCl 后用 20ml 水稀释，在机械搅拌下加入 BaSO_4 溶液，然后再加入 4ml 40%的乙醛溶液。用 30%的 NaOH 溶液调至弱碱性，继续搅拌 5min，静置。倾出上层清液，用水洗，再静置，重复 8~10 次。过滤，用 5 份 25ml 的水洗涤，尽量吸干， 80°C 干燥，研细催化剂，密封在瓶子里备用。

4. 苯

沸点 80.1°C ，密度 $\rho=0.8791\text{g/cm}^3$ ，不溶于水，能与乙醇互溶。熔点为 5.2°C 。工业苯中常含有噻吩，而噻吩的沸点(84°C)与苯接近，不能用蒸馏方法分离。检查苯中是否有噻吩，可取 5ml 苯加入 10ml 靛红和 10ml 浓 H_2SO_4 组成的溶液，振荡片刻，当有噻吩存在时，酸层呈现浅蓝色。

要制取无水无噻吩的苯一般可采用在室温下用浓 H_2SO_4 洗涤的方法。取体积相当于苯体积 15%的浓 H_2SO_4 洗涤，可重复操作直至酸层呈现无色或淡黄色为止，然后用水洗至中性，用无水 CaCl_2 干燥后，蒸馏，收集 $79\sim 81^\circ\text{C}$ 馏分，最后以 Na 脱水成无水苯。

5. 吡啶

沸点 115.5°C ，密度 $\rho=1.5095$ ，折光率 $n=0.9819$ 。分析纯吡啶含有少量水，如要制备无水吡啶，可将吡啶和粒状 KOH 一起回流，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。

6. 丙酮

沸点 56°C ，密度 $\rho=0.7898\text{g/cm}^3$ ，能与水、乙醇、乙醚互溶。工业丙酮含有甲醇、乙醇、酸、水等杂质。一般丙酮的纯化是将丙酮和 KMnO_4 一起回流，直至加入的 KMnO_4 的紫色不再退去为止，然后将丙酮蒸出，用无水 K_2CO_3 干燥，再进行蒸馏。

7. 冰醋酸

沸点 117°C ，将市售 CH_3COOH 在 4°C 下缓慢结晶，过滤，压干。少量的水可用 P_2O_5 回流干燥几 h 除去。冰醋酸对皮肤有腐蚀作用，触及皮肤或溅到眼睛时，要用大量水冲洗。

8. N₂

N₂一般以压缩气的形式贮存于钢瓶中，一般含有痕量的 O₂，可以采用以下方法除去：

(1) 通过没食子酸的碱溶液(15g 没食子酸溶于 100ml 50% NaOH 溶液)；

(2) 通过 Fieser 溶液，该溶液制备方法：在 100ml 水中溶 20 克 KOH，搅拌加入 2g 葱醌-2-磺酸钠和 15g NaHSO₃ 微热到溶解，当该血红色的溶液冷至室温即可使用，该溶液能吸收 750ml O₂，当溶液颜色变化至褐色或者有沉淀生成时，该溶液即失去作用了。也有市售的不含 O₂ 的高纯氮，但价格较贵。

9. N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)

沸点 149~156℃，密度 $\rho=0.9487\text{g/cm}^3$ ，折光率 $n=1.4305$ ，无色液体，能与多数有机溶剂和水互溶，是优良的有机溶剂。市售的 DMF 含有少量水、胺和甲醛等杂质。在常压蒸馏时有些分解，产生二甲胺与 CO，若有酸或碱存在时，分解加快，在加入固体 KOH 或 NaOH 后，在室温放置数小时，即有部分分解。因此最好用 CaSO₄、MgSO₄、BaO、硅胶或分子筛干燥，然后减压蒸馏，收集 76℃/4.79kPa (36mmHg) 的馏分。如其中含水较多时，可加入 1/10 体积的苯，在常压及 80℃ 以下蒸去水和苯，然后用 MgSO₄ 或 BaO 干燥，再进行减压蒸馏。

10. 二甲亚砷

沸点 189℃，熔点 18.5℃，密度 $\rho=1.100\text{g/cm}^3$ ，折光率 $n=1.4783$ 。二甲亚砷能与水互溶，可用分子筛长期放置加以干燥。然后减压蒸馏，收集 76℃/1.6kPa 馏分。蒸馏时温度不可超过 90℃，否则会发生歧化反应生成二甲砷和二甲硫醚。也可用 CaO、BaO 或无水 BaSO₄ 等来干燥，然后减压蒸馏。二甲亚砷与某些物质混合时可能发生爆炸，如 NaH、HIO₄ 或 Mg(ClO₄)₂ 等，使用时应注意。

11. CO₂

在启普发生器中用 CaCO₃ 和稀 HCl(1:1) 可以制备 CO₂。将气体通过装有 NaHCO₃ 的洗气瓶中可除去酸雾，如果需要干燥，再将气体通入另外两个装有浓 H₂SO₄ 的洗气瓶除去。

大量的 CO₂ 可用商品的钢瓶气，气体可通过两个装有浓 H₂SO₄ 的洗气瓶干燥，在 CO₂ 气体中存在少量的空气。

为了达到某种实验目的(如格氏反应)，可用固态 CO₂(干冰)，注意不能在没保护的情况下直接用手拿固态 CO₂，否则会冻伤。如果要用于冰粉末，可将大块的干冰用布包起来再砸碎。干冰挥发时可以稳定地提供 CO₂ 气体，可在烧瓶中装入大小合适的干冰块，产生的气体经过浓 H₂SO₄ 洗气瓶、安全瓶与反应器相连。

12. MnO₂

MnO₂ 在有机合成方面的主要用途是将含有烯丙基、苄基的一级和二级醇选择性的氧化成相应的羰基化合物，MnO₂ 的活性随制备方法的不同而不同，高活性的 MnO₂ 可以通过用过量高锰酸盐在碱性条件下氧化二价锰离子得到：

将 223g(1mol)MnSO₄·4H₂O 溶于 300ml 水中，形成溶液 a，配制 240ml 40% 的 NaOH 的水溶液 b，然后在 1200ml 水中溶解 190g(1.2mol)KMnO₄ 并加热搅拌，

