



浙江大学  
ZheJiang University

# 重结晶

# 一、实验目的



浙江大学  
Zhejiang University

- 1、学习重结晶的基本原理。
- 2、掌握重结晶的基本操作。
- 3、学习常压过滤和减压过滤的操作技术。

## 二、基本原理



- 固体有机物在溶剂中的溶解度一般随温度的升高而增大。把固体有机物溶解在热的溶剂中使之饱和，冷却时由于溶解度降低，有机物又重新析出晶体。——利用溶剂对被提纯物质及杂质的溶解度不同，使被提纯物质从过饱和溶液中析出。让杂质全部或大部分留在溶液中，从而达到提纯的目的。



● **主要步骤:**

- 1) 将被纯化的化合物，在已选好的溶剂中配制成沸腾或接近沸腾的饱和溶液；
- ( 2 ) 如溶液含有有色杂质，可加活性炭煮沸脱色，将此饱和溶液趁热过滤，以除去有色杂质及活性炭；
- ( 3 ) 将滤液冷却，使结晶析出；
- ( 4 ) 将结晶从母液中过滤分离出来；
- ( 5 ) 洗涤，干燥；
- ( 6 ) 测定熔点；
- ( 7 ) 回收溶剂，当溶剂蒸出后，残液中析出含有较多杂质的固体，根据情况重复上述操作，直到熔点不再改变。



## ● 注意

杂质含量过多对重结晶极为不利，影响结晶速率，有时甚至妨碍结晶的生成。重结晶一般只适用于杂质含量约在百分之几的固体有机物，所以在结晶之前根据不同情况，分别采用其他方法进行初步提纯，如水蒸气蒸馏，减压蒸馏，萃取等，然后再进行重结晶处理。

## 三、操作方法



- 1. **选择溶剂** 在进行重结晶时，选择合适的溶剂是一个关键问题。有机化合物在溶剂中的溶解性往往与其结构有关，结构相似者相溶，不似者不溶。如极性化合物一般易溶于水、醇、酮和酯等极性溶剂中，而在非极性溶剂如苯、四氯化碳等中要难溶解得多。这种相似相溶虽是经验规律，但对实验工作有一定的指导作用。选择适宜的溶剂应注意下列条件：



- ( 1 ) 不与被提纯化合物起化学反应。
- ( 2 ) 在降低和升高温度下，被提纯化合物的溶解度应有显著差别。冷溶剂对被提纯化合物溶解度越小，回收率越高。
- ( 3 ) 溶剂对可能存在的杂质溶解度较大，可把杂质留在母液中，或对杂质溶解度很小，难溶于热溶剂中，趁热过滤以除去杂质。
- ( 4 ) 能生成较好的结晶。
- ( 5 ) 溶剂沸点不宜太高，容易挥发，易与结晶分离。
- ( 6 ) 价廉易得，无毒或毒性很小。



- 选择溶剂的试验方法:

- ( 1 ) 单一溶剂的选择

取 0.1g 样品置于干净的小试管中，用滴管逐滴滴加某一溶剂，并不断振摇，当加入溶剂的量达 1mL 时，可在水浴上加热，观察溶解情况，若该物质 ( 0.1g ) 在 1mL 冷的或温热的溶剂中很快全部溶解，说明溶解度太大此溶剂不适用。





- 如果该物质不溶于 1mL 沸腾的溶剂中，则可逐步添加溶剂，每次约 0.5mL，加热至沸，若加溶剂量达 4mL，而样品仍然不能全部溶解，说明溶剂对该物质的溶解度太小，必须寻找其他溶剂。
- 若该物质能溶解 1-4mL 沸腾的溶剂中，冷却后观察结晶析出情况，若没有结晶析出，可用玻棒擦刮管壁或者辅以冰盐浴冷却，促使结晶析出。若晶体仍然不能析出，则此溶剂也不适用。
- 若有结晶析出，还要注意结晶析出量的多少，并要测定熔点，以确定结晶的纯度。最后综合几种溶剂的实验数据，确定一种比较适宜的溶剂。



