



高等学校教材

实验化学(Ⅱ)

陈大勇 肖繁花 欧 伶 编



6-3
4/2

化学工业出版社

高 等 学 校 教 材

实 验 化 学 (Ⅱ)

陈大勇 肖繁花 欧 伶 编

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

实验化学 (Ⅰ) / 陈大勇等编. — 北京: 化学工业出版社, 1999
(高等学校教材)
ISBN 7-5025-2681-1

I. 实… II. 陈… III. 化学实验-高等学校-教材
N. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 42836 号

高等学校教材

实 验 化 学 (Ⅰ)

陈大勇 肖繁花 欧 伶 编

责任编辑: 梁 虹 陈有华

责任校对: 李 丽 李 林

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 5 $\frac{3}{4}$ 字数 129 千字

2000 年 1 月第 1 版 2000 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2681-1/G · 703

定 价: 9.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

《实验化学(I)》与《实验化学(II)》及《实验化学原理与方法》。组合为全新的“实验化学”教材,它是将传统的无机、分析、有机、物化等化学实验课程进行整体优化而组成的。本书以实验方法的设计与建立、实践能力的培养与训练为主线,共精选了有一定代表性的实验37个,组成三大板块:物质分离与提纯、化学合成分析、物理与化学参数的测定,内容翔实而有深度。在部分实验中增加了“进一步讨论”,起到了拓宽视野、面向学科前沿的作用。

本书为高等学样理工科专业的实验课教材,也可供从事化学实验工作或化学研究工作人员参考。



C616508

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，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上《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，在此表示衷心感谢。

本书初稿经同济大学陈秉垷教授审阅，提出了很多宝贵的意见，我们据此进行了修改。在此谨向陈秉垷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，逐步臻于完善。

编者

1998年12月

目 录

第一章 物质分离与提纯	1
实验 1 顺、反偶氮苯异构体的薄层色谱分析	1
实验 2 纸层析法分离与鉴定金属离子	2
实验 3 苯、甲苯气相色谱分析	4
实验 4 乙醇-水溶液的分馏	5
实验 5 粗苯甲酸乙酯的水蒸气蒸馏	7
实验 6 苯甲酸乙酯的减压蒸馏	8
实验 7 粗乙酰苯胺重结晶	11
实验 8 咖啡因的提取	13
实验 9 酪蛋白的等电点分离	15
实验 10 酵母核糖核酸的分离	16
实验 11 环己烷-乙醇恒压气液平衡相图绘制	17
第二章 化学合成与分析	20
实验 12 乙酸正丁酯的合成	20
实验 13 乙酸正丁酯的色谱定性和归一化定量	21
实验 14 乙酰苯胺的合成	22
实验 15 1-溴丁烷的合成	23
实验 16 三苯甲醇合成与提纯	25
实验 17 7,7-二氯双环 [4.1.0] 庚烷的合成	26
实验 18 对硝基苯甲酸的合成	28
实验 19 苯佐卡因的合成	29
实验 20 肉桂酸的合成	31
实验 21 对位红的合成与棉布染色	33
实验 22 苯丁醚的合成	35
实验 23 Folin-酚法测定蛋白质含量	36
实验 24 RNA 的定量测定——Fiske-Subbarow 定磷法	37
第三章 物理与化学参数的测定	40
实验 25 不同外压下水的沸点测定	40
实验 26 沸点升高法测定物质的摩尔质量	42
实验 27 无机盐溶解热的测定	45
实验 28 计算机联用测定有机物燃烧热	47
实验 29 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定	52
实验 30 酯皂化反应速率常数的测定	54
实验 31 微机处理酯皂化反应实验数据	57
实验 32 甲酸液相氧化反应动力学方程式的建立	57

实验 33	B-Z 化学振荡反应	60
实验 34	原电池反应电动势及其温度系数的测定	63
实验 35	金属钝化曲线的测定	65
实验 36	沉降分析	67
实验 37	分子磁化率的测定	71
附录		75
附录 1	102G 型气相色谱仪的操作	75
附录 2	30.0℃ 时环己烷-乙醇二元系统的组成-折射率对应表	77
附录 3	气压计、U 形汞压力计读数的温度校正以及水银温度计露茎校正计算公式 ...	79
附录 4	标准电池、甘汞电极的反应电势随温度变化的计算公式	79
附录 5	JH2X 型数字式恒电位仪使用说明	79
附录 6	化合物的物理常数表	80
1.	略字表	80
2.	无机化合物的物理常数	81
3.	有机化合物的物理常数	82
4.	有机化合物的分子式索引	84