在 1h 内向其中同时加入 a 和 b，最后分离出纯的 MnO_2 褐色沉淀。 MnO_2 很细，离心分离，并用水彻底洗涤至溶液无色，在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥。也可以尽可能延长抽滤时间以除去大部分水分，再用 150ml 苯与 25g 滤饼混合蒸馏除去剩余的水。通过沉淀法得到的 MnO_2 反应活性已足够直接用于氧化反应。

要评价一种 MnO_2 试样的反应活性，可在 50ml 干燥的石油醚中($\text{b.p.}30\sim 60^\circ\text{C}$)溶解 0.25g 纯苯丙烯醇，加入 2g 预先用 P_2O_5 干燥的 MnO_2 试样，在室温下振荡该溶液 2h。过滤，挥发溶剂，将产物在甲醇中用 2,4-二硝基苯肼的磺酸盐处理。收集得到的肉桂醛 2,4-二硝基苯腙并用乙酸乙酯重结晶，高活性的 MnO_2 生成的衍生物的产量应超过 0.35g(60%)，熔点 255°C 。

13. 二氧六环

沸点 104.5°C ，密度 $\rho=1.0336\text{g}/\text{cm}^3$ 。与水互溶，无色，易燃，能与水形成共沸物(含量为 81.6%，沸点 87.8°C)，一般含有少量二乙醇缩醛与水，可加入 10% 的浓 HCl 回流 3h，同时慢慢通入 N_2 ，以除去生成的乙醛。冷却后，加入粒状 KOH 直至其不再溶解，分去水层，再用粒状 KOH 干燥一天。过滤，加入 Na 回流数时，蒸馏。放久的二氧六环中可能含有过氧化物，要注意除去，然后再处理。

14. N,N-二环己基碳二酰亚胺(DCC)

熔点 $33\sim 35^\circ\text{C}$ ，为蜡状低熔点的固体，该试剂对皮肤具有强腐蚀性，还会引起过敏，使用时必须小心。可以买到质量很高的 DCC(纯度 99%)，可将试剂瓶置于少量热水中使之液化以便称重。

该试剂常用作脱水剂，反应后以二环己基脲形式除去。回收的二环己基脲($\text{m.p.}234^\circ\text{C}$)可用乙醇重结晶，然后在吡啶溶液中与 TsCl 、 POCl_3 或 P_2O_5 反应转化为 DCC：搅拌下，将 17.1g(47ml, 0.11mol) POCl_3 滴加到溶有 22.5g(0.1mol)二环己基脲的 50ml 吡啶溶液中，然后加热到 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 保持 1.5h，将反应产物倒在碎冰上，用石油醚($\text{b.p.}60\sim 80^\circ\text{C}$)萃取，用无水 Na_2SO_4 干燥萃取物，再用旋转蒸发器蒸出溶剂，剩余的油状物减压蒸馏。DCC 的产量约为 14g(68%)， $\text{b.p.}157\sim 159^\circ\text{C}/2.0\text{ kPa}(131^\circ\text{C}/0.5\text{ kPa})$ 。

15. KF

无水 KF 可通过下列的步骤制备：KF 晶体研细，用加热套加热到 $180\sim 210^\circ\text{C}$ ，存放在干燥器中。在使用前，将 KF 干燥 3h，然后在加热的研钵(50°C)中研磨。

16. 铬氧化剂

在有机化学中 Cr(VI) 广泛的用作氧化剂。 CrO_3 是一种易潮解的红色晶体，易溶于水和 H_2SO_4 ，为强氧化剂，处理时必须小心。通常用它的 CH_3COOH 或乙酐溶液。将 CrO_3 加到冰冷的乙酐中可配成 CrO_3 的乙酐溶液，切记不要将酸酐加到 CrO_3 上，否则会引起爆炸性分解。在将简单一级醇氧化为醛、二级醇氧化为酮、烷基硼烷氧化为酮的反应中，也可用 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的 H_2SO_4 水溶液作为氧化剂。由于一级醇氧化生成的醛会被继续氧化为羧酸，因此一般不用酸性铬酸盐来氧化一级醇制醛。而在惰性介质中 Cr(VI) 可以进行选择性氧化，目前 Cr(VI) 的吡啶配合物(PDC 和 PCC)广泛用于一级醇和含有酸敏感基团醇的选择性氧化。

用 PDC 氧化一级醇和二级醇的步骤为：在磁力搅拌下，向 150ml 含吡啶 9.49g(12mmol)的二氯甲烷中加入 6g(60mmol)的 CrO_3 ，然后用已装有干燥剂的干

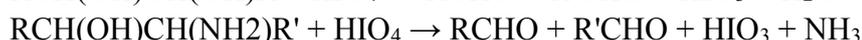
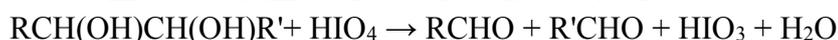
燥管将烧瓶塞上，溶液为深紫色，搅拌 15min，在搅拌后期加入一部分溶于少量二氯甲烷的醇溶液(10mmol)，立即有焦油状黑色沉淀产生，溶液温度保持在室温，继续搅拌 15min，此时溶液和残渣分层，用 200ml 乙醚洗残渣。有机层用三份 100ml 5%的 NaOH 水溶液洗三次，100ml 5%的 HCl 水溶液洗一次，100ml 5%的 NaHCO₃ 水溶液洗一次，100ml 的 NaCl 饱和水溶液洗一次，然后用 MgSO₄ 进行干燥，最后将分层的二氯甲烷浓缩，用乙醚将残渣萃出，滤出不溶的铬盐，用稀碱溶液和饱和盐水洗涤，用 MgSO₄ 干燥，减压蒸馏溶液得到醛和酮的粗产品。可用这样的步骤氧化的醇有 2-辛醇(97%)，1-辛醇(90%)，苯甲醇(89%)，冰片醇(89%)，肉桂醇(96%)。

PCC 是在有 HCl 存在的条件下由 CrO₃ 和吡啶作用形成的，它具有弱酸性，易和碱性基团反应，它可替代氧化剂 PDC。可用下面的方法制备 PCC：在搅拌的过程中向 184ml 6mol/L HCl(1.1mol)中快速加入 100g(1mol)CrO₃，5min 后将溶液冷却到 0℃，小心加入 79.1g(1mol)吡啶(至少用 10min)，重新冷却到 0℃，得到一种橙黄色固体，将固体置于磨砂玻璃漏斗中过滤，真空干燥 1h，得产物 188.8g(84%)。用水分测定仪不易测出该固体是否完全干燥，因此需在室温下放置一段时间。PCC 可将 1-庚醇氧化为庚醛。

