

# 浙江大学



## 本科实验报告

姓名：吴瑞

学院：竺可桢学院

系：化学系

专业：化学（求是科学班）

学号：3230103102

指导教师：赵华绒

2024 年 10 月 14 日-10 月 28 日

# 浙江大学实验报告

课程名称： 有机化学实验 实验类型： 制备实验

实验项目名称： 三苯甲醇的合成

学生姓名： 吴瑞 专业： 化学（求是科学班）

学号： 3230103102

同组学生姓名： 陈徐乐

指导老师： 赵华绒

实验地点： 周厚复化学实验中心大楼 529

实验日期： 2024 年 10 月 14 日-10 月 28 日

## 一、实验目的和要求

### （一）实验目的

- (1)学习无水乙醚的制备方法。
- (2)了解格氏试剂的制备方法、操作及反应。
- (3)掌握水蒸气蒸馏的原理及操作。
- (4)掌握混合溶剂重结晶的原理及操作。
- (5)学习用薄层色谱法分析(粗)产品纯度。

### （二）实验要求

- (1)实验须佩戴防护眼镜和合适的手套，实验操作在通风橱中进行。
- (2)溴苯、二苯酮有刺激性;乙醚易燃，有麻醉作用;苯甲酸甲酯微毒;使用时避免与皮肤和眼睛接触。
- (3)碎玻璃须丢弃在废玻璃箱，不可随意丢弃。
- (4)实验过程中须穿着白大褂和长裤，佩戴护目镜和手套。

(5)实验仪器的安装一般都是按照从下到上、从左到右的顺序(或从中间到两侧)。拆除仪器时,一般与安装仪器相反的顺序进行拆卸。仪器安装后一定要保证周正、牢靠。从正面和侧面看,要保证仪器的垂直和水平,用手轻轻晃动仪器,仪器整体不能出现晃动。

(6)使用格式试剂作为反应试剂,所有的反应仪器及试剂须充分干燥,保证无水。

(7)溴苯溶液不宜滴入太快,否则反应剧烈,并会增加副产物联苯的生成。

(8)牢记药品毒性及急救措施:

**溴苯**具有刺激性。若与皮肤接触,用肥皂水和清水彻底冲洗皮肤;若与眼睛接触,提起眼睑,用流动清水或生理盐水冲洗,并就医。**乙醚**极易挥发,其液体或高浓度蒸气对眼睛有刺激性,若与皮肤接触,用大量流动清水冲洗。**二苯酮**有刺激性,应避免与皮肤和眼睛接触。**苯甲酸甲酯**具有刺激性,若与眼睛接触,提起眼睑,用流动清水或生理盐水冲洗。

## 二、实验内容和原理

### (一) 实验内容

制备苯基溴化镁( $\text{PhMgBr}$ )格式试剂,与苯甲酸甲酯( $\text{PhCOOMe}$ )合成三苯甲醇,进行水蒸气蒸馏、重结晶提纯、薄层色谱分析和柱色谱分离。

### (二) 实验原理

#### 1.实验背景:

#### 格式试剂介绍:

卤代物在无水乙醚或四氢呋喃中和金属镁作用生成烷基卤化镁  $\text{R-MgX}$ ,这种有机镁化合物被称作格氏试剂(Grignard Reagent)。格氏试剂作为亲核试剂可以与醛、酮、羧酸等化合物发生加成反应,这类反应被称作格氏反应(Grignard Reaction)。格氏试剂是1901年由法国化学家格林尼亚(Victor Grignard)发现的,他因此而获得1912年诺贝尔化学奖。

#### 格氏试剂生成的活性顺序:

当卤素相同时,烯丙基卤代烃>叔卤代烷>仲卤代烷>伯卤代烷>卤代芳烃( $\text{R}\cdot$ 自由基越稳定则越易形成,反应越容易进行)。当烷基相同时  $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl}$ 。由于碘代烷最贵,而氯代烷的反应性最差,所以,实验室中常采用反应性居中的溴代烷来合成格氏试剂。格氏试剂非常活泼,可以和空气中的氧、水、二氧化碳发生反应。因此,在制备时,除保持试剂的干燥外,还应隔绝空气。制得的格氏试剂不需分离即可直接用于有机合成。

2. 本实验涉及的反应与机理 (chemdraw 作图) :

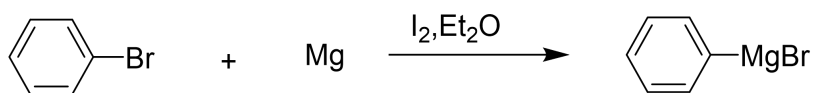


图 1 生成格式试剂的反应方程式

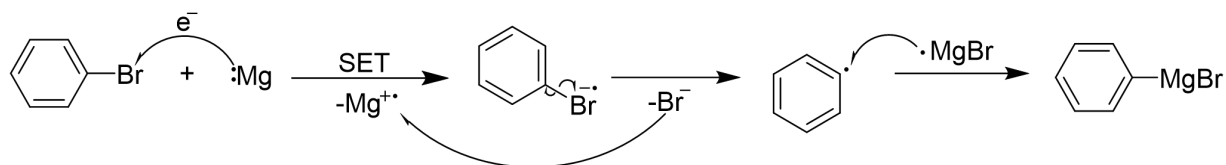


图 2 生成格式试剂的反应机理

(参考文献: Valiulin R. Organic Chemistry: 100 Must-Know Mechanisms[M]. 1. De Gruyter, 2020.)

