

高等学校教材

实验化学(Ⅱ)

第二版

虞大红 吴海霞 主编



化学工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

实验化学 (Ⅱ)/虞大红, 吴海霞主编. —2 版. —北京:
化学工业出版社, 2007. 4

高等学校教材

ISBN 978-7-122-00081-1

I. 实… II. ①虞…②吴… III. 化学实验-高等学校-
教材 IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 033092 号

责任编辑: 宋林青 刘俊之

文字编辑: 张 婷

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 10 1/4 字数 250 千字 2007 年 5 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 16.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《实验化学(Ⅱ)》第一版于1999年3月出版,是《实验化学》课程的系列教材之一。为遵循教育部有关“大力改革实验教学的形式和内容,开设综合性、创新性实验”的改革精神,根据使用院校的反馈意见,特对本书进行了修订。本版在保持第一版编写指导思想和教材特色的基础上,本着提高学生独立分析与解决实际问题的能力和创新能力,对第一版做了如下修改。

1. 为使教材能反映科学技术的发展,更新了实验中所涉及的仪器,为此,书末新增“附录”,对这些仪器的工作原理和使用方法作了详细的阐述。

2. 对原有的章节内容及编排做了调整,开发并精选了一些与材料科学、环境保护、生活实践等有关的新实验,增加了综合性实验的内容,突出应用性和综合性,以体现化学在近代学科中的重要性。

第二版由虞大红、吴海霞修订。宋江闯参与了部分综合实验的开发,全书由虞大红统稿。

本次修订得到了华东理工大学教务处的大力支持,在此表示感谢。同时感谢为本书第一版做出过贡献的同仁及在使用本书时提出过中肯意见和建议的同行。

实验教学的改革是一项任重而道远的任务,我们期望在教学实践中经过教与学等多环节的努力,积极探索,不断总结,使实验教学逐步臻于完善。本书难免有疏漏和不妥之处,恳请同行和读者批评指正。

编者

2006年12月

第一版前言

本书是华东理工大学工科化学系列基础实验课程改革教材。

据教育部教育发展研究中心报道,跨世纪的中国教育人才培养的历史性转变是从以学科为中心向以学习者为中心的转变。因此,要打破学科中心主义的课程结构,实行学科综合、知识与能力的综合。一些学科的严格分界将被整体优化组合的课程所代替,同时摒弃把知识分得过细,强调加强综合性与整体性的素质教育。考虑到基础的无机、分析、有机、物化与生化等化学实验课都统一于普遍性的化学原理和常用的实验测试手段与方法,不过是处理问题的方面与层次不同;同时,我校总结了多年来实验教学改革实践经验,已成立了化学实验教学中心这一新体制,所以,现在工科化学系列课程中开设一门广谱性的《实验化学》课程是顺理的,也是适时的。

《实验化学》课程整套教材包括《实验化学(I)》、《实验化学(II)》与《实验化学原理与方法》。这套教材力求以实验原理与方法为主线,把基础的无机、分析、有机、物化与生化等化学实验概括为物质性质与化合物制备、物质分离与提纯、物质组成分析与结构分析、物性常数与过程参数测定和综合研究等五种题材的实验内容,据此形成了不同的板块,将几门基础化学实验整体优化组合,有重点地由浅入深从第一学期安排到第五学期。第五学期后,结合高年级的化学选修课再开设《高等实验化学》课。

为了进一步加强实验原理的教学,提高实验课的理论思维以及使学生能比较系统地掌握实验方法与技术的共性,编写了《实验化学原理与方法》教材。每学期讲授其中与实验内容配套的相关章节。

参加本书编写的还有苏克曼、朱洁、孙瑛、徐苹、金丽萍、方国女、高永煜等。虞大红、张菊芳、王燕等为新实验开发做了许多工作,化学实验中心的叶汝强、张济新、邹文樵等在这方面给予积极支持与鼓励,并提出许多宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

本书初稿经同济大学陈秉垵教授审阅,提出了很多宝贵的意见,我们据此进行了修改。在此谨向陈秉垵教授表示诚挚的谢意。

实验教学的改革是一项任重而道远的任务。我们期望在教学实践中经过教与学等多环节的努力,积极探索,不断总结,使之逐步臻于完善。

编者

1998年12月

目 录

第一章 物质分离提纯与分析	1
实验一 顺反偶氮苯异构体的薄层色谱分析	1
实验二 苯、甲苯的气相色谱分析	3
实验三 乙醇-水溶液的分馏	4
实验四 苯甲酸乙酯的水蒸气蒸馏	5
实验五 苯甲酸乙酯的减压蒸馏	6
实验六 粗乙酰苯胺的重结晶	9
实验七 固体产物的熔点测定	11
实验八 从红辣椒中分离红色素及薄层色谱分析	13
实验九 橘皮中柠檬烯的提取及气相色谱分析	14
实验十 蛋黄卵磷脂的提取	16
实验十一 茶叶中咖啡因的提取及红外光谱的测定	17
实验十二 酪蛋白的等电点分离	21
实验十三 酵母核糖核酸的分离	22
实验十四 粗脂肪含量的测定 (索氏抽提法)	23
第二章 化合物的制备及鉴定	25
实验十五 乙酸正丁酯的制备	25
实验十六 乙酸正丁酯的色谱定性和归一化定量	26
实验十七 1-溴丁烷的制备	27
实验十八 三苯甲醇的制备	29
实验十九 7,7-二氯双环 [4.1.0] 庚烷的制备	31
实验二十 对硝基苯甲酸的制备	32
实验二十一 苯佐卡因的制备	33
实验二十二 肉桂酸的制备	35
实验二十三 107 胶黏剂的制备	37
实验二十四 镇静催眠药巴比妥酸的制备	39
实验二十五 氯化三乙基苄基铵 (TEBA) 的制备	40
实验二十六 N,N-二乙基间甲苯甲酰胺 (避蚊剂) 的制备	41
实验二十七 8-羟基喹啉的制备	44
实验二十八 对位红的制备与棉布染色	45
实验二十九 苯丁醚的制备	47
实验三十 食品抗氧化剂 2-叔丁基对苯二酚的制备	48
实验三十一 环己醇氧化制备环己酮	50