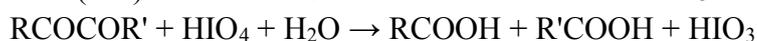
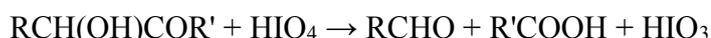
在一些反应中吸附在 Al₂O₃ 上的 PCC 的反应效果更好。40℃时，6g CrO₃ 溶于 11ml HCl(6mol/L)中，10min 内加入 4.75g 吡啶，将溶液降温到 10℃以下，直到形成橙黄色固体，再升温到 40℃，使固体溶解，在搅拌下加入 50g Al₂O₃，保持温度为 40℃，蒸出溶剂，得橙色固体，真空干燥 2h。该试剂在避光条件下可在真空干燥器中保存几周，其活性不变。

17. HIO₄

商品的 HIO₄ 一般有 95%和 50%两种规格。HIO₄ 可对相邻碳原子上有两个羟基或一个羟基和一个氨基的化合物进行选择氧化。即：C—C 键断裂。



只有两个羟基或一个羟基和一个氨基在相邻碳上时才能发生氧化反应，因此该反应可用来检验是否存在相邻的羟基(例如 1,2-二醇)和相邻的羟基、氨基。羟基和羰基相邻或羰基和羰基相邻的化合物也可被氧化，如：



pH 在 3~5 之间进行的氧化反应用 NaIO₄ 和 KIO₄。HIO₄Na 在水中的溶解度为：0.07g/ml，加入碱会形成难溶的 Na₂H₃IO₆ 沉淀。(Na₂H₃IO₆ 水中溶解度 0.2%)。如果反应物不溶于水，氧化反应就应该在用水稀释的乙醇、甲醇或 CH₃COOH 中进行。氧化剂应稍过量，否则所得的氧化产物为部分氧化产物。

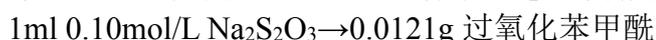
18. 过氧化苯甲酰

过氧化苯甲酰是一种危险物质，很容易爆炸。商业产品很便宜，一般含水 25%。在实验中少量的过氧化苯甲酰可在强碱存在的条件下由苯甲酰氯和 H₂O₂ 反应制备。

在通风橱中，向浸没于冰浴中的 600ml 的烧杯中加入 50ml(0.175mol)12%(40 体积)的 H₂O₂，同时装上机械搅拌，将 30ml 4mol/L 的 NaOH 溶液和 30g(25ml 0.214mol)新蒸馏的苯甲酰氯(有催泪性，注意防护)分别装入两个滴液漏斗，将漏

斗颈浸没于烧杯中，搅拌下同时滴入烧杯中。滴加的过程中要注意溶液保持弱碱性，温度不超过 5~8℃。全部加完后，继续搅拌 0.5h，此时不再有苯甲酰氯的气味，抽滤絮状沉淀，用少量冷水洗涤，然后放在滤纸上风干，得到 12g 纯度为 46% 的过氧化苯甲酰。可溶于一体积的氯仿，再加入两体积的甲醇析出沉淀的方法来提纯。在热的氯仿中过氧化苯甲酰不能重结晶，因为会产生非常剧烈的爆炸。过氧化苯甲酰在 160℃ 时熔化并分解，与所有的有机过氧化物一样，过氧化苯甲酰应在防护屏后小心处理，而且应使用角勺或聚乙烯勺处理。

为了确定过氧化苯甲酰的含量(含有其它有机过氧化物)，可用下面的步骤：准确称取 0.5g 过氧化苯甲酰，溶于装有 15ml 氯仿的 350ml 的锥形瓶中，冷却到 -5℃，加入 25ml 0.1mol/L 的甲醇-甲醇钠溶液，冷却，振荡 5min。在溶液为 -5℃ 时，剧烈搅拌，依次加入 100ml 冰水，5ml 10% 的 H₂SO₄ 和 2g 溶于 20ml 10% 的 H₂SO₄ 的 KI，然后用 0.10mol/L 的标准 Na₂S₂O₃ 滴定析出的碘。



19. H₂O₂

市售 H₂O₂ 的浓度一般为 28% 和 70%。也有高浓度的 H₂O₂，如浓度为 86%。浓 H₂O₂ 与有机物或过渡金属接触会发生爆炸，因此必须小心。

只要采用一定的安全防范，即使是高浓度的 H₂O₂(大于 50%)，也可以进行处理。首先，最好戴上防护镜和橡胶或塑料手套，因为高浓度的溶液会使纺织品燃烧，而且必须穿上橡胶或塑料围裙。所有涉及到该溶液的操作均应在通风橱中进行，并且反应装置应安装在装有水的塑料盘中，以防止 H₂O₂ 溢出。

吸入高浓度的 H₂O₂ 的蒸气会使鼻子和喉咙疼痛，眼睛接触后会使角膜溃烂。皮肤上溅到 H₂O₂ 溶液，应立即用自来水冲洗。操作前应准备好水，用于冲洗溅出和泄露的 H₂O₂。

可以根据含氧量粗略测得 H₂O₂ 溶液的浓度，在标准状况下 1ml 30% 的 H₂O₂ 溶液加热完全分解会得到 100ml O₂。H₂O₂ 水溶液用酸性 KI 处理释放出碘，再用标准 Na₂S₂O₃ 滴定，这种方法也可测得 H₂O₂ 水溶液的浓度。

20. 光气(碳酰氯)

有市售装在钢瓶中的光气或装在安瓿中的光气甲苯溶液(12.5%)，由于光气毒性强，所有操作都应在通风橱中进行，多余光气必须用 20% 的 NaOH 溶液吸收完。一般不在实验室中制备光气，但少量的光气可通过下面的步骤制备：实验装置如图 1 所示，一个圆底烧瓶上装一小的回流冷凝管，回流冷凝管上端安一 T 形接头，再安一滴液漏斗，T 形接头与一系列的洗气瓶相连，A 和 C 作为安全瓶，B 中所装的甲苯吸收光气。D 中所装的 20%NaOH 水溶液吸收 HCl 和微量的光气。圆底烧瓶中装有浓 H₂SO₄，再加入浓 H₂SO₄ 质量 2% 的硅藻土(经过灼烧干燥)。将 CCl₄ 置于滴液漏斗中，用油浴将浓 H₂SO₄ 加热到 120~130℃，慢慢滴加 CCl₄，所产生的光气由甲苯(B)吸收，HCl 留在 D 中。