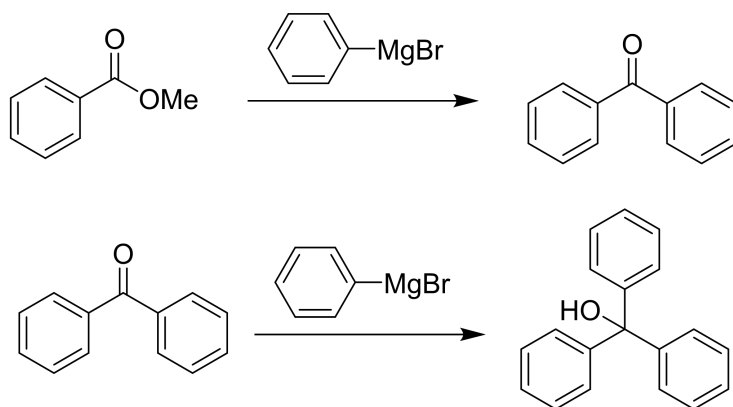


图 3 苯甲酸甲酯与苯基溴化镁反应生成三苯甲醇反应

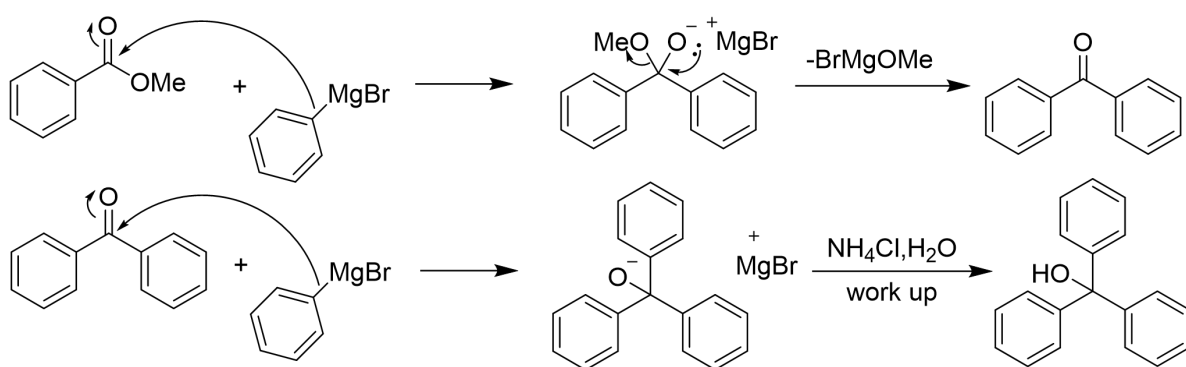


图 4 苯甲酸甲酯与苯基溴化镁反应生成三苯甲醇反应机理

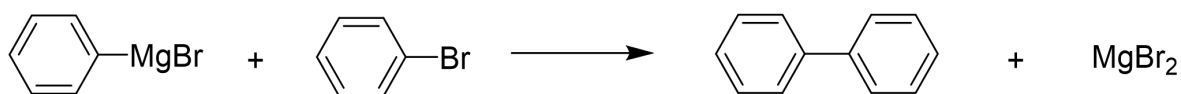


图 6 副反应: 生成联苯

### 三、主要仪器设备

#### 1. 仪器

机械搅拌装置、水浴、三口烧瓶、恒压滴液漏斗、回流冷凝管、干燥管、圆底烧瓶、蒸馏头、直形冷凝管、接引管、锥形瓶、温度计、分液漏斗、水蒸气蒸馏装置、重结晶装置。

#### 2. 试剂

镁条、碘、溴苯、无水乙醚、二苯酮或苯甲酸甲酯、氯化铵、乙醇。

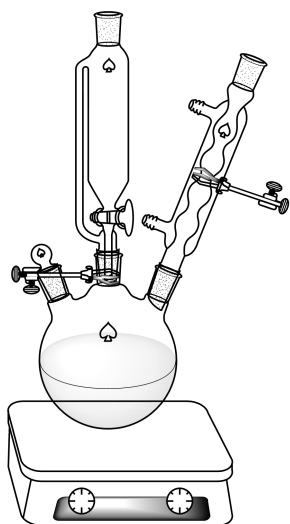


图 7 合成格式试剂装置示意图  
(绘图软件: chemdraw)



图 8 格式试剂与苯甲酸甲酯反应装置



图 9 水蒸气蒸馏装置



图 10 柱色谱分离装置

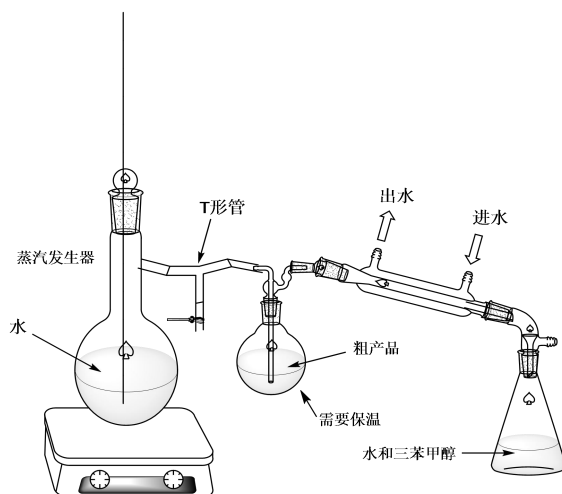


图 11 水蒸气蒸馏装置示意图 (绘图软件: chemdraw)

#### 四、主要试剂及产物的物理常数

表 1 反应物的物理常数及性状

物质	CAS	$M_r/g \cdot mol^{-1}$	m.p./ $^{\circ}C$	b.p./ $^{\circ}C$	$\rho /g \cdot ml^{-1}(25^{\circ}C)$	性状
溴苯	108-86-1	157.01	-31	156	1.491	无色油状透明液体
苯甲酸甲酯	93-58-3	136.15	-12	198-199	1.088 <sub>20<math>^{\circ}C</math></sub>	无色花香味油状液体
苯基溴化镁	100-58-3	181.313	153-154	/	1.134	/

表 2 主产物的物理常数及性状

物质	CAS	$M_r/g \cdot mol^{-1}$	m.p./ $^{\circ}C$	b.p./ $^{\circ}C$	$\rho /g \cdot ml^{-1}(25^{\circ}C)$	性状
三苯甲醇	76-84-6	260.33	160-163	360	1.199	无色三斜晶体

