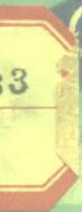


赵何为 朱承炎 主编

# 精细化工实验



精细化工实验

• 华东化工学院出版社

## 内 容 提 要

《精细化工实验》是精细化工专业的实验教材。

全书分为实验须知、基础实验、文献实验、选修实验等四大部分，内容涉及中间体、香料、表面活性剂、日用化妆品、涂料、染料、有机颜料及染料剖析等八大类，共48个实验，另外还有附录。特点是每一类前面均有较为详细的说明，介绍该专业内容的概貌，使未曾学过专业课的技术人员也能独立进行实验。本书注重理论联系实际，涉及面广，内容也较丰富。编写的实验是精细化工生产中各种主要的、常用的单元反应及主要的类别、代表性的品种。

本书除作为高等学校精细化工专业教材外，还可供与化学化工相邻专业的师生以及从事精细化工领域工作的科技人员参考。

**(沪)新登字 208 号**

**责任编辑 张 蕙**

**封面设计 徐持青**

**责任校对 黄黎峰**

### 精 细 化 工 实 验

Jingxi Huagong Shiyān

赵何为 朱承炎 编

华东化工学院出版社出版发行

(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行经销

浙江上虞科技外文印刷厂

上海长鹰印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.875 字数 130 千字

1992 年 6 月 第 1 版 1992 年 6 月 第 1 次印刷

印数 1—5000 册

---

ISBN 7-5628-0223-8/TQ·33 定价 1.55 元

## 前 言

由于精细化工产品在我国国民经济中的地位日益显著，化工部已把它列为我国优先发展的大类化工产品之一。精细化工学科在全国高校中正蓬勃兴建。为了适应这种需要，我们在原编的《精细化工专业实验》教材的基础上，进行了深化和扩充，并结合多年来教学改革的实践经验重编了本书。

本书是精细化工实验教材，作为一门独立的专业必修课单独设置。目的是为了更好地提高学生的实验操作技能和解决实际问题的能力，以使学生对实验课的地位得到应有的认识。

本书的内容是根据精细化工面广、品种多的特点，考虑到各行业的品种的典型性、所涉及的反应类型与基本操作技术和测试手段等要求，并采用先进的实验方法和教师的部分科研成果进行编写，还尽可能加强现代化仪器使用方法的培养。

为贯彻因材施教的精神，使用本书时可根据具体情况从中选做基础实验中的部分内容。同时，为了培养学生独立进行实验和科学研究的能力，还可安排若干个文献实验，由学生自由选做，从查资料到设计实验方案，均由学生独立完成。另外，选修实验部分可供独立工作能力较强的学生选修《精细化工选修实验》课之用。

本书由赵何为、朱承炎编写。参加过工作的有庄蕾、王雪梅、倪家宝等。

限于编者的水平以及时间仓促，错误和不妥之处尚祈读者批评指正。

编 者

# 目 录

第一部分 精细化工实验须知 .....	1
第二部分 基础实验 .....	4
I 中间体 .....	4
实验 1 苯磺酸钠 .....	6
实验 2 间二硝基苯 .....	10
实验 3 间硝基苯胺 .....	12
实验 4 对硝基苯甲醚 .....	15
实验 5 2,4-二硝基苯酚 .....	17
实验 6 2-羟基-3-萘甲酰苯胺 .....	19
实验 7 2-氯蒽醌 .....	21
实验 8 对硝基苯甲酸 .....	25
实验 9 N,N-二甲基十二烷胺 .....	27
II 香料 .....	29
实验 10 苯甲醇 .....	31
实验 11 乙酸苄酯 .....	34
实验 12 香豆素 .....	37
实验 13 2-萘甲醚 .....	40
III 表面活性剂 .....	42
实验 14 十二烷基二甲基苄基氯化铵 .....	46
实验 15 十二烷基硫酸钠 .....	48
实验 16 十二烷基二甲基甜菜碱 .....	50
实验 17 N,N-双羟乙基十二烷基酰胺 .....	52
IV 日用化妆品 .....	55
实验 18 雪花膏 .....	57
实验 19 液体香波 .....	60