21. K

在处理 K 时必须非常小心，要在装有石油醚的研钵中切金属 K，不要用易碎的烧杯或培养皿。切开外面的氧化层，然后用镊子将碎屑放入另一装有石油醚的研钵中。用镊子将刚切的 K 夹到滤纸上，快速吸干，然后加到已知质量的装

有石油醚的烧杯中，称量。将称量后的 K 加到反应物中。K 碎屑不应久置，应立即分解掉，可将装有 K 碎屑的研钵转移到通风橱内，用移液管分批加入少量叔丁醇(不能用甲醇或乙醇)，控制滴加速度使反应不是很剧烈。准备一个隔热挡板，如果溶液着火，可用挡板盖住熄灭。粘在刀上和研钵中的 K 屑也要在通风橱中用叔丁醇小心处理。

22. 甲醛

商品福尔马林是含 37~40% 甲醛的水溶液(每 ml 含甲醛 0.37~0.40 g)，加入 12% 的甲醇作稳定剂。当需要干燥的气态甲醛时，可通过 180~200℃ 多聚甲醛的解聚得到。

23. 金属氢化物

金属氢化物应用广泛，处理简单，常被选作很多有机官能团的还原剂。下面几种金属氢化物的氘代物可以通过商业途径得到，它们能在有机化合物的已知位置引入一个氘原子，因而这类化合物在推测反应途径和反应机理上是非常有用的。

LiAlH_4 是一种很强的还原剂，能迅速还原许多官能团。一个典型的例子就是把酯还原成醇。这种试剂通常以粉末形式密封在塑料袋里，置于金属筒中。也可以以溶液形式溶于乙醚、二甲醚、四氢呋喃或者甲苯中。 LiAlH_4 与水剧烈反应，放出 H_2 ，也必须避免与痕量的水蒸气接触，因为随即产生的热量能引燃 LiAlH_4 。因此在处理该试剂时要特别小心。剩余的粉末试剂要安全销毁，方法是在安全隔板后放一容器，内置石油醚(b.p.60~80℃)。将 LiAlH_4 粉末悬浮其中，小心搅拌滴加乙酸乙酯直到明显的反应停止，然后将混合物静置过夜，用乙醇，再用水重复上述步骤。最后水层倒入下水道，有机层回收。

LiAlH_4 的还原通常在醚的溶剂中进行，如严格干燥过的乙醚或四氢呋喃，它在这两种溶剂中的溶解度分别是 25~30g/kg 和 13g/kg。这些溶液中常含有大量的不溶物，可能是操作过程中氢化物与水气反应生成的杂质所致，但这些成分不到 1%，不会影响下一步的还原反应。

NaBH_4 相对于 LiAlH_4 来说是一种温和的还原剂。在羰基化合物中，它一般只还原醛类和酮类，而且 NaBH_4 比 LiAlH_4 的选择性要好，可以买到固体的 NaBH_4 或者溶于乙二醇二甲醚、丙三醇三甲醚中的溶液。与 LiAlH_4 不同， NaBH_4 不溶于乙醚(但可溶于二氧六环)，作还原剂时，一般溶于水或乙醇溶液中。

24. H_3PO_4

市售 H_3PO_4 的含量为 85%， $\rho=1.75\text{g/cm}^3$ ；每 ml 含 H_3PO_4 1.57g，相当于 65% P_2O_5 。同样也可以买到 100% 的 H_3PO_4 (无水 H_3PO_4 ，相当于 72% P_2O_5)，将 90% 的 H_3PO_4 与 P_2O_5 按质量比 4:1 混合也可制备 100% 的 H_3PO_4 。

多聚磷酸(近似分子式 $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)含 82~84% 的 H_3PO_4 ，为粘稠液体，取用时可用蒸气浴加热形成流动的液体。也可将 P_2O_5 溶于 88~90% 的 H_3PO_4 (质量比为 1.8:1)来制备，相当于含 87% 的 P_2O_5 。

25. H_2S

H_2S 有毒，应在通风良好的通风橱中进行反应和制备，一般采用 FeS 与稀 $\text{HCl}(1:3)$ 在启普发生器中制备，用水洗除去少量酸气，因市售 FeS 含有少量单质

Fe, 所以制得的 H_2S 含有少量 H_2 。也有高纯度的钢瓶气, 纯度一般为 99.6%。

26. 硫酸二烷基酯

硫酸二甲酯为液体, 沸点 188.5°C , 几乎没有气味。气态和液态的硫酸二甲酯均有剧毒, 应在通风橱中使用, 并戴上胶皮手套。吸入气态的硫酸二甲酯会导致头晕, 甚至中毒, 液态的硫酸二甲酯会渗透皮肤导致中毒。如果不小心的将液态硫酸二甲酯洒在手上, 应立即用浓氨水冲洗, 将它在未渗透皮肤之前分解, 然后用浸有氨水的棉团轻轻擦拭。

硫酸二乙酯的毒性比硫酸二甲酯的弱, 但在使用和处理时同样要采取相应的预防措施, 所有的操作都应戴上胶皮手套在通风橱中进行。如果硫酸二乙酯为黑色, 应该放在分液漏斗中用冰水洗涤, 再用 NaHCO_3 洗涤, 直到不显酸性, 最后用 CaO 干燥, 分馏, 收集 $93^\circ\text{C}/1.7\text{kPa}$ 的馏分。

27. Cl_2

Cl_2 是具有剧毒的刺激性气体, 制备和使用必须在通风良好的通风橱中进行操作。对于使用大量的 Cl_2 , 可用市售的钢瓶 Cl_2 。气体可通过两个装有浓 H_2SO_4 的洗气瓶进行干燥, 然后通过一个装有玻璃棉的洗气瓶以除去酸雾。少量的 Cl_2 可由浓 HCl 和 KMnO_4 反应制得。根据所需 Cl_2 的质量计算出 KMnO_4 的量(1g Cl_2 约需 0.9g KMnO_4), 加入圆底烧瓶。将稍过量的浓 HCl 置于恒压滴液漏斗中(1g KMnO_4 需 6.2ml 浓 HCl)然后将恒压漏斗塞上, 活塞用橡皮筋套上。将 Cl_2 通过一装有水的洗气瓶以除去 HCl , 然后通过另一装有浓 H_2SO_4 的洗气瓶进行干燥, 最好在反应器和干燥装置之间装一安全瓶。 HCl 应慢慢地滴加到 KMnO_4 晶体上, 并不断振荡烧瓶。当酸加入一半时, 气体的挥发速度逐渐降低, 此时应稍微加热烧瓶, 酸加完后将混合物加热到微沸, 将 Cl_2 全部挥发出来。