表 3 副产物、中间体的物理常数及性状

物质	CAS	$M_r/g \cdot mol^{-1}$	m.p./ $^{\circ}C$	b.p./ $^{\circ}C$	$\rho /g \cdot ml^{-1}(25^{\circ}C)$	性状
联苯	92-52-4	154.2078	68.5-71	255	0.992	无色或淡黄色片状晶体
二苯甲酮	119-61-9	182.22	47-51	305	1.11	白色片状或斜方形晶体

表 4 其他物质的物理常数及性状

物质	CAS	$M_r/g \cdot mol^{-1}$	m.p./ $^{\circ}C$	b.p./ $^{\circ}C$	$\rho /g \cdot cm^{-1}(25^{\circ}C)$	性状
乙醚	60-29-7	74.12	-116.2	34.5	0.714	无色透明液体
丙酮	67-64-1	58.08	-94.9	56.5	0.7899	无色透明液体
二氯甲烷	75-09-2	84.933	-97	39.8	1.325	无色透明易挥发液体
碘	7553-56-2	253.81	113.5	184.35	4.93	紫黑色晶体
金属镁	7439-95-4	24.3	651	1107	1.74	银白色固体

表 5 实验涉及到的各种物质的溶解度汇总

名称	溶解度	
	g/(100g 水)	g/(100g 乙醇)
溴苯	不溶	$\infty$
乙醚	微溶	$\infty$
二苯酮	不溶	可溶
苯甲酸甲酯	<0.1g	易溶
三苯甲醇	微溶	易溶
联苯	不溶	易溶
碘	微溶	易溶
金属镁	不溶	不溶

## 五、实验步骤和现象

### 1. 【合成 I】苯基溴化镁的制备

在 250 mL 三口烧瓶中分别装上冷凝管及恒压滴液漏斗,在冷凝管的上口装上氯化钙干燥管。在三口烧瓶内放置 1.5 g(0.06 mol)镁条(用砂纸擦除镁条表面氧化物,使用前剪成 3~5 mm 长的小碎片投入反应瓶中)和一小粒碘。滴液漏斗中放置 6.5 mL 溴苯(9.5 g, 0.06 mol)及 25 mL 无水乙醚,混合均匀。先滴入 10 mL 混合液至三口烧瓶中,片刻后碘的颜色逐渐消失即发生反应。搅拌中继续缓缓滴入剩余的溴苯乙醚溶液,保持溶液微微沸腾。加毕,用温水浴加热回流约 1 h,使镁基本作用完全。

### 2. 【合成 II】三苯甲醇的合成

即苯甲酸甲酯与苯基溴化镁的反应。

将三口烧瓶在冷水浴中冷却,搅拌下滴入 4.3 mL(4.5 g,约 0.03 mol)苯甲酸甲酯溶于 5 mL 无水乙醚的溶液,加热回流 1 h。用冷水浴冷却反应瓶后,滴入 30 mL 氯化铵饱和溶液分解加成产物。用薄层色谱法分析杂质的种类。



图 12 滴入氯化铵饱和溶液后体系分为两层

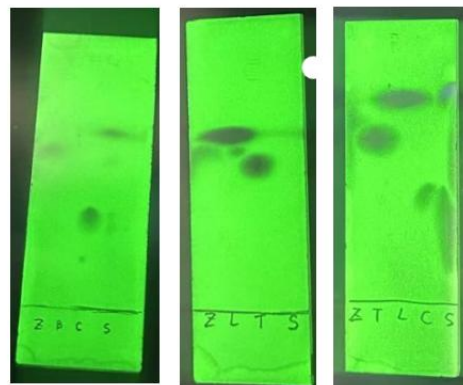


图 13 除杂前 TLC 照片

### 3. 【分离 I】蒸馏除乙醚

用 10 mL 滴管将上层乙醚层移入 250 mL 三口烧瓶中，在水浴上蒸馏回收乙醚。

### 4. 【分离 II】石油醚洗涤

在蒸完乙醚后，向棕黄色黏稠物中加入 60~70 mL 低沸点的石油醚，洗去大部分杂质，析出三苯甲醇粗产品。

### 5. 【分离 III】水蒸气蒸馏

除去未反应的溴苯、二苯酮和副产物联苯等，至基本无油珠状物质馏出为止。留在瓶中的三苯甲醇呈蜡状。冷却，抽滤，少量冷水洗涤，得粗产品。

### 6. 【薄层色谱法】分析粗产品

点样：将少量三苯甲醇粗品用二氯甲烷溶解，在丙酮：石油醚 = 1:15 的溶剂中展开，并与溴苯、苯甲酸甲酯等对照。



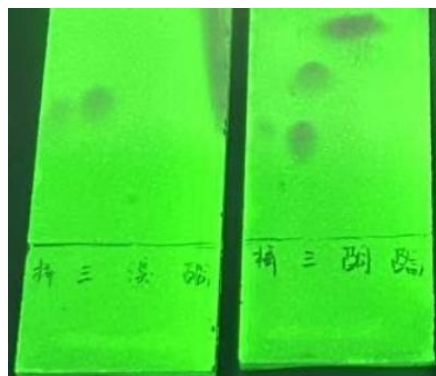


图 14 水蒸气蒸馏后 TLC 照片

#### 7. 【分离 IV】重结晶提纯

用乙醇-水混合溶剂重结晶，得白色三苯甲醇结晶。

#### 8. 【分离 V】柱色谱

将 30 g, 200 - 300 目硅胶用石油醚装柱，并在上铺 2 mm 厚的石英砂。将 0.202 g 三苯甲醇粗品溶于 2.0 mL 二氯甲烷中，上柱，先用 20.0 mL 石油醚小心淋洗，使样品进入柱体。接着用丙酮：石油醚 = 1:15 的溶剂淋洗，用试管接收，每一试管中接收约 10 mL，用薄层色谱检测。