V	涂料	61
实验 20	醇酸树脂的合成	65
实验 21	醇酸清漆的配制	68
实验 22	醋酸乙烯酯的乳液聚合	70
实验 23	聚醋酸乙烯酯乳胶漆的配制	73
VI	染料及其应用	75
实验 24	酸性蓝黑B	77
实验 25	弱酸性染料的染色	80
实验 26	活性艳红 X-3B	82
实验 27	X型活性染料的染色	86
实验 28	阳离子黄 GL	88
实验 29	阳离子染料的染色	91
实验 30	分散深蓝 H-2 GL	93
实验 31	分散深蓝 H-2GL 的商品化	96
实验 32	分散染料的染色	98
VII	有机颜料	101
实验 33	立索尔大红 R	105
实验 34	统一金光红	107
实验 35	耐晒黄 G	110
实验 36	铜酞菁	112
VIII	染料剖析	114
实验 37	染料的一般特性试验	115
实验 38	色层分析	118
实验 39	染料剖析	120
第三部分	文献实验举例	126
实验 40	双酚 A 的合成	126
实验 41	4-苯基-3-丁烯-2-酮的合成	127

<b>第四部分 选修实验</b> .....	129
实验 42 对硝基氯苯用相转移催化反应制对硝基 苯甲醚的动力学测定 .....	129
实验 43 苯的气液相催化氯化反应 .....	132
实验 44 对硝基氯苯高压液相水解反应 .....	134
实验 45 顺丁烯二酸酐加氢制丁二酸 .....	136
实验 46 N,N-二甲基十二烷胺的分析 .....	139
实验 47 苯乙酮 .....	143
实验 48 N,N-二甲基十二烷基氧化胺的合成 .....	145
<b>附录一 常用仪器的原理和操作方法</b> .....	148
仪器 1 表面张力的测定——JZHY-180界面张力 仪 .....	148
仪器 2 泡沫性能的测定——罗氏泡沫测定仪 .....	151
仪器 3 粘度的测定——NDJ-79型旋转式粘度计 .....	153
仪器 4 结构的定性分析——7650型红外光谱仪 .....	155
仪器 5 染料强度的测定——730型分光光度计 .....	157
仪器 6 有机物气相色谱分析——102 G型气相层 析仪 .....	160
仪器 7 颜料色光测定——PM 240-2型平磨仪 .....	162
仪器 8 溶液的酸度和电极电位的测定——PHS-3 型酸度计 .....	164
<b>附录二 常用元素原子量表</b> .....	167
<b>附录三 常用酸碱溶液比重及百分组成表</b> .....	168
<b>附录四 各类有机物常用的干燥剂</b> .....	176
<b>附录五 某些指示剂在酸、碱性中的变色范围</b> .....	177
<b>附录六 常用试纸的制备</b> .....	178
<b>主要参考资料</b> .....	179

# 第一部分 精细化工实验须知

## 1. 精细化工实验的目的

根据教学计划的规定，精细化工实验是独立设置的专业必修课之一。它与其他专业必修课密切配合，相辅相成，共同完成必须的专业课教学。本课程主要通过实验教学的形式，达到如下目的：

(1) 使学生在前修实验课的基础上，进一步巩固和提高实验操作技能和现代化仪器设备的使用能力。

(2) 培养学生综合运用前修课程的知识，正确观察、思考和分析实验过程。

(3) 使学生养成理论联系实际的作风，实事求是、严格认真的科学态度与良好的工作习惯。

## 2. 精细化工实验的要求

为了保证实验的顺利进行，以达到预期的目的，要求学生必须做到：

(1) 充分预习。实验前要充分预习教材，同时要查阅有关手册和参考资料，记录各种原料和产品的物性数据，并写出预习报告。实验时教师还要提问，没有写预习报告者和提问时回答不出问题者不得进行实验。

(2) 认真操作。实验时注意力要集中，操作要认真，仔细观察各种现象，积极思考，注意安全，保持整洁，无故不能擅自离开实验室。

(3) 做好记录。学生必须准备一本实验记录本，及时而如实地记录实验现象和数据，以便对实验现象作出分析和解释。必须养成随做随记的良好习惯，切不可在实验结束后凭

回忆补写实验记录。

(4) 书写报告。实验结束后应写出实验报告，其内容可根据各个实验的具体情况自行组织。一般应包括：实验日期、实验名称、原料规格、克分子比例反应原理和方程式、操作步骤、结果与讨论、意见和建议等。报告应力求条理清楚、文字简练、结论明确、书写整洁。