28. 氯仿

氯仿的沸点 61.2°C , 密度 $\rho=1.4916\text{g}/\text{cm}^3$, 不溶于水, 在日光下易分解为 Cl_2 、 HCl 、 CO_2 和光气(剧毒), 故应保存在棕色瓶中, 市场上供应的氯仿多加有 1% 的乙醇以消除光气, 氯仿中的乙醇的检验可用碘仿反应, 游离 HCl 的检验可用 AgNO_3 的醇溶液。

氯仿的纯化: 先用浓 H_2SO_4 除去乙醇, 再用无水 CaCl_2 干燥, 最后进行蒸馏。氯仿遇 Na 会发生爆炸, 不可用 Na 干燥。

29. 氯磺酸(ClSO_3H)

处理氯磺酸时必须非常小心, 它对皮肤和衣服的腐蚀性很强, 与水发生剧烈反应。如果试剂不纯, 可以在全玻璃的装置中进行蒸馏, 收集沸点在 $148\sim 150^\circ\text{C}/100\text{kPa}$ 的馏分, 应对馏分采取防潮措施。

30. SnCl_2

无水 SnCl_2 易溶于丙酮和 1-戊醇, 溶于无水甲醇和无水乙醇; 不溶于苯, 甲苯, 二甲苯和氯仿。只要有微量的水就立即水解, 形成一种乳状沉淀。

用油浴在 $195\sim 200^\circ\text{C}$ 对结晶 $\text{SnCl}_2(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 加热 1h, 熔融物冷却后变为粉末状, 可保存在干燥器或塞紧的瓶中, 所得产物在许多实验中都可满足要求。

用下面的步骤可得到更好的无水 SnCl_2 : 在 400ml 的烧杯中加入 102g(89.5ml,

1mol)新蒸的乙酸酐, 123g 分析纯的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5mol), 结晶立即脱水, 放热, 乙酐沸腾。1h 后, 用布氏漏斗或磨砂玻璃漏斗过滤无水 SnCl_2 , 用两份 30ml 的无水醚洗涤除去乙酐, 然后在干燥器中干燥过夜。可保存在干燥器中或塞紧的瓶中。

31. CuCl

将 35g(0.14mol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 9.2g(0.175mol) NaCl 溶于 125ml 水中, 温热溶解。5min 内加入 8.4g(0.044mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶于 90ml 水的溶液, 不断振荡, 冷却到室温(必要时可以用冰浴), 将上层液体和白色的 CuCl 分开, 用溶有少量 SO_2 的水洗涤沉淀两次(SO_2 用来防止产物氧化)。将潮湿的 CuCl 溶于 60ml 浓 HCl 中, 该溶液在制备好后必须在 24h 内使用, 因为它很容易氧化。如果不马上用, 可将溶液保存在盖紧的瓶中。如果要用干燥的 CuCl , 可用含 SO_2 的水洗涤潮湿的 CuCl 固体, 然后用布氏漏斗过滤, 用少量的冰醋酸洗数次, 然后在烘箱中于 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 烘干, 直到不再有冰醋酸的气味。得到纯白色的 CuCl 保存在塞紧的瓶中, 产率几乎是定量的。

32. HCl

制备方法 1: 由浓 H_2SO_4 和熔融后的 NH_4Cl 制备。在启普发生器中由浓 H_2SO_4 和熔融后的块状 NH_4Cl 反应来制备 HCl 。气体通过装有浓 H_2SO_4 的洗气瓶进行干燥, 干燥瓶应接一个安全瓶以防止倒吸。

制备方法 2: 由浓 H_2SO_4 和浓 HCl 制备。装置如图 3, 上面漏斗的容积为 100ml, 并且出口插有一根足够长的玻璃管。下面的滴液漏斗容积为 500ml。洗气瓶 A 装有浓 H_2SO_4 , 另一个洗气瓶做为安全瓶, 所有装置必须安装在稳定的铁架台上。

在下面的漏斗中装入约 150ml 浓 H_2SO_4 , 上面的分液漏斗中装有 100ml 浓 HCl , 漏斗的长颈要接近下面漏斗的底部。将小漏斗向上提, 直到玻璃管处于 H_2SO_4 液面上, 小心地在玻璃管中注入浓 HCl , 然后将漏斗插入接头, 此时 HCl 的挥发速度决定于浓 HCl 的滴加速度, 反应完可将稀 H_2SO_4 放出, 再重安置。 HCl 的产量为 $31\sim 33\text{g}/100\text{ml}$ 浓 HCl 。下面的漏斗也可以用烧瓶代替, 辅以电磁搅拌效果会更好。

33. Na

处理 Na 时必须非常小心, 在任何条件下都不能与水接触, Na 应存放在煤油或石蜡中。不能用手接触 Na , 不用的 Na 块应放在装有煤油或石蜡的容器中, 不能扔在水槽或垃圾桶中。如果要将小 Na 块处理掉, 可将小 Na 块分批投入到大量的工业酒精中。 Na 表面总是覆盖有一层非金属层, 在使用前要在惰性溶剂(如乙醚, 二甲苯)中用小刀将它刮掉, 但这样相当浪费; 也可将 Na 块浸没于装有二甲苯的大口锥形瓶中, 小心加热, 轻轻搅拌, 直到 Na 熔化并与表面的氧化层分开时, 将锥形瓶从电热板上取下, 冷却。熔融 Na 固化为小球状, 然后用小铲取出, 浸没于新制备的惰性溶剂中。用二甲苯洗涤后的残渣层。可浸没于工业酒精中安全分解。

Na 砂的制备是在装有回流冷凝管(装有碱石灰干燥管)、密封搅拌和滴液漏斗的 1L 三颈瓶中, 加入 23g 干净的 Na 和 150~200ml 干燥的二甲苯, 加热至微微回流, 开始搅拌, 直到 Na 成为粒状, 将烧瓶冷却到室温, 停止搅拌, 倾析出二