第一章 物质分离与提纯

实验 1 顺、反偶氮苯异构体的薄层色谱分析

一、实验目的

1. 了解薄层色谱的原理和应用。
2. 掌握薄层色谱的操作方法。

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。色谱法可分为柱色谱、纸色谱、薄层色谱、气相色谱及高效液相色谱等类型，其中薄层色谱是一种微量、快速、简单、准确的分析分离方法。

薄层色谱又称薄层层析 (thin layer chromatography)，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，用适当的极性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，由于样品中各组分对吸附剂吸附能力不同，发生无数次吸附和解吸过程。吸附能力弱的组分 (即极性较弱的) 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

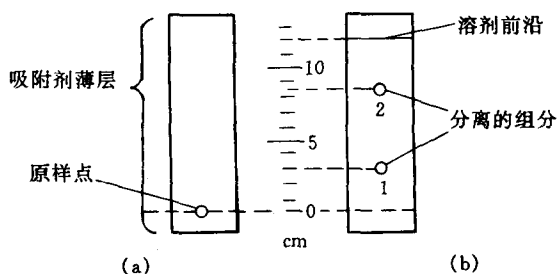


图 1-1 计算 R_f 值示意图

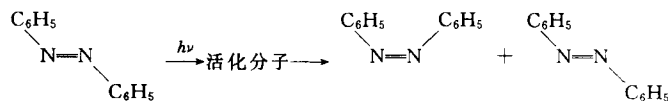
解能力和被吸附剂吸附能力的不同，最终将各组分彼此分开，薄层板上将显示出各种有色斑点 (若本身无色则还需加显色剂显色，以确定斑点位置)。在薄板上混合物的每个组分上升的高度与展开剂上升的前沿之比称为该化合物的 R_f 值，又称比移值 (见图 1-1)。

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

$$R_{f,2} = \frac{8.4\text{cm}}{12\text{cm}} = 0.70, R_{f,1} = \frac{3\text{cm}}{12\text{cm}} = 0.25 \quad (1-2)$$

比移值 (R_f) 在一定条件下与溶质的分子结构、性能有关，所以不同的溶质在层析过程中比移值是不同的。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。

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，反式偶氮苯在光照射下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。得到顺式和反式偶氮苯的异构体。



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二个斑点。

三、试剂与器材

试剂：固定相为薄层层析用硅胶 G（粒度为 180 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，置一个广口瓶于太阳光下照射 1h 或用波长为 365nm 的紫外光照射 0.5h，另一个瓶用黑纸包好，避免阳光照射，以与光照后的溶液进行对比）。

器材：广口瓶，载玻片，烘箱，烧杯，毛细管，层析缸等。

四、实验步骤

1. 薄层板的制备。将清洁干燥的载玻片（10cm×3cm）放平，另将 1.5g 硅胶 G 和 3.5mL 去离子水置于小烧杯中，调成糊状后立即倒在载玻片上，并立即用手指头夹住载玻片两边沿水平方向轻轻振荡，使浆状物表面光滑且均匀附在载玻片上，水平放置，同样方法再制一块备用。

2. 薄层板的活化。将铺好的薄层板晾干后，置于 105~110℃ 的烘箱中，恒温 0.5h，冷却后待用。

3. 点样。取管口平整的毛细管（内径 1mm），吸取光照后的偶氮苯溶液，在离薄层板边沿 1cm 的起点线上轻轻点样（注意勿接触薄层），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。再用另一毛细管吸取未经光照的反式偶氮苯溶液在同一块板上点样，两点之间的间距为 1cm。

4. 展开。将展开剂 6mL 环己烷与 2mL 苯倒入小层析缸中（液层高度约 0.5cm），盖上层析缸盖子，待容器内溶剂蒸气达到饱和后，将点好样的薄层板放入缸中进行展开（盖好层析缸）。薄层板与水平成 45°~50°角。当展开剂展开，前沿上升到离板的末端约 1cm 处（约 15~20min），取出薄板，立即用铅笔划出前沿的位置并晾干。