## 常用的重结晶溶剂物理常数

溶剂	沸点 / ℃	冰点 / ℃	相对密度	与水的混 溶性	易燃性
水	100	0	1.00	+	0
甲醇	64.96	<0	0.79	+	+
乙醇 (95%)	78.1	<0	0.80	+	++
冰醋酸	117.9	16.7	1.05	+	+
丙酮	56.2	<0	0.79	+	+++



乙醚	34.51	<0	0.71	-	++++
石油醚	30~60	<0	0.64	-	++++
乙酸乙酯	77.06	<0	0.90	-	++
苯	80.1	5	0.88	-	++++
氯仿	61.7	<0	1.48	-	0
四氯化碳	76.54	<0	1.59	-	0



- ( 2 ) 混合溶剂的选择

- a . **固定配比法**。将良性溶剂与不良溶剂按各种不同的比例相混合，分别象单一溶剂那样试验，直至选到一种最佳的配比。
- b . **随机配比法**。先将样品溶于沸腾的良溶剂中，趁热过滤除去不溶性杂质，然后逐滴滴入热的不良溶剂并摇振之，直到浑浊不再消失为止。再加入少量良溶剂并加热使之溶解变清，放置冷却使结晶析出。如冷却后析出油状物，则需调整比例再进行实验或另换别的混合溶剂。



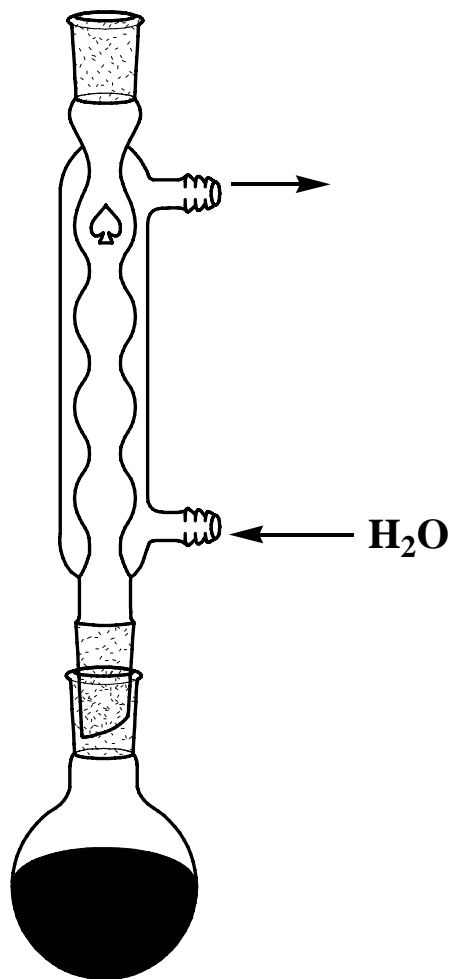
## 2、溶样

当用**有机溶剂**进行重结晶时，使用**回流装置**。将样品置于圆底烧瓶或锥形瓶中，加入比需要量略少的溶剂，投入几粒沸石，开启冷凝水，开始加热并观察样品溶解情况。若未完全溶解可分次补加溶剂，每次加入后均需再加热使溶液沸腾，直至样品全部溶解。此时若溶液澄清透明，无不溶性杂质，即可撤去热源，室温放置，使晶体析出。



有机溶剂进行重结晶

回流装置





- 以**水为溶剂**进行重结晶时，可以用烧杯溶样，在石棉网上加热，其他操作同前，只是需估计并补加因蒸发而损失的水。如果所用溶剂是水与有机溶剂的混合溶剂，则按照有机溶剂处理。



- 在溶样过程中，要注意判断是否有不溶或难溶性杂质存在，以免误加过多溶剂。若难以判断，宁可先进行热过滤，然后将滤渣再以溶剂处理，并将两次滤液分别进行处理。在重结晶中，若要得到比较纯的产品和比较好的收率，必须注意**溶剂的用量**。减少溶解损失，应避免溶剂过量，但溶剂太少，又会给热过滤带来很多麻烦，可能造成更大损失，所以要全面衡量以确定溶剂的适当用量，一般比需要量**多加 20% 左右**的溶剂即可。