实验三十二	对氯苯甲酸与对氯苯甲醇的制备	50
实验三十三	超声波条件下的安息香缩合反应	52
第三章	物理与化学参数的测定	54
实验三十四	燃烧热的测定	54
实验三十五	不同外压下液体沸点的测定	58
实验三十六	环己烷-乙醇恒压气液平衡相图的绘制	60
实验三十七	氨基甲酸铵分解平衡常数的测定	62
实验三十八	蔗糖转化反应速率系数的测定	65
实验三十九	酯皂化反应动力学	67
实验四十	甲酸液相氧化反应动力学方程式的建立	70
实验四十一	可燃性-氧气-氮气三元系爆炸极限的测定	72
实验四十二	计算机在线测定 B-Z 化学振荡反应	75
实验四十三	溶液表面张力的测定	78
实验四十四	原电池反应电动势及其温度系数的测定	81
实验四十五	强电解质溶液无限稀释摩尔电导的测定	82
实验四十六	金属钝化曲线的测定	85
实验四十七	分子磁化率的测定	87
第四章	综合性实验	91
实验四十八	乙酰苯胺的制备和红外光谱表征	91
实验四十九	固体酸催化剂四氯化锡催化乙酸异戊酯的合成	94
实验五十	微波合成 (±)- α -苯乙胺及苯乙胺的拆分	96
实验五十一	介孔分子筛的制备及其比表面测定	99
附录		105
附录一	化学实验的一般常识	105
一、	实验室规则	105
二、	实验室安全知识	105
三、	有机化学常用玻璃仪器简介和仪器的清洗干燥	106
四、	加热和冷却	109
五、	干燥和干燥剂	110
附录二	化学实验报告基本要求及范例	112
一、	实验预习、记录和实验报告	112
二、	有机实验报告范例 (基本操作)	113
三、	有机实验报告范例 (合成)	114
附录三	部分实验仪器使用方法介绍	117
一、	水银压力计读数的校正及温度计的使用与读数校正	117
二、	旋光仪的使用方法及旋光度的测定	119
三、	DDS-307 型电导率仪	121
四、	JH2X 型数字式恒电位仪	122

五、CT5A 型高斯计	122
六、SDC 数字电位差综合测试仪	123
七、FJ-3001 化学实验通用数据采集与控制仪使用说明	123
八、阿贝折光仪及操作方法	126
九、控温式 YL8023A 微波反应器的使用方法	128
十、GC7890 II 气相色谱仪的使用	128
十一、红外吸收光谱	132
十二、JW-004 型比表面测试仪的使用	136
附录四 化合物的物理常数表	138
一、有机化合物的物理常数	141
二、30.0℃ 环己烷-乙醇二元系组成 (以环己烷摩尔分数表示)-折射率对照表	146
三、不同温度下水的密度、表面张力、黏度、蒸气压	147
四、镍铬-考铜热电偶 (EA-2) 分度表	148
附录五 常用有机化学工具书	149
附录六 部分化学网站网址	151
参考文献	153

第一章 物质分离提纯与分析

实验一 顺反偶氮苯异构体的薄层色谱分析

一、实验目的

1. 了解薄层色谱分析的原理和应用。
2. 掌握薄层色谱分离异构体的方法。

二、实验原理

色谱法是分离提纯和鉴定有机化合物的重要方法，在有机化学、生物化学和医学领域中已得到广泛的应用。色谱法分为柱色谱、纸色谱、薄层色谱、气相色谱及高效液相色谱等几种类型，其中薄层色谱是一种微量（几微克到几十微克）、快速、简单、准确的定性分析方法，可在精制样品、化合物鉴定、跟踪反应进程和柱色谱摸索最佳条件等方面得到应用。

薄层色谱（Thin Layer Chromatography）又称薄层层析，常用 TLC 表示。

薄层色谱是将吸附剂均匀地涂在玻璃板（或某些高分子薄膜）上作为固定相，经干燥、活化后点上待分离的样品，用适当极性的有机溶剂作为展开剂（即流动相）。当展开剂在吸附剂上展开时，由于样品中各组分的吸附能力不同，发生无数次吸附和解吸过程，吸附能力弱的组分（即极性较弱）随流动相迅速向前移动，吸附能力强的组分（即极性较强的）移动慢。利用各组分在展开剂中溶解能力和被吸附剂吸附能力的不同，最终将各组分彼此分开，薄层板上将显示出各种有色斑点（若本身无色则还需加显色剂显色，以确定斑点位置）。在薄板上混合物的每个组分上升的高度与展开剂上升的前沿之比称为该化合物的 R_f 值，又称比移值（见图 1-1）。

$$R_f = \frac{\text{溶质的最高浓度中心至原点中心的距离}}{\text{溶剂前沿至原点中心的距离}} = \frac{d_{\text{斑点}}}{d_{\text{溶剂}}} \quad (1)$$