5. 计算 R_f 值。用尺量出斑点中心的移动距离和展开剂前缘的移动距离，并计算出顺、反偶氮苯的 R_f 值。

6. 用另一块板重复 2、3、4 操作。

五、思考题

1. 简述薄层层析的原理及在本实验中的应用。
2. R_f 值可以用来解释哪些问题？
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点样线时对薄层色谱有何影响？

实验 2 纸层析法分离与鉴定金属离子

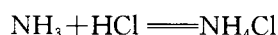
一、实验目的

1. 掌握用纸层析法分离 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的基本原理及操作技术。

2. 掌握相对比移值 R_f 的计算及其应用。

二、实验原理

纸层析又称纸上层析，简称 PC。它是在滤纸上进行的色层分析法。在滤纸的下端点上 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的混合液，将滤纸插入盛有适量盐酸和丙酮的容器中。滤纸纤维素所吸附的水是固定相，盐酸丙酮溶液是流动相，又称展开剂。由于毛细作用，展开剂沿着滤纸上升，当它经过所点的试液时，试液的每个组分向上移动。 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 各组分在固定相和流动相中具有不同的分配系数，即在两相中具有不同的溶解度。在水中溶解度较大的组分倾向于滞留在某个位置，向上移动的速度较慢；而在盐酸丙酮溶液中溶解度较大的组分倾向于随展开剂向上流动，向上流动的速度较快。通过足够长的时间后所有组分可以得到分离。然后，分别用氨水和硫化钠溶液喷雾，氨与盐酸反应生成氯化铵。



硫化钠与各组分生成黑色硫化物 (Fe_2S_3 、 CoS 、 NiS 、 CuS)。

各组分在纸层析中的相对比移值用 R_f 表示：

$$R_f = \frac{\text{斑点中心移动距离}}{\text{溶剂前沿移动距离}} = \frac{h}{H} \quad (2-1)$$

R_f 值与溶质在固定相和流动相间的分配系数有关。当层析纸（滤纸）、固定相、流动相的温度一定时，每种物质的 R_f 值为一定值。所以各金属离子的分离情况可用比移值 R_f 来衡量，并用它们与 NH_3 、丁二酮肟、 Na_2S 等显色剂反应来确证，以达到分离分析的目的。

三、试剂与器材

试剂： HCl ($6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，丙酮，浓氨水， Na_2S ($0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， FeCl_3 ($0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， CoCl_2 ($0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， NiCl_2 ($0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， CuCl_2 ($0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， FeCl_3 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 混合液（溶液浓度均为 $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。

器材：滤纸 $13\text{cm} \times 16\text{cm}$ ， $\phi 0.1\text{cm}$ 毛细管（学生自己拉制），800mL 烧杯，塑料薄膜。

四、实验步骤

1. 取一张 $13\text{cm} \times 16\text{cm}$ 的滤纸作层析纸。以 16cm 长的边为底边，距离底边 2cm 处用铅笔画一条与底边平行的基线，按图 2-1 将纸折叠成 8 片，除左右最外两片以外，在每片铅笔线的中心位置上依次写上 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 混合物和未知样品。

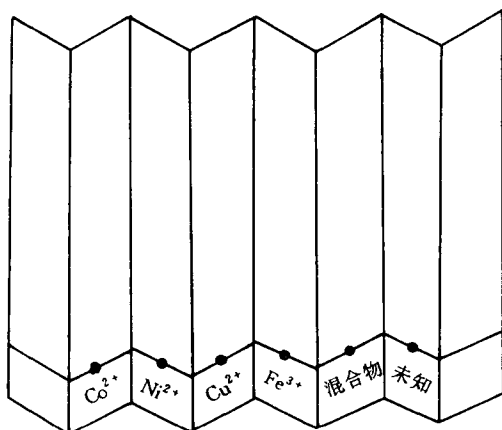


图 2-1 滤纸折叠示意图

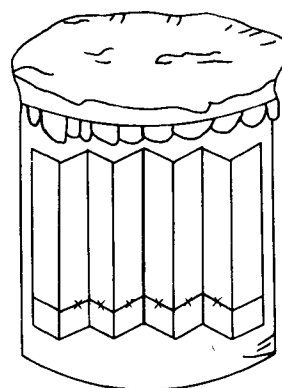


图 2-2 纸层析简易装置示意图

2. 分别配制浓度为 $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 溶液和它们的混合液，用干净的专用毛细管分别在层析纸上按上述指定位置点样，最后用专用毛细管点未知样品。每种试液的斑点直径应小于 0.5cm 。让层析纸上试液的斑点自然干燥。

