



普通高等教育“十三五”规划教材

精细化工实验

JINGXI HUAGONG
SHIYAN

王捷 主编

中国石化出版社

TP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM

普通高等教育“十三五”规划教材

精细化工实验

王 捷 主编

中国石化出版社

内容提要

本书以精细化工中常用的领域为内容,精选了难易程度不同的实验,较为详细地介绍了精细化学品的性质、用途、制备及表征。包括分离提纯操作实验,定性检测试验,中间体的制备实验,表面活性剂、化妆品、涂料、胶黏剂、染料、助剂、香精香料、食品添加剂等的制备及配制实验等,共有实验76个。

本书实验内容丰富,可作为普通高校精细化工专业的相关课程的实验指导书,也可作为化学工程与工艺、应用化学等相近专业的选修或必修实验教材,还可供从事化学、化工、精细化工的生产、科研人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

精细化工实验 / 王捷主编. —北京:中国石化出版社, 2016.3
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-5114-3903-1

I. ①精… II. ①王… III. ①精细化工-化学实验-高等学校-教材 IV. ①TQ062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 055561 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京富泰印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 12.5 印张 306 千字

2016 年 3 月第 1 版 2016 年 3 月第 1 次印刷

定价:28.00 元

前 言

精细化工是当今化学工业中最具活力的新兴领域之一，是新材料的重要组成部分。精细化工产品种类多、附加值高、用途广、产业关联度大，直接服务于国民经济的诸多行业和高技术产业的各个领域。大力发展精细化工已成为世界各国调整化学工业结构、提升化学工业产业能级和扩大经济效益的战略重点。精细化工率(精细化工产值占化工总产值的比例)的高低已经成为衡量一个国家或地区化学工业发达程度和化工科技水平高低的重要标志。

适应当今发展需要，越来越多的高校增加了精细化工专业方向。根据教学计划的规定，《精细化工实验》是独立设置的精细化工专业的必修课之一，是教学过程中的一个重要的实践环节。《精细化工实验》是在学习完《精细化学品化学》的基础上开设的。通过本课程的学习，可使学生的实验操作技能和解决实际问题的能力有较大幅度的提高和增强，并能掌握较多的精细化学品制备技术，为将来从事精细化学品的研究、开发和生产打下坚实的实验基础。为此我们总结了多年的教学经验，在自编精细化工专业实验讲义的基础上加进了专业课老师的科研成果，参考了部分文献资料，编写了这本《精细化工实验》教材。

本书实验内容丰富，可作为普通高校精细化工专业的“精细有机合成反应”、“精细化学品化学”、“精细化工工艺学”等课程的实验指导书，也可作为化学工程与工艺、应用化学等相近专业的选修或必修实验教材，还可供从事化学、化工、精细化工的生产、科研人员学习参考。

本书共分七章，包括分离提纯操作实验，定性检测试验，中间体的制备实验，表面活性剂、化妆品、涂料、胶黏剂、染料、助剂、香精香料、食品添加剂等的制备及配制实验；本书共有实验 76 个。全书由王捷主编；赵剑英编写第一、二章；王捷编写第三、四、五、六、七章；仇明祥、丁慎德参与了部分章节的编写，全书由王捷负责筹划和统稿。

由于编者水平所限，书中难免还有错误和不当之处，敬请专家和读者批评指正。

目 录

第一章 分离提纯及鉴定实验	(1)
实验一 熔点的测定	(1)
实验二 蒸馏和沸点的测定	(5)
实验三 简单分馏	(7)
实验四 水蒸气蒸馏	(9)
实验五 减压蒸馏	(12)
实验六 液体化合物折光率的测定	(16)
实验七 重结晶及过滤	(20)
实验八 萃取和升华	(25)
实验九 聚氧乙烯型非离子表面活性剂浊点的测定	(29)
实验十 临界溶解温度的测定	(30)
实验十一 润湿性测试	(31)
实验十二 分散性能测试	(32)
实验十三 乳化性能测试	(33)
实验十四 液体黏度的测定	(34)
实验十五 表面张力的测定	(35)
实验十六 涂料性能检测方法	(37)
实验十七 乳状液的稳定性实验	(38)
实验十八 酸值的测定	(40)
实验十九 皂化值的测定	(41)
第二章 天然活性物的提取	(42)
实验二十 芦丁的提取与鉴定	(42)
实验二十一 甘草酸的提取	(43)
实验二十二 向日葵盘中果胶的提取及性能测定	(45)
实验二十三 茶叶中咖啡因的提取	(47)
实验二十四 绿叶中色素的提取分离	(52)
实验二十五 红辣椒中红色素的提取	(56)