比移值 R_f 在一定条件下和溶质的分子结构、性能有关，所以不同的溶质在层析过程中的比移值是不同的。但对同一溶质在相同条件下进行层析时，比移值就是一个特有的常数，因而可作为定性分析的依据。

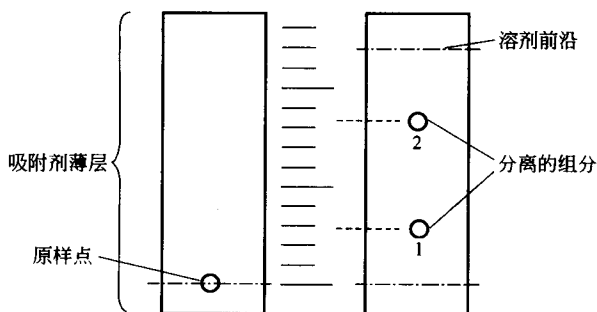
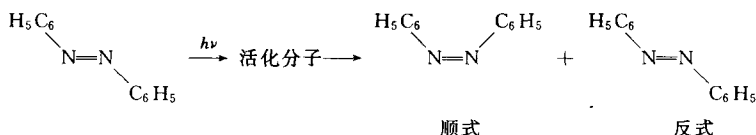


图 1-1 计算 R_f 值示意图

本实验利用薄层色谱法对顺、反偶氮苯异构体进行分离、分析，反式偶氮苯在光的照射下能吸收紫外光形成活化分子。活化分子失去过量的能量回到顺式或反式基态，得到顺式和反式异构体。



在薄层板上，没有经过光照射的偶氮苯只有一个斑点，而经过光照射的偶氮苯则有两个斑点。反式偶氮苯的偶极矩为 0，顺式偶氮苯的偶极矩为 3.0D。两者极性不同，可借薄层色谱把它们分离开，分别测定它们的 R_f 值。

三、仪器与试剂

仪器：广口瓶，载玻片，烘箱，烧杯，毛细管，层析缸等。

试剂：固定相为薄层色谱用硅胶 G（粒度为 100 目）；流动相为无水苯：环己烷 = 1：3（体积比）；反式偶氮苯（试样溶液的配制：取 0.1g 反式偶氮苯溶于 5mL 无水苯中，将此溶液分放于两个小广口瓶中，将一个广口瓶置于太阳光下照射 1h 或用波长为 365nm 的紫外光照射 0.5h，另一个用黑纸包好，避免阳光照射，以与光照后的溶液进行对比）。

四、实验步骤

1. 薄层板的制备与活化

制湿板前首先要制备浆料，称取 1.5g 硅胶 G，搅拌下慢慢加入到盛有 5mL 去离子水的小烧杯中，调成糊状后立即倒在载玻片上（10cm×3cm 载玻片两块），并立即用手指头夹住载玻片两边沿水平方向轻轻振荡，使浆状物表面光滑而且均匀地附在载玻片上，水平放置，同样方法再制一块。要求吸附剂尽可能做得牢固、均匀，厚度约为 0.25~1mm。将铺好的薄层板晾干后，置于 105~110℃ 的烘箱中恒温 0.5h，冷却后备用。

2. 点样

在距薄板一端 1cm 处用笔轻轻画一横线作为起点线，用内径为 1mm 管口平整的毛细管点样，垂直轻轻地点在起点线上，注意毛细管口不要碰到吸附剂。若溶液太稀，一次点样不够，则可待前一次试样点干后，在原点样处再点，点样后的直径不要超过 2mm，点样斑点过大，往往会造成拖尾、扩散等现象，影响分离效果。一块薄层板可以点多个样，但点样点之间距离不能小于 1~1.5cm。

3. 展开

薄层色谱的展开需要在密闭容器内进行，将展开剂 6mL 环己烷和 2mL 苯倒入层析缸中（液层高度约为 0.5cm），待层析缸中充满溶剂蒸气后，再将点好样的薄层板放入缸中展开（薄层板可水平倾斜 45~60°角），注意点样的位置必须要在展开剂的液面之上。当展开剂沿着薄层板展开至前沿距板顶端 0.5~1cm 处时（约 15~20min），取出薄板用铅笔画出前沿的位置、晾干。

4. 计算 R_f 值

用尺子量出斑点中心的移动距离和展开剂前沿的移动距离，并计算出顺、反异构体的 R_f 值。用另一块板做重复操作。

五、思考题

1. 简述薄层色谱的原理及在本实验中的应用。
2. R_f 值可以来解释哪些问题？

3. 物质的 R_f 值受哪些实验条件的影响?
4. 层析缸中展开剂高度超过薄层板上起点线时对薄层色谱有何影响?