3. 在 800mL 烧杯中加丙酮 35mL 、 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 10mL ，盖上塑料薄膜轻轻振摇烧杯，充分混和展开剂。揭开塑料薄膜，按图 2-2 所示把层析纸放入烧杯内，展开剂液面应略低于层析纸上的铅笔线，盖上塑料薄膜，用橡皮筋固定。

4. 仔细观察与记录在层析过程中发生的现象。当展开剂前沿上升离层析纸顶部 2cm 处停止层析，取出层析纸，及时用铅笔画下展开剂前沿位置。

5. 在通风橱内自然干燥层析纸。干燥后用浓氨水喷雾，使之润湿，再喷 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫化钠溶液，自然干燥层析纸。

五、实验现象记录与数据处理

1. 记录各组分在层析时显示的颜色。

2. 用铅笔画下各黑斑点的轮廓，测量斑点中心位置至基线的垂直距离 h ；测量展开剂前沿至基线垂直距离 H （精确至 0.1cm ）；记录测量结果。

3. 计算 R_f 值。

4. 根据对照试验（颜色、 R_f 值），试判断未知组分中是何种物质。

实验现象记录和数据处理的

层析物质名称	FeCl_3	CoCl_2	NiCl_2	CuCl_2	混合物	未知物
层析时颜色						
喷雾氨水显色						
喷雾硫化钠显色						
h 值						
H 值						
R_f 值						

实验 3 苯、甲苯气相色谱分析

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。
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操作水平以及估计对试样分离的可能性。在一定色谱条件下，色谱柱的柱效可用有效塔板数 ($n_{\text{有效}}$) 及有效塔板高度 ($H_{\text{有效}}$) 来表示，塔板数愈多或塔板高度愈小，色谱柱的分离效能愈好。有效塔板数及有效塔板高度的计算公式如下：

$$H_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2 \quad (3-1)$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}}, t'_R = t_R - t_M \quad (3-2)$$

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); $Y_{1/2}$ 为色谱峰的半峰宽度; Y 为色谱峰的峰底宽度; L 为色谱峰的长度。

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。所以在报告 $n_{\text{有效}}$ 时, 应注明对何种组分而言。

三、试剂与器材

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

器材: 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; 担体: 硅烷化白色担体; 柱内径: 3 或 4mm; 柱长: 1m 或 2m), 微量注射器(50 μ L 或 10 μ L)。

四、实验步骤

1. 开启仪器, 设定实验操作条件(参见附录 1 102G 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, 气化温度为 150 $^{\circ}$ C, 检测器温度为 110 $^{\circ}$ C; 载气流量为 30~40mL $\cdot$ min $^{-1}$ 左右; 记录仪的量程为 5mV, 纸速 600mm $\cdot$ h $^{-1}$ 。待仪器上电路和气路系统达到平衡、记录仪基线平直时, 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 试液进样, 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, 气化温度;

(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) 及色谱半峰宽度 ($Y_{1/2}$), 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 4 乙醇-水溶液的分馏

一、实验目的

1. 了解分馏原理及其应用。

2. 正确掌握简单分馏操作。

二、实验原理

蒸馏和分馏都是分离提纯液体有机化合物的重要方法。然而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，而分馏是分离和提纯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，也可以分离沸点相差较小的液体混合物。但这样做，操作既烦琐、费时又浪费很大，而应用分馏则能克服这些缺点，提高分离效率（参见《实验化学原理与方法》第四章，第四节）。

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含低沸点组分相对增加。冷凝液在回流途中遇到上升的蒸气，两者之间进行了热量与质量的交换，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，在柱中如此反复地气化、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（图 4-1）来说明。图中下面一条曲线是 A、B 两种化合物不同组成时的液体混合物沸点，而上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 4-1 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 继续经过多次气化，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、试剂与器材