甲苯，用 2 份 100ml 的干燥乙醚洗涤 Na 砂以除去残留的二甲苯，用这种方法可得到大量的 Na 砂。

34. H₂

实验室常用市售钢瓶 H₂，高纯氢含量可达 99.99%。也可由活泼金属与稀酸反应制备。普通的 H₂ 含有少量的氮、氧、水和烃类，欲除去 H₂ 中的 O₂，可用 Fieser's 溶液除氧(参看本节 8. N₂)，然后通入装有浓 H₂SO₄ 的洗瓶，并在洗瓶中加入少量的硫化银，硫化银可以除去 Fieser's 溶液分解出的 H₂S。

35. 氢碘酸

氢碘酸是含水的恒沸物，含 55~57% 的碘化氢，沸点 122.5~126.5℃，相对密度 $\rho=1.07\text{g/cm}^3$ (含 HI 0.936~0.99g/ml)，还有浓度为 45% 和 67% 的氢碘酸。67% 的氢碘酸加入 0.03% 的 H₃PO₂ 会更稳定。如果将瓶口打开放置几天，氢碘酸溶液会变质，应密封保存并在密封之前充入 N₂。

氢碘酸制备方法如下：在通风橱中向 1.5L 的三口瓶中加入 480g 碘和 600ml 水，中间的瓶口装上机械搅拌，另一瓶口安导入管，将 H₂S 气体导入到液体表面下。导出管与一倒置的漏斗相连，漏斗伸入 5% 的 NaOH 溶液表面。剧烈搅拌反应物，根据 H₂S 的吸收速度尽快地通入 H₂S 气体。H₂S 气体可以用启普发生器发生，几时后，溶液变为黄色(有时几乎没有颜色)，大部分生成的硫凝结为一硬块，用磨砂玻璃漏斗或塞有玻璃棉的漏斗过滤，烧瓶中剩下的硫块，可在通风橱中向烧瓶中加入浓 HNO₃，再加热到沸腾除去。将滤液煮沸，直到用醋酸铅试纸检验无 H₂S 气体。如果需要可再过滤一次，然后用 500ml 的烧瓶蒸馏氢碘酸，收集 125.5~126.5℃/100kPa 馏分，可得到浓度为 57% 恒沸氢碘酸 785g，产率 90%。



36. 氢溴酸

氢溴酸是一种含水的恒沸物(恒沸点的氢溴酸)，常用 47~48% 的氢溴酸(每 ml 含 0.695~0.715g HBr)b.p.126℃， $\rho=1.46\sim 1.49\text{g/cm}^3$ ，市场也有含 60% HBr(含 HBr 1.007g/ml)的氢溴酸。

37. 氢氟酸

常用 40% 或 48% 的溶液。使用氢氟酸时最好戴上防酸胶皮手套并戴上安全眼镜。氢氟酸和皮肤接触会产生非常疼痛的烧伤，如果不小心溅到皮肤上，应立即用自来水冲洗，直到变为自然肤色，并涂上少量甘油。

38. 石油醚

石油醚是石油分馏出来的多种烃类的混合物，实验室使用的石油醚依据沸点的高低常分为 30~60℃、60~90℃、90~120℃ 等几个馏分，其密度(单位 g/cm^3) 分别为 0.59~0.62、0.52~0.66、0.66~0.72。易燃，不溶于水。主要杂质为不饱和烃类，除去的方法是：取 100g 石油醚用 5~20g 浓 H₂SO₄ 振摇，放置 1h 后分出，再用水洗，用无水 CaCl₂ 干燥，蒸馏。

39. 水合肼

肼是一种致癌物，在使用时要采用相应的预防措施。常用含 60% 肼的水溶液。

如果需要更高浓度的胂，可用下面的方法浓缩：将 150g(144ml)60%胂的水溶液和 230ml 二甲苯置于 500ml 的圆底烧瓶中，N₂ 保护下进行分馏，所有的二甲苯全部蒸出，同时带出 85ml 水，对剩余物进行蒸馏，得到约 50g 90~95%胂的水溶液。

无水胂可用 100%的水合胂(95%的水合胂与 20%质量的 KOH 混合，放置过夜，再过滤出沉淀)与相同质量的 NaOH 颗粒一起加热回流 2h，然后在缓慢的 N₂ 流中蒸馏，收集 114~116℃的馏分。在空气中蒸馏胂会发生爆炸。

40. CCl₄

沸点 76.8℃，密度 $\rho=1.595\text{g/cm}^3$ ，折光率 $n=1.4603$ 。CCl₄ 不溶于水，但溶于有机溶剂。不易燃，能溶解油脂类物质，吸入或皮肤接触都可导致中毒。纯化时，可将 100ml CCl₄ 加入 6g NaOH 溶于 6ml 水和 10ml 乙醇的溶液中，在 50~60℃ 振荡 30min，然后水洗，再重复操作一次(KOH 的量减半)。CCl₄ 中残余的乙醇可以用 CaCl₂ 除掉。最后用 CaCl₂ 干燥，过滤，蒸馏收集 76.7℃的馏分。CCl₄ 不能用 Na 干燥，否则会有爆炸危险。

41. 四氢呋喃

沸点 67℃，密度 $\rho=0.8892\text{g/cm}^3$ ，折光率 $n=1.4050$ 。四氢呋喃能与水互溶，常含有少量水分及过氧化物。要制备无水四氢呋喃，可用 LiAlH₄ 在隔绝潮气下回流(通常 1000ml 约需 2~4g LiAlH₄)，除去其中的水和过氧化物，然后蒸馏，收集 66℃的馏分，由于久置的四氢呋喃易产生过氧化物，蒸馏时注意不要蒸干，以免发生爆炸。精制后的四氢呋喃加入 Na 丝并用 N₂ 保护。如长期放置，应加 0.025%的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚作抗氧化剂。

处理四氢呋喃时，应先取少量进行实验。在确定其中只有少量水和过氧化物(作用不会过于激烈)时，方可进行纯化。四氢呋喃中的过氧化物可用酸化的 KI 溶液来检验。如过氧化物较多，需先除去过氧化物再进行纯化。