### 3. 实验室注意事项

(1) 必须遵守实验室的各项规章制度。听从教师的指导，尊重实验室工作人员的职权。

(2) 实验过程中应保持桌面和仪器设备的整洁；应使水槽保持清洁畅通，严禁在水槽内丢入任何固体物；废物和垃圾应投入专用的废物箱内；废酸和废碱液应小心地分别倒入废液缸内。

(3) 爱护公物，注意节约水、电、煤气和药品等。

(4) 实验完毕后，值日生应做好清洁工作，检查水、电、煤气是否关好。在得到教师同意后才能离开实验室。

### 4. 实验室安全

(1) 安全用电。一切电器设备必须有良好的绝缘，外壳应接地，不能用湿手进行操作。安装仪器设备或连接线路时，应最后接上电源；拆除实验装置或线路时，要首先切断电源。

(2) 实验中使用低沸点易燃有机溶剂时（如乙醚、丙酮、乙醇、苯等），不能直接用火加热，并应远离火源。一旦着火应用泡沫灭火器灭火。

(3) 许多有机化合物通过人体的皮肤、呼吸道与消化道逐渐侵入血液系统以至全身各部，会引起各种疾病。如苯对肝和肾脏有害，使红细胞和血小板下降；苯酚对皮肤与粘膜有强烈腐蚀作用；三氯甲烷对肝、肾有特殊毒性；硝基苯、苯胺等



可与红血蛋白结合产生中毒症状；联苯胺、2-萘胺、亚硝胺等均属致癌物质，因此操作时要特别注意。

(4) 气体钢瓶的主要危险是爆炸和漏气，所以钢瓶应牢固地安放在阴凉、通风和远离热源或电源的地方。使用氯气钢瓶时应仔细检查阀门是否良好，并做好防护工作，以防事故发生；氢气钢瓶至少应离电气开关 2 米，与氧气钢瓶不能同时存放；氧气钢瓶的阀门和出气口绝不可被油脂或其他易燃有机物沾污，以防燃烧爆炸。钢瓶内气体不可用尽，一般要保持瓶内压力  $9.8-19.6 \times 10^5 \text{Pa}$ ，以免重新灌气时发生危险。

(5) 有腐蚀性或有毒气体产生的实验，应在通风橱中进行，产生的气体必须用吸收装置吸收。

(6) 碱熔反应时应戴上防护面罩和橡皮手套，以防碱液溅出，灼烧眼睛和皮肤。

(7) 使用发烟硫酸、氯磺酸、发烟硝酸、溴素的实验必须在通风橱中进行。并戴好防护眼镜和橡皮手套。它们的稀释应在充分搅拌和良好冷却的条件下进行。防止灼烧眼睛和皮肤。

(8) 金属钠遇水易爆炸，废金属钠必须用乙醇小心处理，不准丢入水槽内。

(9) 汞蒸气通过呼吸道或皮肤会使人体中毒，若汞散落在地，应用吸管将汞吸起，剩余的汞用硫磺粉覆盖并磨擦，使之成为硫化汞而消除之。汞盐如氯化汞（昇汞）有剧毒。

(10) 氰化钠及氰化钾等剧毒品必须用多少领多少，要有二人共同领取、共同保管的制度。实验完毕后其残液必须经处理后才能排放。

## 第二部分 基础实验

### I 中间体

有机化工产品大致可分为三类：基本有机原料；有机中间体；有机化工产品。所谓基本有机原料是指从石油、天然气或煤等天然资源，经过一次或次数较少的化学加工而制得的有机物。例如脂肪族的乙烯、乙炔、乙醇和乙酸等；芳香族的苯、甲苯、二甲苯、萘和蒽等。有机中间体是指将基本有机原料经过进一步的化学加工所制得的结构比较复杂，但还不是具有特定用途的有机物，例如脂肪族的氯乙烷、氯乙酸等；芳香族的氯苯、硝基苯、苯胺、苯酚等。有机化工产品是将有机中间体再经化学加工而制得的具有特定用途的有机物，例如染料、医药、农药以及合成纤维等。但上述分类并不是绝对的，例如乙苯和异丙苯既可以列为有机原料，也可列为中间体；三氯乙醛和水杨酸主要是中间体，也可用作有机产品。