图 15 柱色谱过程中薄层色谱点样照片，数字为试管序号

提前称量 100 mL 圆底烧瓶的质量，将含相同组分的溶液合并入圆底烧瓶，旋转蒸发除去溶剂，得到柱色谱法纯化后的三苯甲醇，再次称量质量，计算产率。

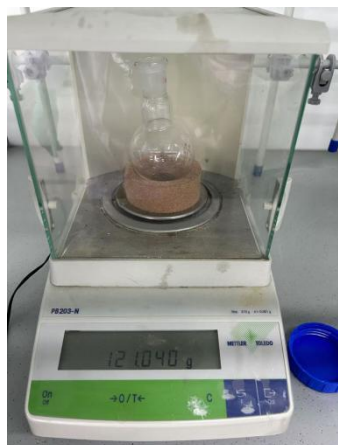


图 16 称量空圆底烧瓶

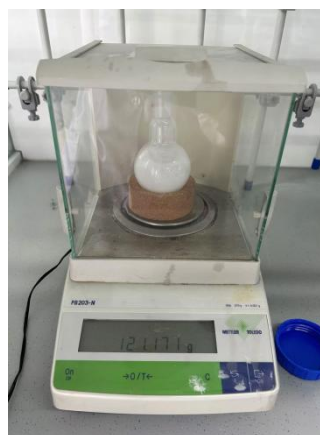


图 17 称量旋干后圆底烧瓶

## 五、实验结果与分析

### 1. 氯化铵饱和溶液分解加成产物后，分离提纯前 TLC 杂质分析

根据 TLC 结果的照片，在 Chemdraw 中绘制示意图。

从左到右分别为样品，三苯甲醇，联苯，溴苯，二苯酮，苯甲酸甲酯。

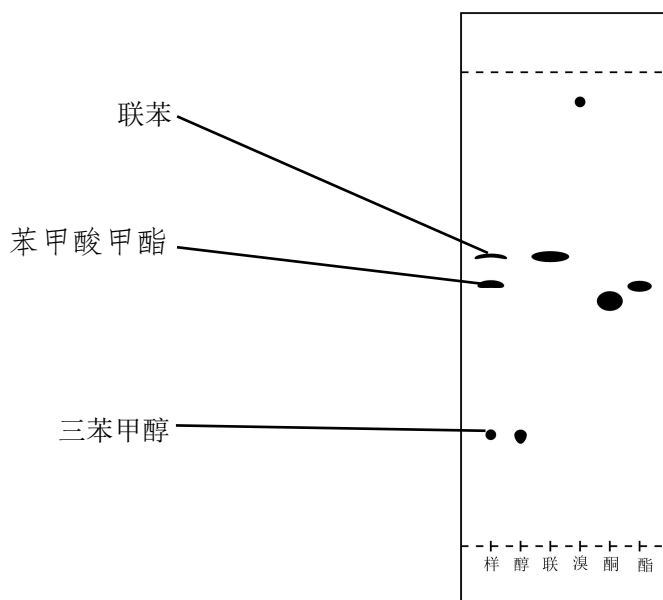


图 18 分离提纯前 TLC 示意图(绘图软件 chemdraw)

说明氯化铵饱和溶液分解加成产物后的粗产品中主要含有联苯和苯甲酸甲酯这两种杂质。

### 2. 水蒸气蒸馏后 TLC 分析



图 19 水蒸气蒸馏后 TLC 示意图(绘图软件 chemdraw)

TLC 结果说明水蒸气蒸馏后的产品已经比较纯，其他杂质无明显斑点。

### 3. 柱色谱法纯化后与三苯甲醇 TLC 分析

5、6、7 为试管编号，“醇”为三苯甲醇标样

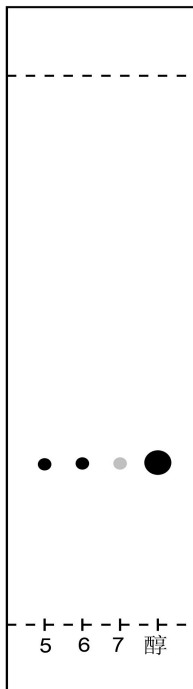


图 20 柱色谱法纯化后 TLC 示意图(绘图软件 chemdraw)

可以看出 5、6、7 号试管中只含有三苯甲醇。

### 4. 柱色谱法纯化三苯甲醇的产率计算

三苯甲醇粗品 0.202 g

纯化后的三苯甲醇 121.171-121.040=0.131g

$$\text{产率} \gamma = \frac{0.131g}{0.202g} \times 100\% = 64.9\%$$

## 六、讨论、心得

### 1. 格式试剂在乙醚溶液中实际存在形式是什么？

格式试剂在醚的稀溶液中以单体存在,并与二分子醚络合(配位);若在浓溶液(0.5~1mol·L)中,则以二聚体存在。

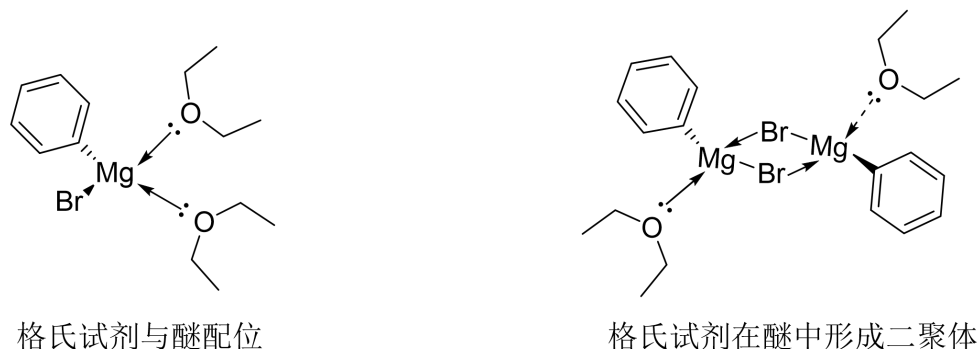


图 21 格式试剂在乙醚溶液中实际存在形式 (绘图软件: chemdraw)

(参考文献: 邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,裴坚. 基础有机化学[M]. 4. 北京大学出版社, 2005 :262.)