实验二 苯、甲苯的气相色谱分析

一、实验目的

1. 了解气相色谱仪的基本结构和工作原理。
2. 学习气相色谱仪的使用方法。
3. 学习、掌握色谱柱的柱效能测定方法。

二、基本原理

色谱柱的柱效能是色谱柱的一项重要指标,可用于考察色谱柱的制备工艺水平以及对试样分离的可能性。在一定色谱条件下,色谱柱的柱效能可用有效塔板数($n_{\text{有效}}$)及有效塔板高度($H_{\text{有效}}$)来表示,塔板数越多或塔板高度越小,色谱柱的分离效能越好。有效塔板数及有效塔板高度的计算公式如下:

$$H_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2 \quad (1)$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}}, t'_R = t_R - t_M \quad (2)$$

式中, t_R 和 t'_R 分别为组分的保留时间和调整时间; t_M 为空气的保留时间(死时间); $Y_{1/2}$ 为色谱峰的半峰宽; Y 为色谱峰的峰底宽度; L 为色谱峰的高度。

由于不同组分在固定相和流动相之间的分配系数不同,因而同一色谱柱对不同组分的柱效能也不相同,所以在讨论 $n_{\text{有效}}$ 时,应注明对何种组分而言。

三、仪器与试剂

仪器:气相色谱仪(热导池检测器),填充色谱柱(固定相:邻苯二甲酸二壬酯;单体:硅烷化白色单体;柱内径:3mm或4mm;柱长:1m或2m),微量注射器(50 μ L或10 μ L)。

试剂:苯、甲苯、邻二甲苯、乙醚等,均为分析纯。分别将2.5mL和甲苯放入50mL容量瓶中,用邻二甲苯稀释至刻度。

四、实验步骤

1. 开启仪器,设定实验操作条件(参见附录三-十 GC7890 型气相色谱仪的操作)

按气相色谱仪操作步骤开启仪器。设定柱温为110 $^{\circ}$ C,汽化温度为150 $^{\circ}$ C,检测器温度为110 $^{\circ}$ C,载气流量为30~40mL $\cdot$ min $^{-1}$ 左右。待仪器上电路和气路系统达到平衡,记录仪器基线平直时,即可进样。

2. 测定试样的保留时间 t_R

用微量注射器吸取3 μ L试样进样,记录试样色谱图,重复两次。

3. 测定死时间 t_M

吸取0.3~0.5mL空气进样,记录空气色谱图,重复两次。

4. 实验完毕后,用乙醚抽洗微量注射器数次,并按仪器操作步骤关闭仪器。

五、数据记录及处理

1. 记录实验条件。

(1) 色谱柱:柱长,内径,固定相

(2) 载气及其流量、柱前压

(3) 柱温, 汽化温度

(4) 检测器, 桥电流, 温度

(5) 进样量

(6) 记录仪量程和纸速

2. 测量空气色谱图中的死时间 (t_M), 以 mm 表示。

3. 测量试样色谱图中苯和甲苯的保留时间 (t_R) 及色谱半峰宽 ($Y_{1/2}$), 均以 mm 表示。

4. 分别计算苯和甲苯在该色谱柱上的有效塔板数 ($n_{\text{有效}}$) 和有效塔板高度 ($H_{\text{有效}}$), 将各数据列表表示。

六、思考题

1. 本实验测得的有效塔板数可说明什么问题?

2. 试比较测得的苯和甲苯的 $n_{\text{有效}}$ 值, 并说明为什么用同一根色谱柱分离不同组分时, $n_{\text{有效}}$ 不同。

实验三 乙醇-水溶液的分馏

一、实验目的

1. 了解分馏的原理及其应用。

2. 掌握简单分馏操作方法。

二、实验原理

蒸馏和分馏是分离、提纯液体有机化合物最重要最常用的方法之一。普通蒸馏主要用于分离两种以上沸点相差较大的液体混合物, 而分馏可分离和提纯沸点相差较小的液体混合物。要用普通蒸馏分离沸点相差较小的液体混合物, 从理论上讲, 只要对蒸馏的馏出液经过反复多次的普通蒸馏, 就可以达到分离目的, 但这样操作既烦琐、费时又浪费极大, 而应用分馏则能克服这些缺点, 提高分离效率。

分馏操作是使沸腾的混合物蒸气通过分馏柱, 在柱内蒸气中高沸点组分被柱外冷空气冷凝变成液体, 流回烧瓶中, 使继续上升的蒸气中低沸点组分含量相对增加, 冷凝液在回流途中与上升的蒸气进行热量和质量的交换, 上升的蒸气中, 高沸点组分又被冷凝下来, 低沸点组分继续上升, 在柱中如此反复的汽化、冷凝。当分馏柱效率足够高时, 首先从柱上面出来的是纯度较高的低沸点组分, 随着温度的升高, 后蒸出来的主要是高沸点组分, 留在蒸馏烧瓶中的是一些不易挥发的物质。