中间体虽然品种繁多，但是从分子结构来看，它们大多数是在烷烃或芳环上含有一个或几个取代基的衍生物，另外还有一些是含三个以上苯环的稠环化合物和含杂环的化合物。

在烷烃或芳环上引入或形成上述各种取代基和形成杂环或新的碳环，所采用的化学反应，称为单元反应。主要有：

(1) 磺化和硫酸化——磺化是有机化合物分子中引入 $-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 的化学过程；硫酸化是分子中引入 $-\text{SO}_3\text{H}$

的化学过程。

(2) 硝化和亚硝化——有机化合物分子中引入 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{NO}$ 的化学过程。

(3) 卤化——有机化合物分子中引入卤基的化学过程。

(4) 硝基或其他含氮基的还原——有机化合物分子中形成 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHOH}$ 、 $-\text{NHNH}-$ 或 $-\text{NHNH}_2$ 等的化学过程。

(5) 氨基化、烷胺基化和芳胺基化——有机化合物分子中形成 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 或 $-\text{NHR}'$ 、 $-\text{NHAr}$ 的化学过程。

(6) N-酰化和N-烷化——将有机化合物分子中的 $-\text{NH}_2$ 转变为 $-\text{NHAc}$ 、 $-\text{NHR}$ 和 $-\text{NRR}'$ 的化学过程。

(7) 非成环缩合——包括在有机化合物分子中引入 $-\text{R}$ 的C-烷化；引入 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ 或 $|\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ar}'$ 的C-酰化；引入 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 的C-羧化的化学过程。

(8) 氧化——有机化合物中形成 $-\text{OH}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 等的化学过程。

(9) 羟基化、烷氧基化和芳氧基化——有机化合物中引入或形成 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OAr}'$ 等的化学过程。

(10) 成环缩合——形成新的碳环或杂环的化学过程。

(11) 重氮化和重氮基的转化—— $-\text{NH}_2$ 转变为 $-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ 或 $-\text{N}_2^+\text{HSO}_4^-$ 并进一步转变为 $-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$ 、

$\text{NHNH}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$  等的化学过程。

同一个中间体有时可用不同的合成方法或不同的单元反应来制备，特别对含有多个取代基的中间体，显得更为重要。因此熟悉和掌握各单元反应的原理和合成方法，才能生产出技术上先进、经济效益高的中间体产品。

## 实验 1 苯磺酸钠

### 1.1 目的要求

- (1) 了解芳烃磺化的反应原理和合成方法；
- (2) 掌握芳磺酸的分离方法。

### 1.2 原理

芳环上氢原子被磺酸基取代生成芳磺酸的反应叫磺化反应。磺化是亲电子取代反应，芳环上有给电子基，磺化较易进行，有吸电子基则较难进行。例如甲苯比苯容易磺化，氯苯比苯难磺化。根据被磺化物的性质要使用不同的磺化剂，所以苯的磺化需用发烟硫酸。

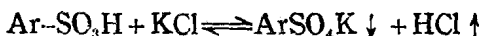
磺化反应要求有最适宜的温度范围，温度太高会引起多磺化等副反应。一般加料次序是反应物为液态，先加入被磺化物，然后再慢慢加入磺化剂，以免生成较多的二磺化物。

磺化产物的后处理有两种情况。一种是磺化后不分离出磺酸，接着进行硝化和氯化等反应。另一种是需要分离出磺酸或磺酸盐，再加以利用。磺化产物的分离方法主要有以下几种：

- (1) 稀释酸析法 某些芳磺酸在50%—80%硫酸中的溶

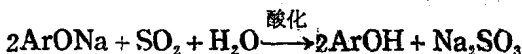
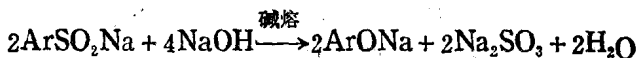
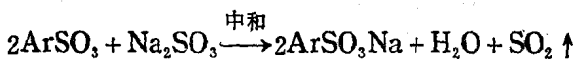
解度很小,磺化结束后,将磺化液加入适量水中稀释,磺酸即可析出,例如,1,5-蒽醌二磺酸。