42. 碳酸二乙酯

可以通过以下步骤对商品的碳酸二乙酯提纯：100ml 的碳酸二乙酯依次用 20ml 10% Na₂CO₃ 溶液、20ml 饱和 CaCl₂ 溶液、25ml 水洗涤，将其放在无水 CaCl₂ 中 1h，并不时的振荡几下，然后过滤到装有 5g 无水 CaCl₂ 的长颈烧瓶中，再放置 1h，蒸馏收集 125~126℃的馏分。长时间放置的碳酸二乙酯可以和无水 CaCl₂ 会相互作用，应避免它们的长时接触。也可用无水 CaSO₄ 进行干燥。

43. Cu 粉

在磁力搅拌下，取 100g 经过重结晶后的 CuSO₄ · 5H₂O 和 350ml 的热水于 1L 烧杯中，溶解后冷却到室温，将搅拌减缓，缓慢的加入 35g 纯 Zn 粉(如果需要可以多加)，直到溶液褪色，Cu 沉淀用水洗涤。向沉淀中加入 5%的稀 HCl，以除去剩余的 Zn。继续搅拌直到不再产生 H₂，将 Cu 粉过滤出来，用水洗涤，然后存放在有塞的瓶中，置于潮湿的环境中。

44. 无水 AlCl₃

AlCl₃ 一般为粉状，有时也有块状，容易和潮湿的空气反应而变质。在使用前要认真检验是否变质。在一些反应中需要用高质量的无水 AlCl₃，可用如下步

骤制备制备：先将块状的 AlCl_3 研碎装入大小合适的圆底烧瓶中，安装蒸馏头，蒸馏头直接与接收瓶相连，接收瓶用两颈圆底烧瓶，接收瓶的另一个出口通过干燥塔和水泵相连。干燥塔中装有颗粒状的 CaCl_2 ，用煤气灯火焰小心加热蒸馏瓶，减压， AlCl_3 便升华出来，收集在接收瓶中。

45. HNO_3

市售的 HNO_3 ， $\rho=1.41\text{g/cm}^3$ ，含 70%的 HNO_3 (每 ml 溶液含 0.989g HNO_3)。发烟 HNO_3 浓度更大， $\rho=1.5\text{g/cm}^3$ ，约含 95%的 HNO_3 (每 ml 含 1.419 克 HNO_3)，由于氮氧化物的存在，发烟 HNO_3 显黄色，可通过加入少量尿素加热的方法除去。发烟 HNO_3 可通过蒸馏浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 的混合物得到。

46. 溴

溴具有强烈的腐蚀性，通常要在通风橱中非常小心的操作，液态溴会对皮肤产生严重的烧伤，最好戴上胶皮手套；气态溴的刺激性特别强，注意不要吸入溴的蒸气。溴烧伤应立即用大量的甘油处理。纯溴的沸点为 $59^\circ\text{C}/100\text{kPa}$ ，但一般不用蒸馏法提纯。商品溴可通过和同体积的 H_2SO_4 一起振荡，然后分离掉酸来进行干燥。

47. N-溴代丁二酰亚胺(NBS)

这是一种常用的溴代试剂。N-溴代丁二酰亚胺可由丁二酰亚胺来制备：将丁二酰亚胺溶于稍过量的冷的 NaOH 溶液中(大约为 3mol/L)，剧烈搅拌下快速加入溶于同体积 CCl_4 的 1mol 溴(小心)，溶液析出白色晶体，过滤收集，用冷水洗涤，可用十倍量的热水或冰醋酸进行重结晶。

48. 溴化氢

由溴和四氢化萘反应可以制备溴化氢。加入的溴只有一半转化为溴化氢，按溴的质量算，溴化氢的产率为 45%。四氢萘必须干燥，可用无水 MgSO_4 或无水 CaSO_4 干燥，过滤，减压蒸馏后使用。将四氢化萘装在一细颈的圆底烧瓶中，圆底烧瓶安一 T 形接头和恒压滴液漏斗。将溴从滴液漏斗中滴入烧瓶，轻轻搅拌溶液，确保溴化氢稳定生成。被气体带出的溴可通过装有四氢化萘的吸收塔进行吸收，在干燥器和反应装置之间装置一安全瓶，防止倒吸。

49. CuBr

将 $45\text{g}(0.18\text{mol})\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $19\text{g}(0.19\text{mol})\text{NaBr}$ 溶于 150ml 水中，在不断的搅拌下加入溶于 120ml 水的 11.8g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，加入时间不超过 5min (或在 60°C 的溶液中通入 SO_2 气体反应 2h)。如果溶液的蓝色没有褪去，可以补加少量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。溶液冷却后慢慢倒去上层清液，用溶有少量 SO_2 的水溶液洗涤沉淀，以防止沉淀被氧化。制备 CuBr 的溶液可将湿的 CuBr 固体溶于 30ml 饱和氢溴酸(48%)来制备。如果需要固体 CuBr 可用布氏漏斗过滤，用溶有 SO_2 的水洗涤，然后用溶有少量 SO_2 的乙醇和醚洗涤，压紧除去残液后，用装有 H_2SO_4 和 KOH 的真空干燥器干燥。

另一种制备 CuBr 的方法是在回流装置中加入 $63\text{g}(0.25\text{mol})$ 无水 CuSO_4 、 $20\text{g}(0.314\text{mol})$ 铜粉、 $114\text{g}(1.109\text{mol})\text{NaBr}$ ，以及 $30\text{g}(16.3\text{mol})$ 浓 H_2SO_4 和 1L 水，加热回流 $3\sim 4\text{h}$ 。若加热后溶液的颜色不变成金黄色，追加几克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，使反应物

完全还原。

50. HCl(氢氯酸)

常用的 HCl 含量在 32%~36%之间($\rho=1.371\sim 1.424\text{g/cm}^3$), 为常用化学试剂。

51. 乙醇

无水乙醇的沸点为 78.5°C , 折光率 $n=1.3611$, 密度 $\rho=0.7893\text{g/cm}^3$, 可用本书实验部分的方法制备, 检验乙醇中是否含有水分。常用的方法有下列两种:

(1) 取一支干净试管, 加入制得的无水乙醇 2ml, 随即加入少量的无水 CuSO_4 粉末, 如果乙醇中含有水分, 则无水 CuSO_4 变为蓝色;