### 2. 为什么本实验要求控制彻底干燥的仪器, 最好做到无水无氧?

因为格式试剂可以与氧气, 水和二氧化碳反应:

空气中存在的氧气主要是三线态氧, 能将格式试剂单电子氧化为自由基, 并进行偶联。

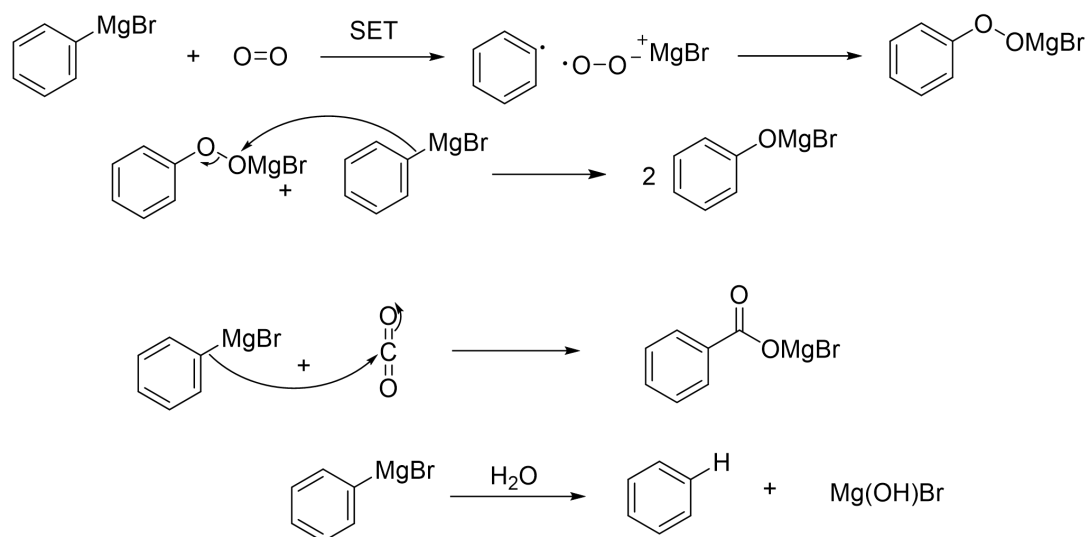


图 22 格式试剂与氧气, 水和二氧化碳的反应 (绘图软件: chemdraw)

(参考文献: (a)László Kürti, Barbara Czako. Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis[M]. 1. Elsevier, 2005 :188.(b)Air-Assisted Addition of Grignard Reagents to Olefins. A Simple Protocol for a Three-Component Coupling Process Yielding Alcohols Youhei Nobe, Kyohei Arayama, and Hirokazu Urabe J. Am. Chem. Soc. 2005, 127(51), 18006 - 18007.)

### 3.TLC 三种常见显色方法总结：

**紫外灯：**含共轭基团的化合物，芳香化合物

**高锰酸钾：**含还原性基团化合物，比如羟基，氨基，醛

配制方法

(1)中性 0.05%高锰酸钾溶液 易还原性化合物在淡红背景上显黄色。

(2)碱性高锰酸钾试剂 还原性化合物在淡红色背景上显黄色。

溶液 I：1%高锰酸钾溶液；溶液 II：5%碳酸钠溶液；

溶液 I 和溶液 II 等量混合应用。

(3)酸性高锰酸钾试剂，喷 1.6%高锰酸钾浓硫酸溶液(溶解时注意防止爆炸)，喷后薄层于 180 °C加热 15~20 min。

**磷钼酸(PMA)：**

配制方法

10 g 磷钼酸+100 mL 乙醇

淡黄色，久置变为浅绿色，不影响使用。浸板或喷板，加热，浅黄色背景，还原性物质显蓝绿色斑点，如果斑点太浓，可能显深黄色。

### 4.TLC 高锰酸钾显色法的可行性探究

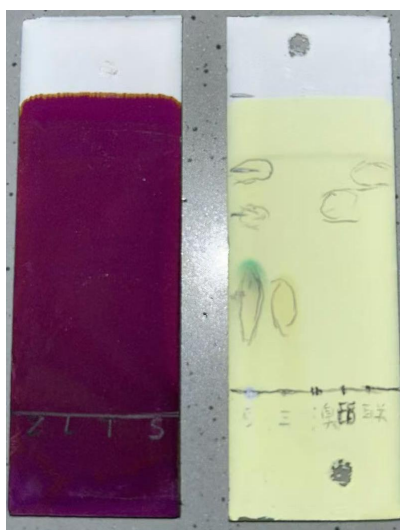


图 23 高锰酸钾显色法和磷钼酸显色法的对比

本次实验对比了 TLC 高锰酸钾显色法和磷钼酸显色法，发现磷钼酸显色法效果较好。而高锰酸钾显色法显示不出明显的黄色斑点。

### 5.不同物质 TLC 的 $R_f$ 值顺序探究

从左到右分别为样品，三苯甲醇，联苯，溴苯，二苯酮，苯甲酸甲酯。

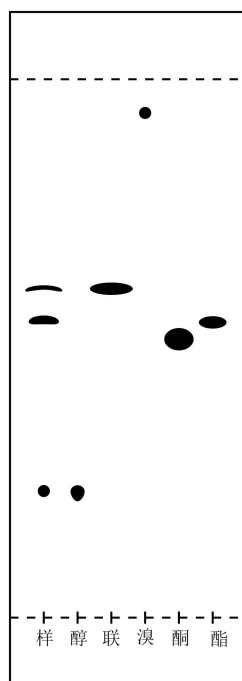


图 24 不同物质 TLC 的  $R_f$  值顺序示意图

TLC 显示，三苯甲醇、二苯酮、苯甲酸甲酯、联苯、溴苯的  $R_f$  值依次增大。

## 6. 用混合溶剂进行重结晶时要点总结。

- (1) 加入乙醇(良溶剂)溶解产物,并过量 50%,加热沸腾,稍冷之后加入活性炭脱色,保温过滤后加入不良溶剂(水)。
- (2) 不能加入大量的不良溶剂使产物全部析出。因为加入大量的不良溶剂后,需要通过重结晶除去的各种副产物和杂质也随之大量析出,这样重结晶就没有起到应有的效果。
- (3) 抽滤后的结晶应该用少量冷水洗涤,尽量减少洗涤时产物溶解的损失。