分馏原理也可通过二元沸点-组成曲线 (图 3-1) 来说明。图中下面一条曲线是指在同一温度下, 与沸腾液体相平衡时蒸气的组成。例如某混合物在 90°C 沸腾, 其液体含化合物 A 58% (摩尔分数)、化合物 B 42% (摩尔分数), 见图中 C_1 , 而与其相平衡的蒸气相含 A 78% (摩尔分数), B 22% (摩尔分数), 见图中 V_1 , 该蒸气冷凝后为 C_2 , 而与 C_2 相平衡的蒸气相 V_2 , 其组成 A 为 90% (摩尔分数), B 为 10% (摩尔分数)。由此可见, 在任何温度下气相总是比与之相平衡的沸腾液相有更多的易挥发的组分, 若将 C_2 继续多次汽化、多次冷凝, 最后可将 A 和 B 分开。但必须指出, 凡能形成共沸组成的混合物都具有固定沸点, 这样的混合物不能用分馏方法分离。

三、仪器与试剂

仪器：如图 3-2 所示的分馏装置。

试剂：60%乙醇水溶液 100mL。

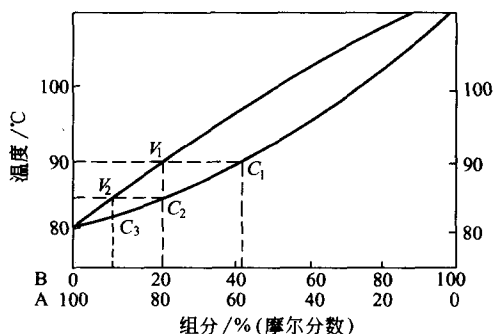


图 3-1 A-B 系统沸点-组成曲线

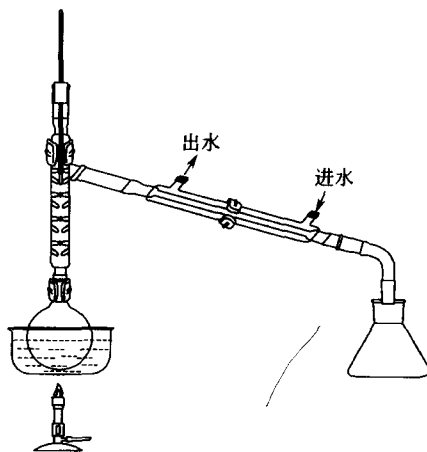


图 3-2 分馏装置

四、实验步骤

1. 将 100mL 浓度约为 60% 的乙醇水溶液倒入 250mL 的圆底烧瓶中，加入 2 粒沸石，安装好分馏装置，分馏柱上包上保温石棉绳。

2. 打开冷凝水，用水浴加热圆底烧瓶，至瓶内溶液沸腾，蒸气慢慢升入分馏柱，此时要严格控制加热温度，使蒸气缓慢上升到柱顶。

3. 当蒸气温度为 78°C 时，若已有前馏分，此时要调换接受器，收集流出液，并保持馏出液的速度在每秒 1~2 滴。

4. 外界条件不变的条件下，当蒸气温度持续下降时，可停止加热，所得馏出液约 50~60mL。

5. 用酒精比重计测定馏出液的质量百分比浓度。

6. 记录馏出液的馏出温度范围、质量分数、体积及前馏分和残留液的体积。

五、思考题

1. 分馏与简单蒸馏在原理及应用上有何不同？
2. 分馏装置中，温度计的位置应如何放置？过高、过低对馏出结果有何影响？
3. 为什么要加入沸石？在液体沸腾时可否补加沸石？为什么？
4. 可否用反复分馏得到 100% 的乙醇？为什么？可采用什么方法制取 100% 的乙醇？

实验四 苯甲酸乙酯的水蒸气蒸馏

一、实验目的

1. 了解水蒸气蒸馏的原理及应用。
2. 掌握水蒸气蒸馏装置和操作方法。
3. 掌握分液漏斗的使用和保养方法。

二、实验原理

水蒸气蒸馏是分离和提纯有机化合物的常用方法，但被提纯的物质必须具备以下条件：

- (1) 不溶或难溶于水。
- (2) 与水一起沸腾时不发生化学变化。
- (3) 100℃左右时该物质的蒸气压至少在 1.33kPa (10mmHg) 以上。

在难溶或不溶于水的有机物中通入水蒸气或与水共热,使有机物和水一起蒸出,这种操作称为水蒸气蒸馏。根据分压定律,这时混合物的蒸气压应该是各组分蒸气压之和,即:

$$p_{\text{总}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{A}} \quad (1)$$

式中, $p_{\text{总}}$ 是混合物的总蒸气压; $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的蒸气压; p_{A} 为不溶或难溶于水的有机物的蒸气压。

当 $p_{\text{总}}$ 等于 101.325kPa 时,该混合物开始沸腾。显然,混合物的沸点低于任何一个组分的沸点,即该有机物在比其正常沸点低得多的温度下,可被蒸馏出来。馏出液中有机物的质量 (m_{A}) 与水的质量 ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) 之比,应等于两者的分压 (p_{A} 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$) 与各自分子质量 (M_{A} 和 $M_{\text{H}_2\text{O}}$) 乘积之比。

$$m_{\text{A}}/m_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{A}}M_{\text{A}}/(p_{\text{H}_2\text{O}}M_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2)$$

三、仪器与试剂

仪器: 水蒸气蒸馏装置由水蒸气发生器和简易蒸馏装置两部分组合而成。见图 4-1。

试剂: 粗苯甲酸乙酯 10mL, 无水氯化钙。

四、实验步骤

1. 在水蒸气发生器中注入其容积 1/2~2/3 的水,加 10mL 粗苯甲酸乙酯于三口烧瓶中,按图 4-1 安装好实验装置。打开 T 形管上的夹子,开通冷凝水。