(2) 直接盐析法 利用磺酸盐的不同溶解度向稀释后的磺化物中直接加入食盐、氯化钾或硫酸钠,可以使某些磺酸盐析出,分离出不同的异构磺酸,其反应式为

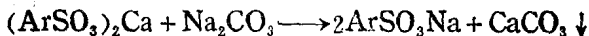


例如,2-萘酚磺化制2-萘酚-6,8-二磺酸(G酸)时,向稀释的磺化物中加入氯化钾溶液,G酸即以钾盐的形式析出,称为G盐。过滤后的母液中再加入食盐,副产的2-萘酚-3,6-二磺酸(R酸)即以钠盐的形式析出,称为R盐。

(3) 中和盐析法 为了减少母液对设备的腐蚀性,常常采用中和盐析法。稀释后的磺化物用氢氧化钠、碳酸钠、亚硫酸钠、氨水或氧化镁进行中和,并使磺酸以钠盐、铵盐或镁盐的形式盐析出来。例如在用磺化-碱熔法制2-萘酚时,用碱熔过程中生成的亚硫酸钠来中和磺化物,中和时产生的二氧化硫气体又可用于碱熔物的酸化:



(4) 脱硫酸钙法 为了减少磺酸盐中的无机盐,某些磺酸,特别是多磺酸,不能用盐析法分离,需采用脱硫酸钙法。磺化物在稀释后用氢氧化钙的悬浮液进行中和,生成的磺酸钙能溶于水,过滤掉硫酸钙沉淀后,将溶液再用碳酸钠溶液处理,使磺酸钙盐转变为钠盐



例如本实验就是用此法分离磺酸的。

(5) 萃取分离法 为了减少三废，近年来提出了萃取分离法。例如将萘高温磺化、稀释水解除去 1-萘磺酸后的溶液，用叔胺的甲苯溶液萃取，叔胺与 2-萘磺酸形成络合物被萃取到甲苯层中，分出有机层，用碱液中和，磺酸即转入水层，蒸发至干即得 2-萘磺酸钠。

### 1.3 主要试剂及仪器

苯 8% 发烟硫酸 碳酸钙 碳酸钠  
三口烧瓶 搅拌器 温度计 球形冷凝管 滴液漏斗等

### 1.4 实验步骤

在装有搅拌器、球形冷凝管、滴液漏斗和温度计的 250 毫升三口烧瓶中，加入 78 克苯，并在搅拌下慢慢地滴加 175 克 8% 发烟硫酸，温度不超过 75℃，用冷水浴维持此温。发烟硫酸全部加完后，将物料小心地加热，注意在球形冷凝管中苯蒸气的冷凝界线以不超过第一球为好。

当反应物的温度达到 100℃ 且球形冷凝管内没有苯蒸气冷凝下来时，磺化完成。将物料倒入 1 升水中，温度为 60—65℃ 时，用碳酸钙中和至对刚果红试纸变紫色，此时呈微酸性。

将苯磺酸钙盐过滤，以除去沉淀出来的硫酸钙。用 100 毫升热水淋洗涤硫酸钙滤饼。取出硫酸钙与 200 毫升热水混和，过滤，并再用 100 毫升热水洗涤二次，洗液与滤液合并。