## 7. 其他可以制备三苯甲醇的反应:

### (1) 烷基化水解反应

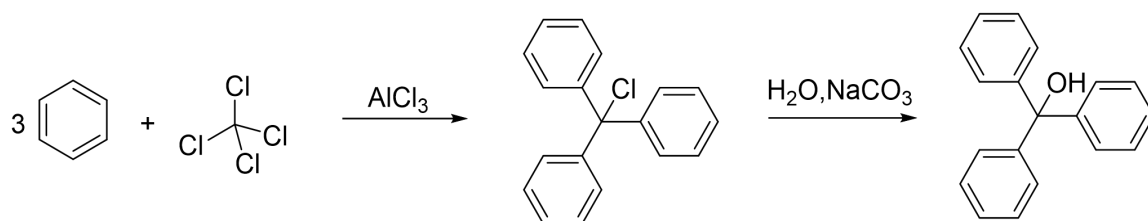


图 25 烷基化水解制备三苯甲醇

## (2) 氧化反应

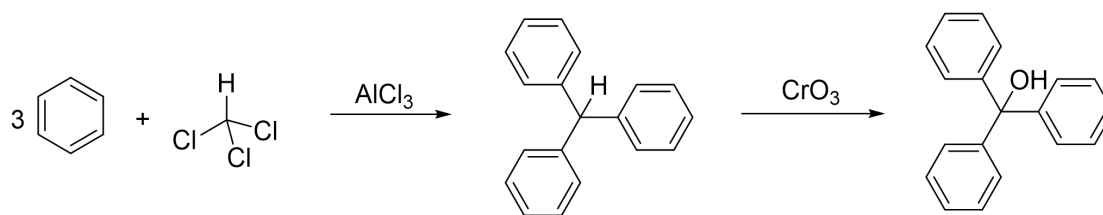


图 26 氧化反应制备三苯甲醇

## (3) 酮与格式试剂反应

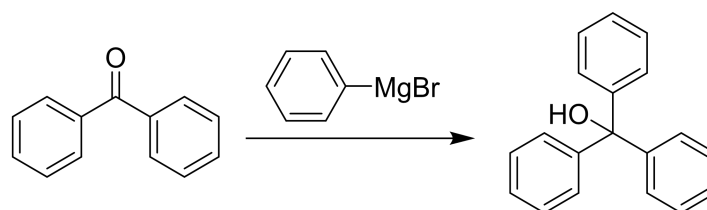


图 27 酮与格式试剂反应制备三苯甲醇

## 8. 本实验中用饱和氯化铵溶液而不用盐酸水解产物的原因。

因为产物三苯甲醇对酸不稳定，故不能直接用盐酸水解，而改用酸性较弱的饱和氯化铵溶液。除此之外，可以用  $pK_a$  值更小的酸，如硼酸。

## 9. 无水乙醚的制备方法

市售乙醚中常含有一定量的水、乙醇及少量过氧化物等杂质，这对于要求以无水乙醚作溶剂的反应，不仅影响反应的进行，且易发生危险。试剂级的无水乙醚较纯，但仍含有少量的水和乙醇。因此在使用 **Grignard** 反应的溶剂前，每瓶需压入一定量的钠丝，放置 2h 以上，使乙醚中残留的少量水和乙醇转化为氢氧化钠和乙醇钠分离。如果不再有气泡逸出，则可储放备用；如放置后，金属钠表面已全部发生作用，则需重新压入少量钠丝，放置至无气泡发生。

## 10. 本实验中溴苯不能滴入太快或一次性加入的原因。

反应本身是放热反应，滴加速度过快会使用反应瓶温度升高，增加副产物联苯的生成。

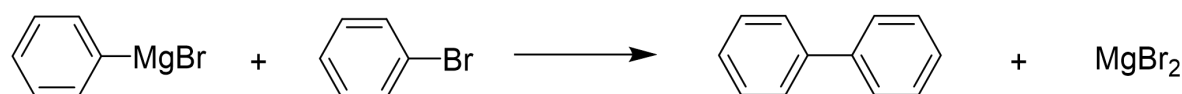


图 28 副反应：生成联苯

## 11.水蒸气蒸馏总结

### (1)基本原理

当与水不相混溶的物质与水一起存在时,整个体系的蒸气压为水的蒸气压和与水不相混溶物质的蒸气压之和; $P = P_w + P_o$ ,当总的蒸气压( $P$ )等于外界大气压时,这时的温度即为此混合液的沸点。此沸点必低于任一组分的沸点。在常压下应用水蒸气蒸馏,能在低于  $100^{\circ}\text{C}$  的情况下将高沸点组分与水一起蒸出来。

$$\frac{P_w}{P_o} = \frac{n_w}{n_o} ; n_w = \frac{m_w}{M_w} ; n_o = \frac{m_o}{M_o} ; \frac{m_w}{m_o} = \frac{M_w n_w}{M_o n_o} = \frac{M_w P_w}{M_o P_o}$$

两种物质在馏液中的相对质量(即它们在蒸气中的相对质量)与它们的蒸气压和相对分子质量成正比。

### (2)适用范围

- 1)反应混合物中含有大量树脂状杂质或不挥发性杂质;
- 2)要求除去易挥发的有机物;
- 3)从固体多的反应混合物中分离被吸附的液体产物;
- 4)某些有机物在达到沸点时容易被破坏,采用水蒸气蒸馏可以在  $100^{\circ}\text{C}$  以下蒸出。