试剂：60%乙醇水溶液 100mL。

器材：如图 4-2 所示的分馏装置。

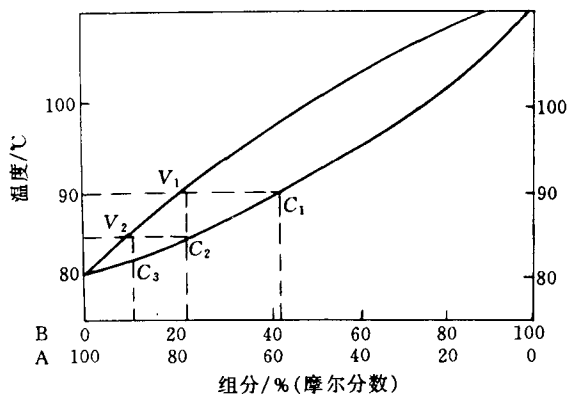


图 4-1 A-B 系统沸点-组成曲线图

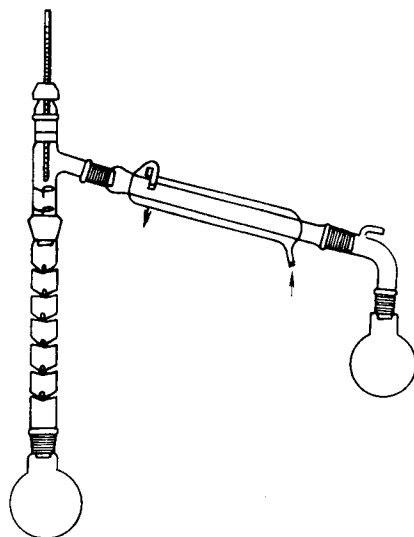


图 4-2 分馏装置

四、实验步骤

1. 按图 4-2 安装分馏装置。必要时需在分馏柱上包上保温石棉绳。
2. 在 250mL 圆底烧瓶中, 加入 60% 的乙醇水溶液 100mL, 并加入 2~3 粒沸石。
3. 打开冷凝水, 用水浴加热到溶液沸腾, 蒸气慢慢升入分馏柱。此时要严格控制加热温度, 使蒸气慢慢上升到柱顶。
4. 注意观察温度的读数, 当蒸气温度约为 78℃ 时, 收集馏出液, 馏出液速度控制在每秒 1~2 滴。
5. 当蒸气温度发生持续下降时, 即可停止加热, 得到约 50~60mL 馏出液。
6. 用酒精比重计测定馏出液的质量分数。
7. 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? 通过得到的实验结果比较说明之。
2. 分馏装置中, 温度计的位置如何? 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% 乙醇? 为什么? 可采用什么方法制取 100% 乙醇?

实验 5 粗苯甲酸乙酯的水蒸气蒸馏

一、实验目的

1. 了解水蒸气蒸馏原理及其应用。
2. 掌握水蒸气蒸馏的装置和操作。
3. 掌握分液漏斗的使用和保管。

二、实验原理

水蒸气蒸馏也是分离和提纯有机化合物的常用方法 (参见《实验化学原理与方法》第四章的第四节), 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在 100℃ 左右该物质蒸气压至少在 1.33kPa 以上。

水蒸气蒸馏常用于下列几种情况:

- (1) 在常压下易发生分解的高沸点有机物。
- (2) 含有较多固体的混合物, 而用一般蒸馏、萃取或过滤等方法又难以分离。
- (3) 混合物中含有大量树脂状的物质或不挥发性杂质, 采用蒸馏、萃取等方法也难以分离。

在难溶或不溶于水的有机物中通入水蒸气或与水一起共热, 使有机物随水蒸气一起蒸馏出来, 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:

$$p_{\text{总}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{A}} \quad (5-1)$$

式中 $p_{\text{总}}$ 是混合物总蒸气压; $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 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} 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$) 与各自相对分子质量 (M_{A} 和 $M_{\text{H}_2\text{O}}$) 乘积之比。