2. 加热水蒸气发生器使水沸腾。待 T 形管上有蒸气冲出时,将夹子关闭,让蒸气通入三口烧瓶中,不久即有混浊液流入接受器,调节馏出速度为 2~3 滴每秒。

3. 待馏出液透明澄清时,可停止蒸馏。先打开 T 形管上的夹子,再停止加热。

4. 将馏出液转入分液漏斗中,静置分层,分出有机相,置于小锥形瓶中,加适量干燥剂无水氯化钙至透明,用三角漏斗滤去干燥剂,用量筒量取体积。

五、思考题

1. 水蒸气蒸馏分离的原理是什么?有什么实用意义?
2. 安全管和 T 形管各起什么作用?
3. 如何判断水蒸气蒸馏的终点?
4. 停止水蒸气蒸馏时的操作顺序是什么?为什么?
5. 使用分液漏斗应注意些什么?

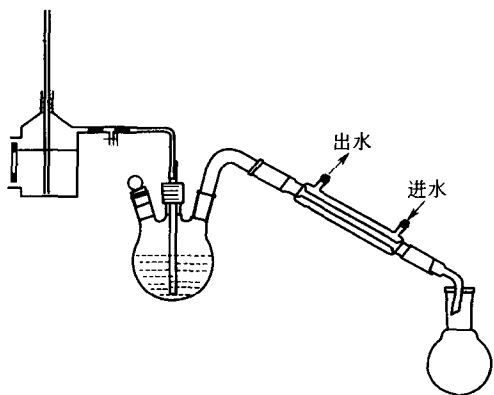


图 4-1 水蒸气蒸馏装置

实验五 苯甲酸乙酯的减压蒸馏

一、实验目的

1. 了解减压蒸馏的原理和应用。

2. 掌握减压蒸馏仪器的安装和操作方法。

二、实验原理

高沸点有机化合物或在常压下蒸馏易发生分解、氧化或聚合的有机化合物，常可采用减压蒸馏进行分离、提纯。

液体的沸点随外界压力变化而变化，若系统的压力降低了，则液体的沸点温度也随之降低，化合物的沸点与压力之间的关系可粗略估算，当压力降低到 2.666kPa (20mmHg) 时，多数有机物的沸点将比正常沸点降低 100~120℃。要正确了解物质在不同压力下的沸点，可从有关文献中查阅压力-温度关系图或计算表，也可从经验曲线图 5-1 中近似地推算其在不同压力下的近似沸点。

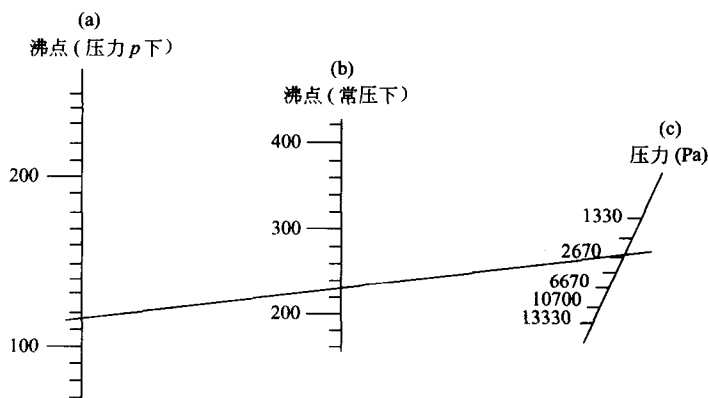


图 5-1 有机液体的沸点-压力经验计算图

如某化合物在常压的沸点为 234℃，欲找其 2.666kPa 压力下的沸点，可在图 5-1 的 b 线上找出相当于 234℃ 的点，将此点与 c 线上 2.666kPa 处的点连成一直线，此直线延长与 a 线相交，此交点即为该化合物在 2.666kPa 时的沸点，约为 118℃。

三、仪器与试剂

仪器：减压蒸馏装置是由蒸馏、抽气、测压和保护四部分组成，见图 5-2。

试剂：苯甲酸乙酯 20mL。

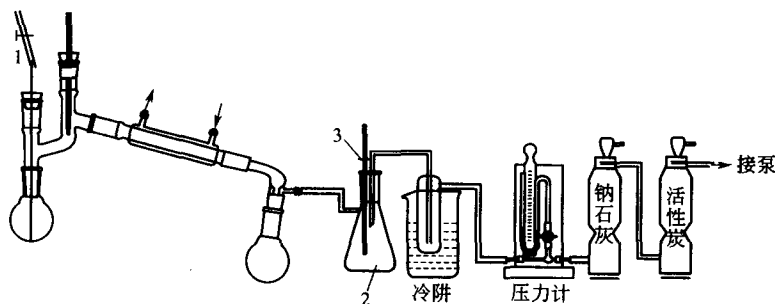


图 5-2 减压蒸馏装置

1—末端拉成毛细管的厚壁玻璃管；2—吸滤瓶；3—三通活塞

蒸馏部分由圆底烧瓶、克氏蒸馏头、冷凝管、接引管（多头接引管）和接受器组成。在克氏蒸馏头带有支管一侧的上口插温度计，另一口则插一根末端拉成毛细管的厚壁玻璃管 1，毛细管下端离瓶底约 1~2mm，在减压蒸馏中，毛细管主要起到沸腾中心、搅动的作用，