### (3)对被提纯化合物的要求

- 1)不溶或难溶于水,如溶于水则蒸汽压显著下降;
- 2)在沸腾期间,与水长时间共存不会发生化学反应;
- 3)在  $100^{\circ}\text{C}$  左右,该化合物具有一定的蒸汽压( $p > 10\text{mmHg}$ )。

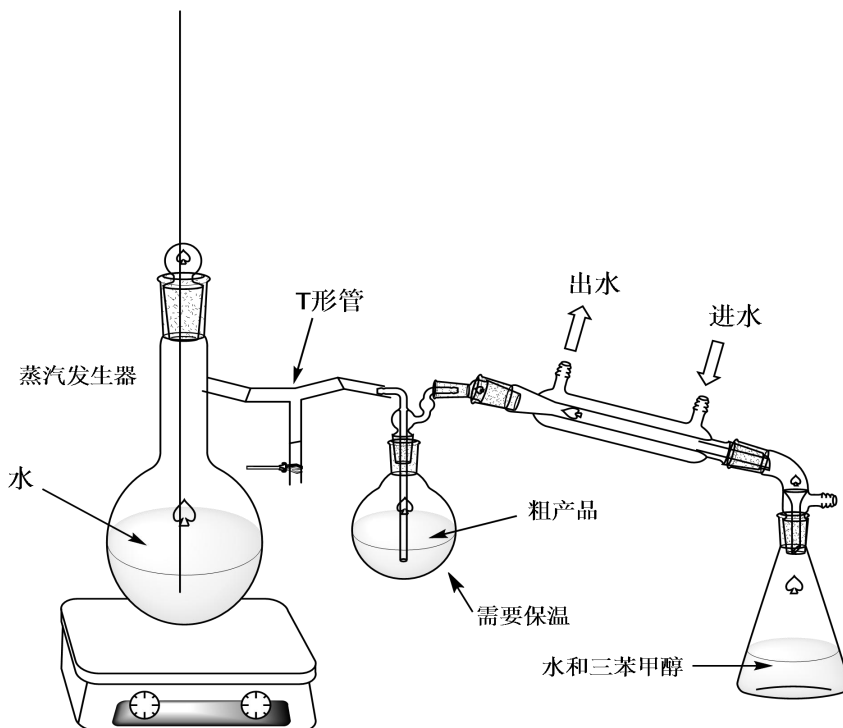


图 30 水蒸气蒸馏装置示意图 (绘图软件: chemdraw)



#### (4)实验基本操作

1)水蒸气发生器中，盛水量为容器容积的  $\frac{3}{4}$  为宜，如果太满，沸腾时水将冲至烧瓶。

2)安全管插到距水蒸气发生器底部  $0.5\sim 1\text{cm}$ 。当容器内气压太大时，水可以沿着玻璃管上升，以调节内压；如果系统发生堵塞，水会从管的上口喷出。当水蒸气发生器内的水太少(低于玻璃管下口)时，会有大量水蒸气从管中冲出。

3)连接水蒸气发生器与烧瓶之间的导管应是烧瓶的一端较高，这样冷凝水就会回流到水蒸气发生器内。水蒸气通过管道容易散热，水蒸气发生器和蒸汽导入管应适当紧凑，不宜太长，否则水蒸气冷凝成水使体积加大，温度降低。

4)在水蒸气发生器与烧瓶之间装上一个T形管，在T形管下端连一个弹簧夹，以便及时除去冷凝下来的水滴。

5)水蒸气冷凝时放热较多，所以水蒸气蒸馏用的冷凝管应长一些，冷却水的流速也应较大。

6)蒸汽导入管的末端应弯曲，垂直地正对瓶底中央并且延伸到接近瓶底的位置。

#### (5)实验操作要点

1)进行水蒸气蒸馏时，先将溶液(混合液或混有少量水的固体)置于圆底烧瓶中，加热水蒸气发生器至接近沸腾后将弹簧夹夹紧，使水蒸气均匀进入圆底瓶。

2)在蒸馏过程中，如发现安全管中的水位迅速上升，则表示系统中发生了堵塞。此时应立即打开螺旋夹，然后移去热源。待排除堵塞后再进行水蒸气蒸馏。

3)如果和水蒸气一起蒸出的物质具有较高的熔点，冷凝后易于析出固体，应当调节冷凝水的流速，使它冷凝后仍保持液态。万一冷凝管已经被堵塞，应立即停止蒸馏，并且设法疏通。诸如使用玻棒将堵塞的物质捅出来或在冷凝管夹套中灌以热水使之溶出。当冷凝管夹套中要重新通入冷却水时，需要小心并且缓慢地流入，以免冷凝管因骤冷而破裂。

4)在蒸馏中需要中断或蒸馏完毕后，一定要先打开螺旋夹使通大气，然后才可以停止加热，否则烧瓶中液体会倒吸入水蒸气发生器中。

### 10.实验操作注意点总结

(1)所有的反应仪器与试剂必须充分干燥。实验过程中，为了防止手上的水分进入反应体系，可以戴着一次性塑料手套或一次性橡胶手套进行操作。

(2)本实验室用镁条，在使用之前先用砂皮纸擦除其表面氧化物，并用干燥滤纸擦净包好，使用前剪成  $3\sim 5\text{mm}$  长的小碎片投入反应瓶中。剪成小段时为防止小镁片四处乱蹦，应事先在桌面上铺几张干净的吸水纸，左手持镁条，尖端朝下，右手适当用力小心剪下，尽量使剪下的小镁片落在吸水纸上。全部剪完后再称量出要用的量投入反应瓶。

(3)因为反应本身放热，溴苯溶液不宜滴入太快，否则温度过高，反应太过剧烈，会增加副产物联苯的生成。但如果滴加太慢，反应温度过低，又会延长主反应的时间，甚至使主反应停止，需要重新引发(反应前加入碘粒是为了引发主反应)。