$$\frac{m_A}{m_{H_2O}} = \frac{p_A M_A}{p_{H_2O} M_{H_2O}} \quad (5-2)$$

三、试剂与器材

试剂：粗苯甲酸乙酯 10mL，或粗乙酸正丁酯 20mL。

器材：水蒸气蒸馏装置是由水蒸气发生器和简易蒸馏装置两部分组合而成（见图 5-1）。

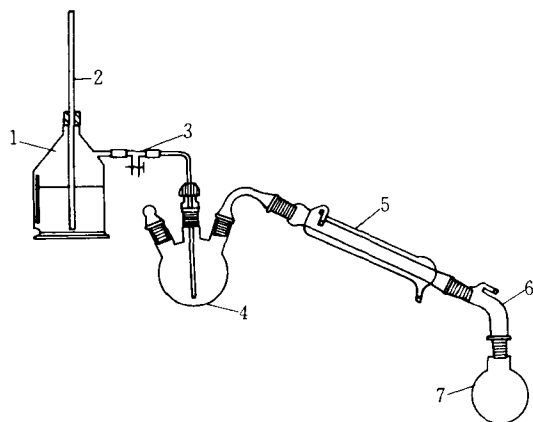


图 5-1 水蒸气蒸馏装置

- 1—水蒸气发生器；2—安全管；3—T形管及螺旋夹；
4—三口烧瓶；5—直形冷凝管；6—接引管；
7—接受瓶（圆底烧瓶）

四、实验步骤

1. 按图 5-1 安装好实验装置，注意各仪器连接处不得漏气。

2. 在水蒸气发生器中加入约容器体积 2/3 的水，安全管下端要接近器底，三口烧瓶中加入 10mL 粗苯甲酸乙酯。

3. T 形管上的螺旋夹打开，开通冷凝水。

4. 加热水蒸气发生器，使水迅速沸腾。

5. 当 T 形管支管有水蒸气冲出时，旋紧螺旋夹，使水蒸气导入三口烧瓶中，不久即有混浊液流入接受器。

6. 当馏出液透明澄清时，即可停止蒸馏。应先打开螺旋夹再停止加热。

7. 馏出液倒入分液漏斗中静止，分层后，分出有机层，置于小锥形瓶中，加适量干燥剂无水氯化钙至透明，滤去干燥剂用量筒量取

体积。

五、思考题

1. 水蒸气蒸馏的原理是什么？有什么实用意义？
2. 安全管和 T 形管各有什么作用？
3. 如何判断水蒸气蒸馏的终点？
4. 停止水蒸气蒸馏操作上要注意什么？为什么？
5. 使用分液漏斗应注意些什么？

实验 6 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. 掌握减压蒸馏装置的安装和操作。

二、实验原理

高沸点有机化合物在常压下蒸馏往往易发生分解、氧化或聚合。在这种情况下，采用减压蒸馏方法最为有效（参见《实验化学原理与方法》第四章的第四节）。

液体的沸点随外界压力变化而变化，若降低系统的压力，则液体的沸点温度亦将随之降低。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，其沸点比常压下的沸点低 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-沸点关系图或计算表。也可从经验曲线图 6-1 中近似地推算其在不同压力下的近似沸点。

例如, 某化合物在常压的沸点为 234°C , 欲找其 2.666kPa 压力下的沸点。可在图 6-1 的 B 线上找出相当于 234°C 的点, 将此点与 C 线上 2.666kPa 处的点联成一直线, 此直线延长与 A 相交, 此交点即为该化合物在 2.666kPa 时的沸点, 约为 118°C 。

三、试剂与器材

试剂: 苯甲酸乙酯 20mL 。

器材: 减压蒸馏装置是由蒸馏、抽气、测压和保护四部分组成, 见图 6-2。

蒸馏部分由圆底烧瓶、克氏蒸馏头、冷凝管、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 $1\sim 2\text{mm}$, 在减压蒸馏中, 毛细管主要起到沸腾中心、搅动作用, 并防止暴沸保持沸腾平稳。

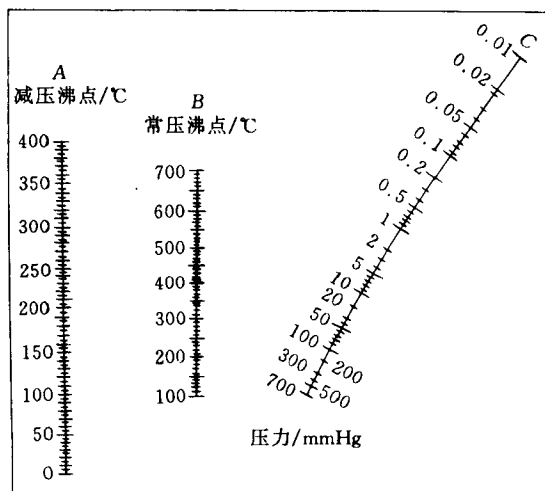


图 6-1 有机液体的沸点-压力的经验计算图
($1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$)