### ● 3、脱色

向溶液中加入吸附剂并适当煮沸，使其吸附掉样品中的杂质的过程叫**脱色**。最常使用的脱色剂是**活性炭**。

**活性炭的使用**：活性炭煮沸 5-10min，活性炭可吸附色素及树脂状物质（如待结晶化合物本身有色则活性炭不能脱色）。



● 使用活性炭应注意以下几点:

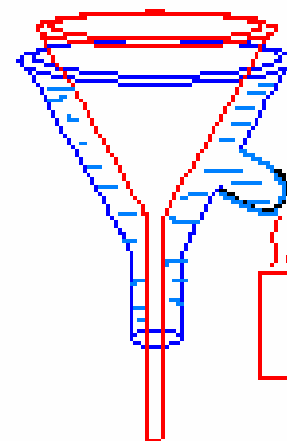
1. 加活性炭以前, 首先将待结晶化合物加热溶解在溶剂中。
2. 待热溶液稍冷后, 加入活性炭, 振摇, 使其均匀分布在溶液中。如在接近沸点的溶液中加入活性炭, 易引起暴沸, 溶液易冲出来。
3. 加入活性炭的量, 视杂质多少而定, 一般为粗品质量的1-5%, 加入量过多, 活性炭将吸附一部分纯产品。。
4. 活性炭在水溶液中进行脱色效果最好, 它也可在其他溶剂中使用, 但在烃类等非极性溶剂中效果较差。

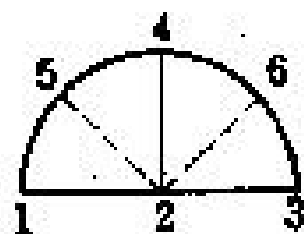


## ● 4、热滤

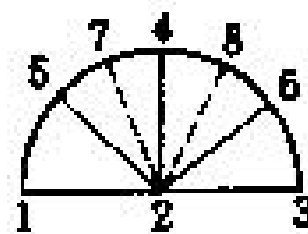
热滤即趁热过滤以除去不溶性杂质、脱色剂及吸附于脱色剂上的其他杂质。热滤的方法有两种，即常压过滤和减压过滤。

1. 常压过滤
2. 减压过滤（吸滤）

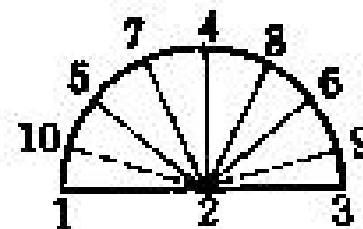




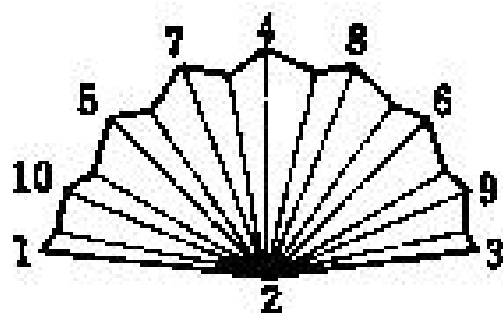
(1)



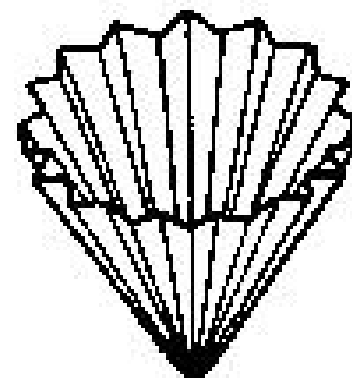
(2)



(3)



(4)



(5)