(4)反应完成后，水浴回流  $0.5\text{h}$ ，由于反应已经完毕，此步温度控制并不重要，

但也不要太高，防止产物分解。

(5)如果反应物中絮状氢氧化镁没有全溶，可以放置过夜，使之慢慢溶解，也可以加入 6~7mL 6mol/L 盐酸，使之全部溶解。

(6)水解完成后，放置过夜前，要在空心塞与三颈瓶瓶口之间垫一小张滤纸片，防止瓶塞与瓶口粘结，不易取下。然后用生料带(聚四氟乙烯)盖住瓶口与瓶塞之间的空隙，缠绕封口，防止乙醚挥发。如果乙醚挥发太多，会导致产物三苯甲醇过早析出，与盐一起凝结在反应瓶中，进行提纯操作时，即使再补加乙醚，也很难将产物溶解出来。

(7)水蒸气蒸馏之前要现将乙醚蒸出浓缩，再加入约 100mL 水，然后开始通入水蒸气。但是这样操作浓缩后的产物容易凝结在瓶底，通入的水蒸气不可能深入沉底的固体内部，很难蒸至固体呈松散状小粒，水蒸气蒸馏效果不好。因此建议先加入 100mL 水，让乙醚层浮在水面，再开始蒸发浓缩，回收乙醚。在蒸发的过程中，乙醚层逐渐变薄，最后在水面聚成一团黄色胶状物，不停地翻滚，表面仍有大量小气泡冒出；渐渐地气泡减少，黄色胶团慢慢下沉，悬浮在水中翻腾；此时即可通入水蒸气进行水蒸气蒸馏。实践结果表明，采用此法可以大大提高水蒸气蒸馏的效率，原来悬浮在水中的黄色胶团很快被打散，不到半小时就完全呈淡黄色的松散状小粒。

(8)水蒸气蒸馏要蒸至瓶中固体成淡黄色松散状小粒(主要判断依据),瓶内水已变清不再浑浊为好。一般蒸出的液体很难到澄清，因此水蒸气蒸馏过程中要经常更换接收馏出液的瓶子，仔细观察瓶中接收到的液体，表面没有油状物漂浮即可。如果在水蒸气蒸馏过程中有大块固体胶结在一起，最好停止水蒸气蒸馏，用玻璃棒搅碎后再继续，这样可以大大减少水蒸气蒸馏时间。也可以不做水蒸气蒸馏，蒸完乙醚后，在剩下的棕色油状物质中加入 60~70mL 低沸点的石油醚，即可使三苯甲醇析出。

(9)用混合溶剂重结晶时，先加入适量乙醇使产物完全溶解，再过量约 50%，如果不过量或者过量太少，在脱色后的过滤中会有大量三苯乙醇冷凝在滤纸上，造成很大的损失。也可以过量 40%左右，过滤后用热的无水乙醇洗涤滤纸，溶解冷凝在滤纸和漏斗上的产物，减少这部分损失。

(10)乙醇蒸汽能与空气形成易爆混合物，因此保温过滤时一定要熄灭酒精灯以及周围一切明火。这也是实验室一般不使用明火，而是使用电热套，电炉的原因。

(11)重结晶也可采用 65%~75%的乙醇进行混合溶剂重结晶。要适量稍多加一点活性炭脱色，则可以得到白色晶体。

11.抽滤出的重结晶后的三苯甲醇固体,不能马上放入 100℃烘箱中干燥，而是需要自然晾干的原因。

因为三苯甲醇的羟基很活泼,会与一级醇作用生成醚。如果将抽滤出的重结晶后的三苯甲醇固体马上放入 100℃烘箱中干燥,固体表面残留的乙醇会与三苯甲醇反应生成相应的醚(反应机理为  $S_N1$ , 经过三苯甲醇正离子中间体),引入新的副产物杂质。

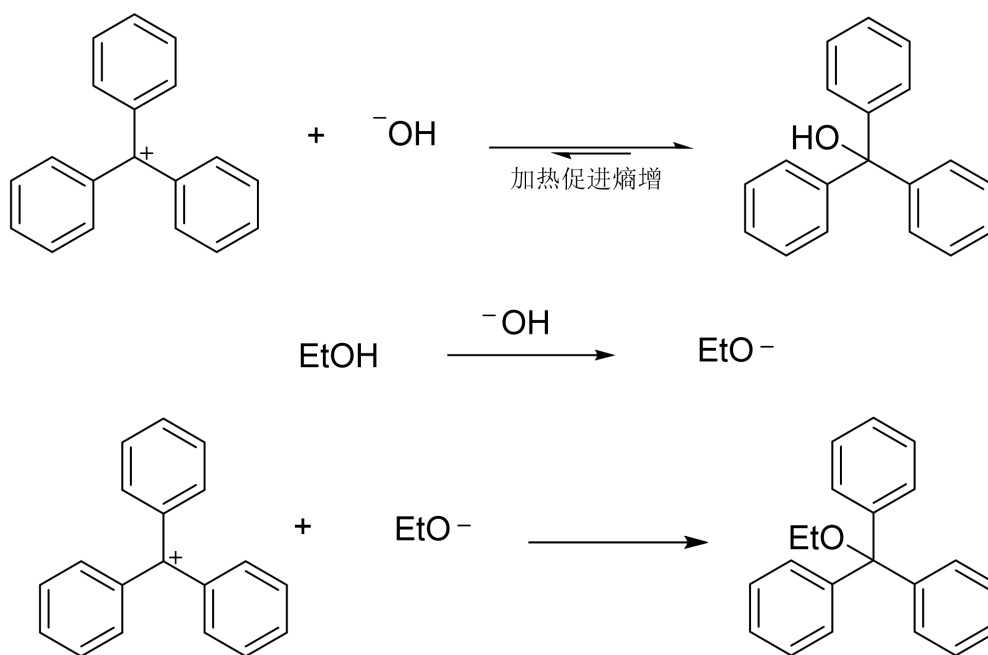


图 31 三苯甲醇成醚机理 (绘图软件: chemdraw)