用碳酸钠饱和溶液将苯磺酸钙盐转变为钠盐，碳酸钠要一直加到不再有碳酸钙析出为止，这是不断取样来决定的。

过滤沉淀出来的碳酸钙,用少量的水洗涤沉淀,并充分压紧滤饼。合并滤液和洗液,在蒸发皿中蒸发到有苯磺酸钠的结晶出现为止,冷却,析出产物,过滤,干燥。

产量 160—170 克收率约 84%。

### 1.5 注意事项

(1) 磺化的反应温度应维持在 110℃, 高于此温度会增加副产物。

(2) 用碳酸钙中和苯磺酸时,有二氧化碳气体放出,所以必须分批加入碳酸钙,同时不断地搅拌反应混合物。

(3) 把苯磺酸钙盐全部转变成钠盐时,要不断地取少量滤液加入少量碳酸钠试验,直至不再有碳酸钙沉淀析出为止,那就表示所有钙盐都已变成钠盐。

(4) 若要得到高纯度产品,可用 95% 乙醇进行重结晶,每克苯磺酸钠约需 18 毫升 95% 乙醇。

(5) 发烟硫酸为强腐蚀性液体,应小心操作,防止灼伤。配制 8% 发烟硫酸时应戴好防护眼镜和橡皮手套,在通风橱中进行。

### 1.6 思考题

- (1) 苯的磺化可否用浓硫酸作磺化剂?
- (2) 影响磺化的因素有哪些?
- (3) 磺化反应中有哪些副反应产生?
- (4) 各种浓度的发烟硫酸如何配制?

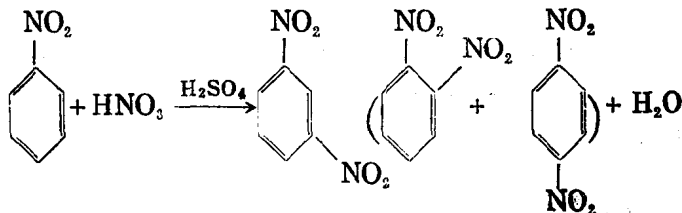
## 实验2 间二硝基苯

### 2.1 目的要求

- (1) 了解芳烃硝化的反应原理及合成方法。
- (2) 掌握硝化异构物的分离法。

### 2.2 原理

向芳环中引入硝基的反应叫做硝化反应。硝化是亲电取代。被硝化物的性质对于硝化方法的选择,硝化反应速度,以及硝化产物的组成都有十分明显的影响。当苯环上有给电子基时,硝化速度快,硝化产品常以邻、对位体为主。反之,当苯环上有吸电子基时,则硝化速度降低,产品常以间位体为主。其反应式如下:



硝化异构物的分离方法有:

(1) 化学法 利用各异构体具有某些不同的化学性质而达到分离目的,例如本实验中的少量邻、对位异构体,可通过与亚硫酸钠反应除去,或在相转移催化剂存在下与稀氢氧化钠水溶液反应除去之。

(2) 物理法 利用异构体的熔点、沸点的明显差别,例如:硝基氯苯异构体的分离,可采用精馏和结晶相结合的方法。



法。

### 2.3 主要试剂及仪器

硝基苯 100% 硫酸 无水硝酸 碳酸钠 结晶亚硫酸钠 乳化剂

三口烧瓶 搅拌器 温度计 球形冷凝管 滴液漏斗等

### 2.4 实验步骤

在装有搅拌器、球形冷凝管、滴液漏斗和温度计的 250 毫升三口烧瓶中，加入 125 克一水化合物(即 100%  $H_2SO_4$ )。开动搅拌器，在良好的冷却下加入 17.5 克无水硝酸，再于 30 分钟内滴加 31 克经干燥的硝基苯，这时三口烧瓶外部应用冰冷却，以使反应温度不超过 15—20℃。当所有硝基苯加完后，继续在室温下搅拌 1 小时，随后加温到 35℃，以熔化析出的二硝基苯，并在搅拌下倾入 250 克冰内。过滤出二硝基苯，用冷水洗涤。再将其加入 100 毫升水中，加热熔化，并加入纯碱中和至石蕊试纸呈碱性。倾泻去上部水层，再以 100 毫升热水洗涤一次，即得到粗制二硝基苯。

粗制品二硝基苯含有一定数量的邻、对位异构体，可以很容易地除去，因为它们和水所成的乳浊液，与亚硫酸钠作用，生成易溶的硝基苯磺酸，而间位化合物不受什么影响。

精制过程如下：将粗制品二硝基苯加入 125 毫升水中，加热到 80℃，加入 1.25 克乳化剂(如肥皂，土耳其红油，拉开粉等)，在良好搅拌下，于 30 分钟内加入 5 克结晶亚硫酸钠，继续在 90—95℃ 搅拌 2 小时。当异构体溶解在溶液内时，混合物就变成深棕色。继续搅拌，冷却至室温，过滤出沉淀。把沉淀熔化在 125 毫升热水中，再搅拌冷却，得到几乎为白色的小