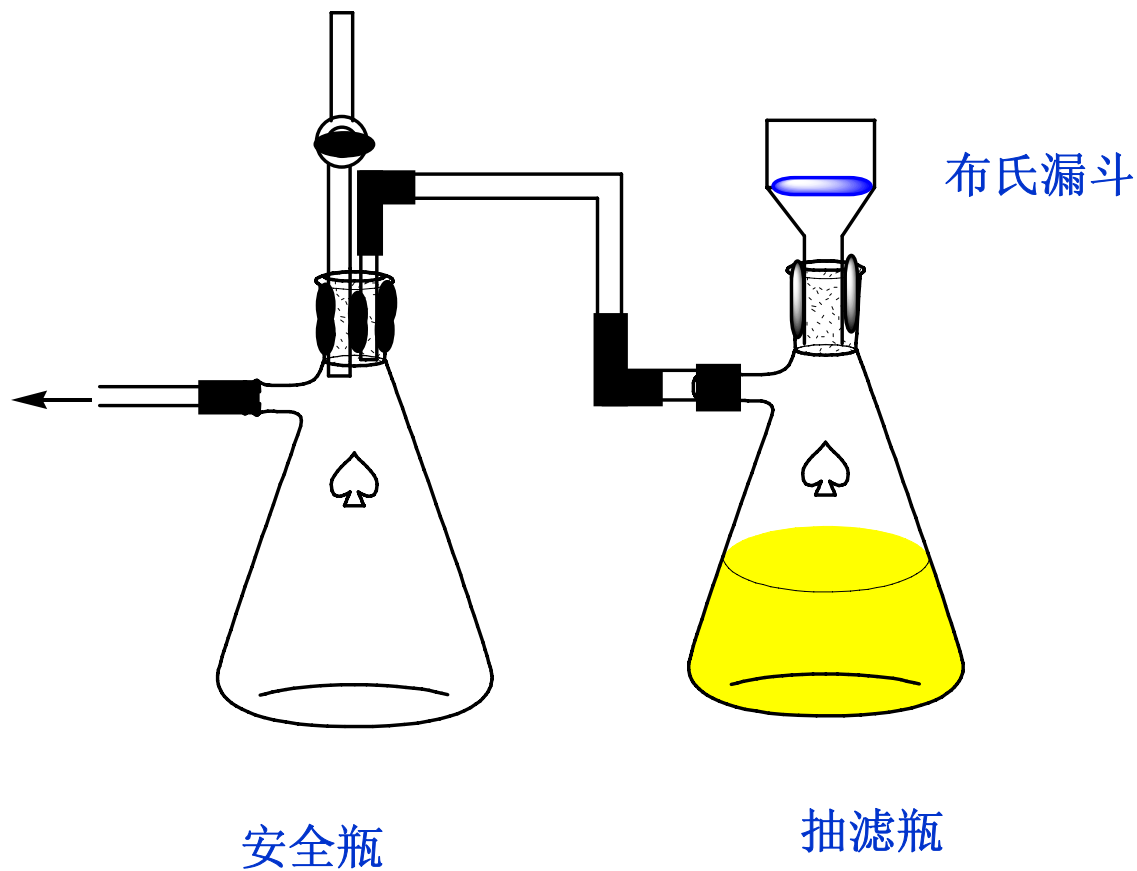
## 折叠滤纸的方法



# 减压过滤（吸滤）装置图：



浙江大学  
Zhejiang University





## ● 5、冷却结晶

将热滤液冷却，溶解度减小，溶质即可部分析出。此步的关键是控制冷却速度，使溶质真正成为晶体析出并长到适当大小，而不是以油状物或沉淀的形式析出。

一般说来，若将热滤液迅速冷却或在冷却下剧烈搅拌，所析出的结晶颗粒很小，小晶体包括杂质少。因表面积较大，吸附在表面上的杂质较多，若将热滤液在室温或保温静置让其慢慢冷却，析出的结果体较大，往往有母液或杂质包在结晶体之间。



## ● 6、滤集晶体

- 析出的结晶体与母液分离，常用布氏漏斗进行抽气过滤。从漏斗上取出晶体时，常与滤纸一起取出，待干燥后，用刮刀轻敲滤纸，注意勿使滤纸纤维附于晶体上，晶体即全部下来。过滤少量的晶体，可用玻璃钉漏斗





## ● 7、晶体的干燥

- 经抽滤洗涤后的晶体，表面上还有少量的溶剂，因此应选用适当方法进行干燥。固体干燥方法很多，可用空气晾干，也可用红外灯烘干。对那些数量较大或易吸潮、易分解的产品，可放在真空恒温干燥箱中干燥。如要干燥少量的标准样品或送分析测试样品，最好用真空干燥枪在适当温度下减压干燥 2-4h。干燥后的样品应立即储存在干燥器中。