防止暴沸并保持沸腾平稳。

在减压蒸馏装置中,接引管一定要带有支管,该支管与抽气系统连接,在蒸馏中若要收集不同馏分,则可用多头接引管,见图 5-3。

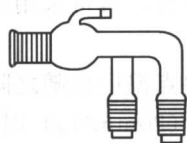


图 5-3 多头接引管

多头接引管也要带有支管,根据馏程范围可转动多头接引管集取不同馏分。接受器可用圆底烧瓶、吸滤瓶等耐压器皿,但不能用锥形瓶。

保护系统是由安全瓶(通常是吸滤瓶)、冷阱和两个或两个以上的吸收塔组成。吸滤瓶 2 的瓶口上装两孔橡皮塞,一孔通过玻璃管、橡皮管依次与冷阱、水银压力计及吸收塔油泵相连接,另一孔接二通活塞 3。安全瓶的支口与接引管上部的支管通过橡皮管连接。安全瓶的作用是使减压系统中的压力平稳,即起缓冲作用。二通活塞 3 可用来调节系统压力和放空。冷阱一般放在广口保温瓶中,用冰-盐等冷却剂冷却,目的是把减压系统中低沸点有机溶剂充分冷凝下来,以保护油泵。泵前装有两个或三个吸收塔,吸收塔内的吸收剂的种类常由蒸馏液体性质而定。一般有无水氯化钙,固体氢氧化钠,粒状活性炭、石蜡片和分子筛等。其目的是吸收酸性气体、水蒸气和有机蒸气。若用水泵减压,则不需要吸收装置。

测量减压系统的压力可用水银压力计。一般有一端封闭的封闭式 U 形压力计和开口式压力计,见图 5-4。压力计的使用方法是,开口 U 形压力计一端接在安全瓶或冷阱上,另一端通大气,当减压系统压力稳定时,先读下两臂水银柱高度之差(注意:1mmHg=133.322Pa),然后用实测的大气压力减去该差值,即为系统的压力或真空度。封闭式 U 形压力计其两水银柱差即为系统的压力,也可用数字式真空压力计测压,表上读数有 mmHg 或 kPa,两个读数可相互切换,表上显示的读数为负值,将大气压和表上读数相加,就得到了系统的压力。

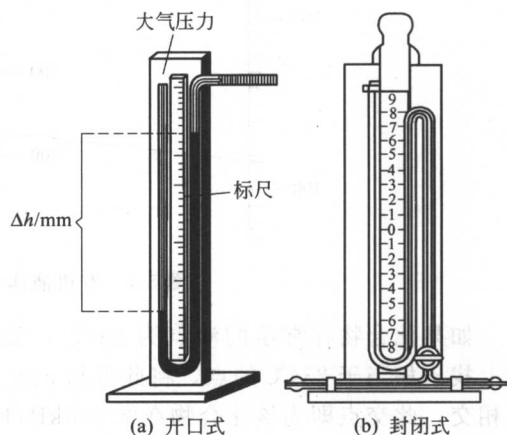


图 5-4 U 形水银压力计

抽气减压,实验室常用水泵或油泵减压。水泵因其结构、水压和水温等因素,不易得到较高的真空度。油泵可得到较高的真空度,好的可抽真空度至 13.3Pa。油泵结构较为精密,如果有挥发性的有机溶剂、水或酸性蒸气进入,会损坏油泵的机械结构和降低真空泵油的质量。如果有机溶剂被油吸收,会增加蒸气压而降低抽真空的效能;若水蒸气被吸入,会使油乳化,使泵油品质变坏;酸性蒸气的吸入能腐蚀机械,因此使用油泵时必须十分注意。

四、实验步骤

1. 按图 5-2 安装好减压装置(每组 3 人),蒸馏部分磨口连接要紧密配合,也可在装置的各个磨口处适当地涂一点真空脂。
2. 检查装置的气密性,系统的低压至少要达到 1.3kPa (10mmHg)。
3. 将 20mL 苯甲酸乙酯倒入圆底烧瓶中,然后小心插入毛细管。
4. 先打开安全瓶上的二通活塞,开泵抽气,慢慢关闭安全瓶上的二通活塞,调节毛细管上的螺旋夹,使液体中产生连续而平和的小气泡。
5. 开启冷凝水,慢慢打开压力计上的活塞,调节二通活塞 3,使压力读数为 1.3~2.7kPa 左右,加热,控制馏速为每秒 1~2 滴,当系统达到稳定时,立即记下压力和温度,作为第一组数据。

6. 移去热源, 调节三通活塞 3, 使压力为 4.0 ~ 5.3kPa、6.7 ~ 8.0kPa 和 10.7 ~ 13.3kPa, 重复同样操作, 记下第二、第三、第四组数据。

7. 上述数据填入下表, 并根据文献值找出相应压力下的沸点温度。

编 号	压力/Pa	实际温度/℃	文献温度/℃
1			
2			
3			
4			

8. 停止蒸馏, 蒸馏结束后, 一定要先移去热源, 旋开毛细管上端的螺旋夹子, 再慢慢打开安全瓶上的活塞, 使水银压力计恢复原状。再关闭油泵, 最后拆卸仪器。用数字式真空压力计测压时, 将压力计与蒸馏系统断开后, 再开泵抽 1~3min, 即用空气置换表中的有机物气氛, 可使压力计的使用寿命延长。

五、思考题

1. 什么是减压蒸馏? 有什么实用意义?
2. 如何检查减压系统气密性?
3. 油泵减压和水泵减压时是否都需要吸收保护装置? 为什么?
4. 开始减压蒸馏时, 为什么先抽气再加热? 而结束时为什么先停止加热, 再关系? 顺序能否颠倒? 为什么?