(2) 取一只干净的试管, 加入制得的无水乙醇 2ml, 随即加入几粒干燥的 KMnO_4 , 若乙醇中含有水分, 则溶液显紫红色。

52. 乙醇钠

乙醇钠是易燃、易潮解的固体。许多反应要求用乙醇钠的乙醇溶液, 该溶液可用 Na 与乙醇反应制备。

53. 乙醚

乙醚的沸点 34.51°C , 密度 $\rho=0.7315\text{g/cm}^3$, 是常用的有机溶剂。久置的乙醚容易产生过氧化物, 蒸馏乙醚和制备无水乙醚时, 首先必须检验有无过氧化物的存在, 不然, 容易发生危险。可取少量乙醚和等体积的 2% KI 溶液, 加入数滴稀 HCl, 振摇, 如能使淀粉溶液呈蓝色或紫色, 说明有过氧化物存在。除去乙醚中过氧化物: 把乙醚置于分液漏斗中, 加入相当于乙醚体积五分之一的新的 FeSO_4 溶液, 用力振荡后, 分去水层即可(FeSO_4 溶液的制备: 取 100ml 水, 慢慢加入 6ml 浓 H_2SO_4 , 再加入 60g FeSO_4 溶解即可)。有些反应需要无水乙醚或绝对乙醚, 可先用 CaCl_2 干燥, 再用 Na 干燥来制备。

54. CH_3COONa

市售的 CH_3COONa 可以满足一般用途, 如有必要, 可将它熔化, 保持熔融状态数分钟, 以除去在保存时吸收的水分。

由含结晶水的 CH_3COONa 制备无水 CH_3COONa 的操作: 将结晶 CH_3COONa 置于大的瓷蒸发皿中, 用小火加热得到无水 CH_3COONa 。盐很快液化, 挥发出蒸气, 当结晶水几乎挥发完后 CH_3COONa 固化。为了除去剩余的水分, 继续用小火加热固体, 同时不断的移动火焰直到固体完全熔化。小心避免将固体加热过度, 如果有可燃性气体放出和物质炭化, 说明加热过度。将熔融盐固化, 趁热用刀或小铲移出蒸发皿, 立即研为粉末, 保存在塞紧的瓶中。

55. CO

使用的 CO 一般是钢瓶气。CO 有毒, 实验室在制备和使用时必须在通风良好的通风橱中操作。

实验室一般由 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 的浓 H_2SO_4 与浓甲酸($\rho=1.290\text{g/cm}^3$)的反应来制备 CO。在 500ml 的圆底烧瓶上装有带支管的接头和塞好的恒压分液漏斗, 气体由接头支管引出, 通过两个装有浓 H_2SO_4 的洗气瓶进行干燥后经安全瓶通入反应器。圆底烧瓶中装有 125g 浓 H_2SO_4 , 从滴液漏斗中慢慢加入 85ml 甲酸, 加入少量的液体

石蜡可以控制气泡的产生。放出的 CO 中含有少量的 CO₂ 和 SO₂，可将混合气通过装有 KOH 颗粒的吸收塔除去。

56. 有机过酸

过甲酸: 30%的 H₂O₂ 与过量 80%~90%的甲酸作用可制得过甲酸(涉及到 H₂O₂ 的反应应在防护板后进行)。

CH₃COOOH: 向有 H₂SO₄ 作催化剂的冰醋酸中加入 H₂O₂ 制备 CH₃COOOH, 其中冰醋酸与 H₂O₂ 的物质的量比是 3:1。有市售的含少量 H₂SO₄ 的 CH₃COOOH 的 CH₃COOH 溶液, 用碘量法可确定溶液中 CH₃COOOH 的含量。有时在使用时要求用一定比例的 CH₃COONa 中和 H₂SO₄, 中和后的试剂不能长久放置, 必须立即使用。

CF₃COOOH: H₂O₂ 与三氟乙酸酐反应可制备 CF₃COOOH。将 86% H₂O₂(4.1ml, 0.15mol) 与冷的二氯甲烷(70ml)混合, 然后在 0℃ 向溶液中滴入三氟乙酸酐(25ml, 0.18mol), 0℃ 下搅拌 10min, 用无水 Na₂SO₄ 干燥, 得到的 CF₃COOOH 应立即使用。



过苯甲酸: 易溶于氯仿、乙酸乙酯和醚, 微于冷水和冷的石油醚, 其制备方法如下: 向 500ml 的烧瓶中加入 5.2g(0.225mol)Na, 装上回流冷凝管, 加入 100ml 无水甲醇, 反应非常剧烈, 可用冰盐浴冷却。将生成的甲醇钠溶液冷却到 -5℃, 取下冷凝管, 冷却搅拌下, 加入溶有 50g(0.206mol)重结晶过的过氧化苯甲酰的氯仿溶液 200ml(小心!)。在该过程中溶液的温度不能超过 0℃。在冰盐浴中继续搅拌 5min, 溶液变为乳状。将反应混合物转移到 1L 的分液漏斗中, 用 500ml 含有碎冰的水萃取过苯甲酸钠, 尽量将温度控制在 0℃ 附近进行分离, 分掉氯仿层, 用 100ml 冷的氯仿萃取水层两次, 以除去苯甲酸甲酯。向水溶液中加入 225ml 冰冷冷却的 0.5mol/L H₂SO₄, 然后用三份 100ml 冷的氯仿萃取。干燥氯仿溶液(约 308ml), 将氯仿溶液转移到聚乙烯容器中, 保存在在冰箱中。该溶液约含有 24g(84%)过苯甲酸。

用下面的步骤可确定溶液中过苯甲酸的精确含量: 在 250ml 试剂瓶中, 将 1.5g NaI 溶于 50ml 水, 加入 5ml 冰醋酸和 5ml 氯仿, 加入已知量或体积的过苯甲酸氯仿溶液, 剧烈振荡。用 0.1mol/L 标准 Na₂S₂O₃ 溶液滴定释放出的碘(1ml 0.1mol/L Na₂S₂O₃ → 0.0069g 过苯甲酸)。

邻氯过苯甲酸(m-CPBA)溶液在温和的条件下长时间放置仍很稳定。因此它是有机合成中的常用氧化剂。在 pH=7.5 的磷酸盐缓冲溶液洗涤邻氯过苯甲酸产品(80~85%), 减压下干燥沉淀, 可得 99%的邻氯过苯甲酸, 在使用前可用碘量法测定。