实验二十六 黄连中黄连素的提取·····	(57)
实验二十七 槐米中芸香苷的提取、分离与鉴定·····	(59)
实验二十八 八角茴香中挥发油的提取、分离与鉴定·····	(61)
第三章 药物合成 ·····	(63)
实验二十九 对溴苯胺的制备·····	(63)
实验三十 扑炎痛的合成·····	(65)
实验三十一 二苯丙酸的合成·····	(66)
实验三十二 甲基硫氧嘧啶的合成·····	(68)
实验三十三 巴比妥的合成·····	(70)
实验三十四 地巴唑的合成·····	(71)
实验三十五 亚胺-154 的合成 ·····	(73)
实验三十六 乙酰水杨酸的合成·····	(74)
实验三十七 对乙酰氨基酚的合成·····	(76)
实验三十八 盐酸普鲁卡因的合成·····	(78)
实验三十九 乙酰苯胺的合成·····	(80)
实验四十 氯霉素的合成·····	(83)
实验四十一 2, 6 - 二氯 - 4 - 硝基苯胺的合成 ·····	(89)
实验四十二 肉桂酸合成·····	(91)
第四章 日用化学品 ·····	(93)
实验四十三 洗洁精的配制·····	(93)
实验四十四 液体洗衣剂的配制·····	(95)
实验四十五 洗发香波的配制·····	(97)
实验四十六 润肤膏霜的配制·····	(101)
实验四十七 沐浴露的配制·····	(104)
第五章 胶黏剂及涂料 ·····	(106)
实验四十八 标签胶的制备和贴标试验·····	(106)
实验四十九 丙交酯的制备及聚乳酸的合成·····	(108)
实验五十 聚醋酸乙烯乳胶漆的配制·····	(110)
实验五十一 聚丙烯酸酯乳胶漆的配制·····	(114)
实验五十二 酚醛树脂胶黏剂的合成及粘接性能的测试·····	(117)
实验五十三 聚乙烯醇缩甲醛胶水的制备及性能 ·····	(120)
实验五十四 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合·····	(121)
实验五十五 环氧树脂的制备及性能测试·····	(123)

第六章 染料及香料	(125)
实验五十六 II 号橙染料的合成及染色	(125)
实验五十七 染料甲基橙的制备	(127)
实验五十八 硝基芳烃的制备	(129)
实验五十九 水杨酸甲酯的合成	(131)
实验六十 香豆素的合成	(133)
实验六十一 乙酸乙酯的制备	(134)
实验六十二 乙酸正丁酯的制备	(137)
实验六十三 己二酸的制备	(138)
第七章 表面活性剂及助剂	(140)
实验六十四 十二烷基硫酸钠的合成	(140)
实验六十五 <i>N,N</i> -双羟乙基十二烷基酰胺的合成	(142)
实验六十六 十二烷基二甲基氧化胺的合成	(143)
实验六十七 十二烷基苯磺酸钠的合成	(145)
实验六十八 溶胶的制备及性质研究	(147)
第八章 化工助剂	(152)
实验六十九 甲基叔丁基醚的合成	(152)
实验七十 邻苯二甲酸二丁酯的合成	(153)
实验七十一 苯甲酸的制备	(155)
实验七十二 2,4-二氯苯氧乙酸的合成	(158)
实验七十三 乙酰乙酸乙酯的制备	(160)
实验七十四 尼泊金甲酯的合成	(162)
实验七十五 羧甲基纤维素的合成	(163)
实验七十六 二茂铁、乙酰二茂铁的合成	(165)
附录 1 溶剂的回收及精制方法	(168)
附录 2 常用干燥剂性能	(172)
附录 3 有机光谱分析的样品准备	(175)
附录 4 有机色谱分离技术	(178)
附录 5 气相色谱	(183)
附录 6 高效液相色谱法的主要类型及其分离原理	(186)
附录 7 多因素试验常用正交表	(190)
参考文献	(194)

第一章 分离提纯及鉴定实验

实验一 熔点的测定

【实验目的】

1. 了解熔点测定的意义和应用;
2. 掌握熔点测定的操作方法;
3. 了解温度计校正的方法。

【实验原理】

每一个晶体有机化合物都具有一定的熔点。通常当结晶物质加热到一定的温度时,即从固态转变为液态,此时的温度可视为该物质的熔点。其严格定义为固液两态在大气压下成平衡的温度。一个纯化合物从开始熔化(始熔)至完全熔化(全熔)的温度范围叫做熔程,也叫熔点范围或熔点距,一般不超过 $0.5 \sim 1^{\circ}\text{C}$ 。如果含有杂质时,其熔点会下降,且熔程也会延长。因此可利用测定熔点,鉴定有机化合物或判断出有机化合物的纯度,这就是测定熔点的意义。

如果在一定温度和压力下,将某物质的固液两相置于同一容器中,可能发生三种情况:固相迅速转化为液相(固体熔化);液相迅速转化为固相(液体固化);固相液相同时并存。为了决定在某一温度时哪一种情况占优势,我们可以从物质的蒸气压与温度的曲线图来判断。即通过测定熔点来鉴定有机物并判断有机物的纯度,可从分析物质的蒸气压和温度关系曲线图来理解。图 1-1(a)中曲线 SM 表示物质固相的蒸气压随温度升高而增大,图 1-1(b)中曲线 ML 表示物质液相的蒸气压随温度升高而增大,由于固相蒸气压随温度变化的速度大于液相,使两条曲线交于 M 点,如图 1-1(c)所示。在 M 点处,固液两相蒸气压相同,固液两相并存,这时的温度(T_m)即为该物质的熔点。