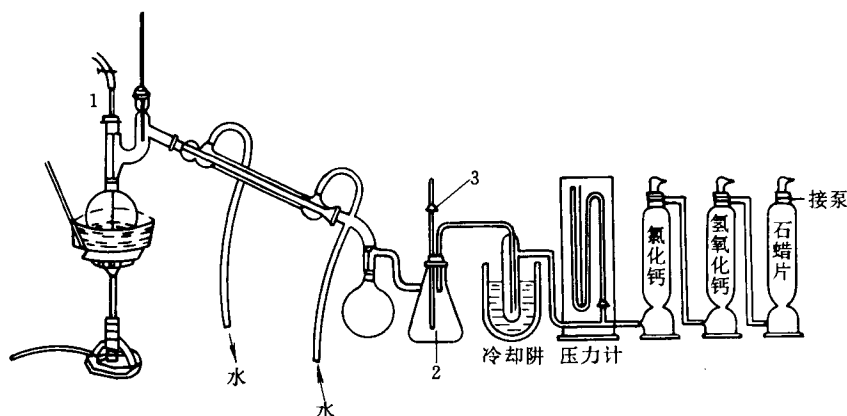


图 6-2 减压蒸馏装置

1—末端拉成毛细管的厚壁玻璃管; 2—吸滤瓶; 3—二通活塞

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 6-3。多头接引管上也要带有支管。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(通常用吸滤瓶)、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、橡皮塞依次与冷阱、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 是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

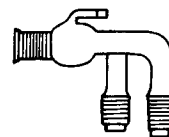


图 6-3 多头接引管

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、钠石灰、粒状活性炭、石蜡片和分子筛等。其目的是吸收酸性气体、水蒸气和有机物蒸气。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 6-4。压力计的使用：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： $1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$ ），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。

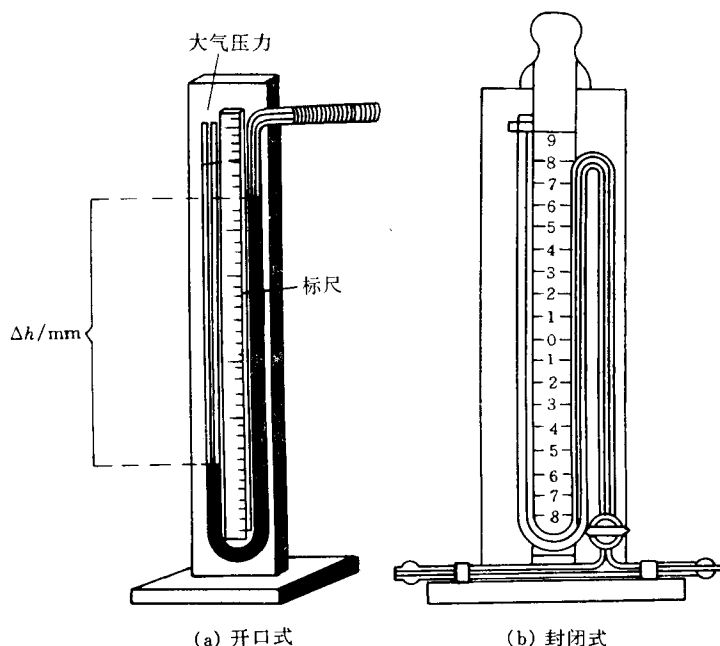


图 6-4 U 形水银压力计

抽气减压，实验室常用水泵或油泵减压。水泵常因其结构、水压和水温等因素，不易得到较高的真空度。油泵可获得较高真空度，好的可抽到真空度 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。如果有有机溶剂被油吸收，增加了蒸气压从而降低了抽真空的效能；若水蒸气被吸入，能使油乳化，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 6-2 安装好减压装置（2~3 人一组），安装时，蒸馏部分磨口连接要紧密配合，也可在磨口处涂上少量真空脂。
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. 先打开安全瓶上活塞，开泵抽气，慢慢关闭安全瓶活塞，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，调节三通活塞 3 使压力读数为 $1.3\sim 2.7\text{kPa}$ 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