实验六 粗乙酰苯胺的重结晶

一、实验目的

1. 了解重结晶法提纯固体有机物的原理和意义。
2. 掌握重结晶的基本操作方法 (包括回流、抽滤、热过滤、脱色等)。

二、实验原理

重结晶法是提纯固体有机物的常用方法。从有机反应物或天然有机化合物中要得到纯的固体有机化合物往往要通过重结晶。

固体有机化合物在溶剂中的溶解度随温度的变化而改变, 一般随着温度的升高溶解度增加, 反之溶解度降低。如果把固体有机物溶解在热的溶剂中制成饱和溶液, 然后冷却到室温以下, 则溶解度降低, 原溶液变成过饱和溶液, 这时就会有结晶固体析出。利用溶剂对被提纯物质和杂质的溶解度的不同, 使杂质在热滤时被除去或冷却后被留在母液中, 可达到提纯固体化合物的目的。重结晶提纯方法主要用于提纯杂质含量小于 5% 的固体有机化合物, 杂质过多会影响结晶速度或妨碍结晶的生长。

重结晶的关键是选择适宜的溶剂。合适的溶剂必须具备以下条件。

1. 与被提纯的物质不起化学反应。
2. 被提纯物质在热溶剂中溶解度大, 冷却时溶解度小, 而杂质在冷、热溶剂中溶解度都较大, 杂质始终留在母液中。或者杂质在热溶剂中不溶解, 这样在热过滤时也可把杂质除去。
3. 溶剂易挥发, 但沸点不宜过低, 便于与结晶分离。

4. 价格低、毒性小、易回收、操作安全。

常用的重结晶溶剂及有关性质见表 6-1。

表 6-1 常用的重结晶溶剂

溶 剂	沸点/℃	冰点/℃	相对密度	与水的混溶性 ^①	易燃性 ^②
水	100	0	1.0	+	0
甲醇	64.96	<0	0.7914 ²⁰	+	+
95%乙醇	78.1	<0	0.804	+	+++
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

①“+”表示混溶；“-”表示不混溶。

②“0”表示不燃；“+”表示易燃；“+”越多，表示易燃程度越大。

选择溶剂的具体试验方法如下：取 0.1g 结晶固体于试管中，用滴管逐滴加入溶剂，并不断振荡试管，待加入溶剂约为 1mL 时，注意观察是否溶解，若完全溶解或间接加热至沸完全溶解，但冷却无结晶析出，表明该溶剂是不适用的；若此物质完全溶解于 1mL 沸腾的溶剂中，冷却后析出大量结晶，这种溶剂一般认为是合适的；如果试样不溶于或未完全溶于 1mL 沸腾的溶剂中，则可逐步添加溶剂，每次约加 0.5mL，并继续加热至沸，当溶剂总量达 4mL 加热后样品仍未全溶（注意未溶的是否是杂质），表明此溶剂也不适用；若该物质能溶于 4mL 以内热溶剂中，冷却后仍无结晶析出，必要时可用玻璃棒摩擦试管内壁或用冷水冷却，促使结晶析出，若晶体仍不能析出，则此溶剂也是不适合的。

按上述方法对几种溶剂逐一试验、比较，可选出较为理想的重结晶溶剂。当难以选出一种合适的溶剂时，常使用混合溶剂。混合溶剂一般由两种彼此可互溶的溶剂组成，其中一种较易溶解结晶，另一种较难或不能溶解。常用的混合溶剂有乙醇-水，乙醇-乙醚，乙醇-丙酮，乙醚-石油醚，苯-石油醚等。

三、仪器与试剂

仪器：见图 6-1。

试剂：粗乙酰苯胺 5g，15%乙醇-水约 50mL。

四、实验步骤

本实验为两人一组。

1. 称取 5g 粗乙酰苯胺放入 100mL 的圆底烧瓶中，加入 15%的乙醇溶液约 30mL，投入 2 粒沸石，装上回流冷凝管（见图 6-1），打开冷却水。

2. 水浴加热，保持乙醇回流，观察固体溶解情况，若烧瓶底部仍有固体或黄色油状物，可从冷凝管上口逐次补加乙醇溶液，每次 5mL，直至固体恰好完全溶解，再过量 5mL。

3. 移去水浴，待反应液稍冷后，取下圆底烧瓶，加入少许活性炭脱色，继续在水浴上加热，保持回流 5~10min。

4. 在制备饱和溶液的同时，剪好滤纸并将布氏漏斗和吸滤瓶放在水浴中预热。

5. 按图 6-2 安装好热的抽滤装置。放上滤纸，用热水润湿，抽紧，将热溶液趁热抽滤，