浙江大学  
ZheJiang University





浙江大学  
ZheJiang University

# 实验步骤



## ● 乙酰苯胺的重结晶

### 1、用水（单一溶剂）重结晶

在 50mL 锥形瓶中，加 制备的粗乙酰苯胺， 参考其在 80 °C 时在水中的溶解度，加入配成饱和溶液所需水和几粒沸石。在石棉网上加热至沸，并不断用玻璃棒搅动，使固体溶解，再多加该体积 20% 的水。然后移去火源，稍冷，加少许活性炭（粗品质量的 1-5% ），搅拌使混合均匀，继续加热微沸 3-5min 。



- 加热溶解粗乙酰苯胺的同时，准备好热水漏斗，在漏斗里放一张叠好的折叠滤纸，并用少量热水润湿，将上述热溶液尽快地倾入热水漏斗中过滤。过滤过程中要不停地向夹套补充热水以保持溶液的温度便于过滤。所有溶液过滤完毕后，用少量热水洗涤锥形瓶和滤纸。
- 滤毕，用表面皿将盛滤液的锥形瓶盖好，放置冷却结晶。



- 结晶完成后，用布氏漏斗抽滤（滤纸用少量冷水润湿，吸紧），使晶体与母液分离。用玻璃塞挤压晶体，使母液尽量除去。打开安全瓶上的放空旋塞，停止抽气，加少量冷水到漏斗中，用玻璃棒松动晶体，然后重新抽干，这样重复两次，最后把晶体移至表面皿上，摊开放在干燥器中干燥。
- 测定已干燥的乙酰苯胺熔点，并与粗乙酰苯胺比较，称量并计算回收率



## 2、用乙醇 - 水混合溶剂重结晶



浙江大学

ZheJiang University

在 25mL 圆底烧瓶中放置粗乙酰苯胺，分批少量加入 70% 乙醇，投入一、两粒沸石，装上球形冷凝管，开启冷凝水，用水浴加热回流数分钟，观察溶解情况。如不能全溶，移开火源，用滴管自冷凝管口加入 70% 乙醇直至恰能完全溶解，再补加 总体积的 20% 。

- 移开火源，稍冷后拆下冷凝管，加入少量活性炭，装上冷凝管，重新加热回流 3-5min 。



- 在保温漏斗中加满水，然后倒出少许，将漏斗安置在铁圈上。在保温漏斗内放置短颈的玻璃三角漏斗和折叠滤纸。加热至水沸腾。熄灭灯焰，立即用少量热的 70% 乙醇润湿滤纸，趁热将前步制得的沸腾的粗茶溶液注入滤纸内，以 25mL 锥形瓶接收滤出液，并在漏斗上口加盖表玻璃以防溶剂过多挥发。
- 滤完后塞住锥形瓶口，待自然冷却至室温后，再用冷水浴冷却。待结晶完全后用布氏漏斗抽滤，用约 1mL 冷的 70% 乙醇洗涤晶体。将晶体转移到表面皿上，在空气中晾干或放入干燥器中干燥。待充分干燥后称重、计算收率并测定。



## 四、实验关键及注意事项

- 1、溶剂的选择及用量（常多20%）
- 2、活性炭脱色时，不能把其加入到已沸腾的溶液中，“防暴沸，”用量为干燥粗产品质量的1%—5%
- 3、抽滤时防止倒吸





## 五、思考题



浙江大学

ZheJiang University

- 1、活性炭为什么要在固体物质全溶后加入？又为什么不能在溶液沸腾时加入？
- 2、在热过滤时，溶剂挥发对重结晶有何影响？如何减少溶剂挥发？
- 3、抽气过滤收集晶体时，为什么要先打开安全瓶放空旋塞再关闭水泵？



- 4、用有机溶剂重结晶时，在哪些操作上容易着火？应如何防止？
- 5、重结晶时，为什么溶剂不能太多，也不能太少？如何正确控制剂量。
- 6、重结晶提纯固体有机物时，有哪些步骤？简单说明每一步的目的