当温度高于 T_m 时,这时固相的蒸气压已较液相的蒸气压大,因而就可使所有的固相全部转变为液相;若低于 T_m 时,则由液相转变为固相,只有当温度为 T_m 时,固液两相的蒸气压才是一致的,此时固液两相方可同时并存。这就说明纯粹晶体物质具有固定和敏锐的熔点。一旦温度超过 T_m 时,甚至只有几分之一摄氏度时,如有足够的时间,固体就可全部转变为液体,所以要精确测定熔点 T_m ,在接近熔点时升温速度一定要慢,温度的升高每分钟不能超过 $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$ 。只有这样,才能使整个熔化过程尽可能接近于两相平衡的状态。当有杂质存在时

(假定两者不成固溶体),根据拉乌尔(Raoult)定律可知,在一定的压力和温度下,在溶剂中增加溶质的物质的量,导致溶剂蒸气分压降低[图 1-1(d)中 M_1L_1],因此该化合物的熔点必较纯粹者为低。

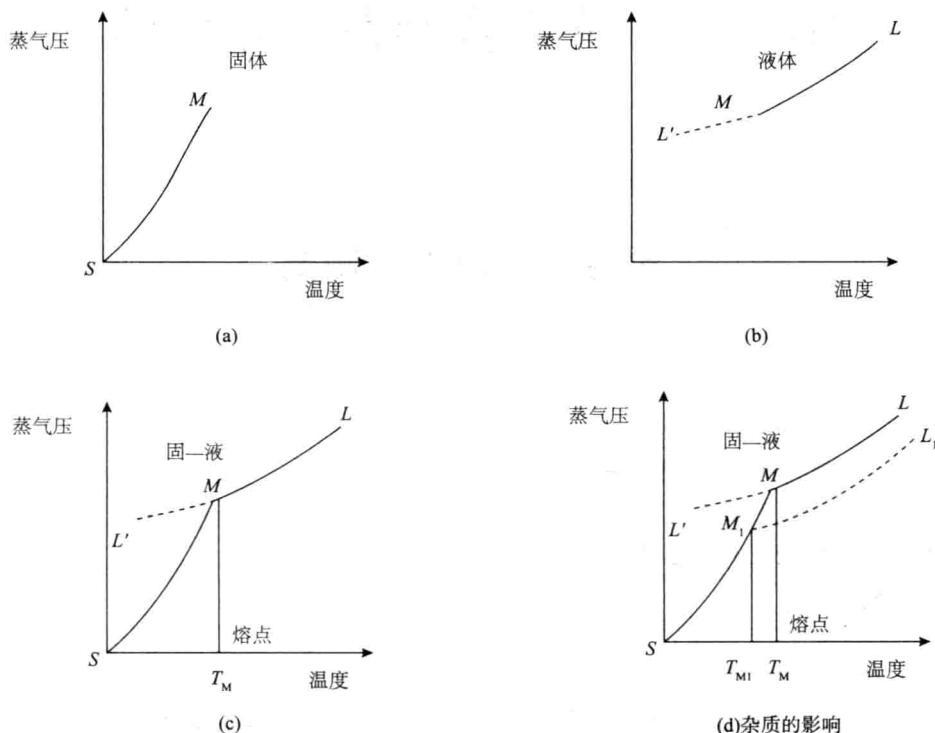


图 1-1 物质的蒸气压-温度曲线图

在实际工作中得到一个未知化合物,测得其熔点与某一已知化合物的熔点相同或者十分相近时,将未知样品与已知样品等量混合后测定其混合熔点。若熔点没有变化,且熔点范围不超过 1°C 时,一般可以认为二者是同一物质,如果混合熔点发生变化,熔点范围大,则可判定它们不是同一物质,这种鉴定方法叫做混合熔点法。

【仪器试剂】

仪器:提勒管、温度计(200°C)、表面皿、玻璃管($0.5\text{cm} \times 40\text{cm}$)、酒精灯、铁架台、毛细管、橡皮圈、开口软木塞、显微熔点仪、载玻片。

试剂:未知物 1 尿素、未知物 2 水杨酸、浓硫酸。

【实验步骤】

(一)毛细管法

1. 熔点管的制备

取内径约 1mm ,长 75mm 的毛细管(可自制或用市售毛细管),将其一端在酒精灯上封口,即制得熔点管。

2. 样品的填装

取少量干燥样品(约0.1g)放在干净的表面皿上,用玻璃棒或不锈钢刮刀研细,堆成一小堆,将熔点管的开口端插入样品堆中,使样品挤入管内。然后把熔点管开口一端向上,轻轻在桌子上敲几下,使样品掉入管底。以同样方式重复取样几次。再取一支长约40cm的玻璃管垂直于表面皿上,将熔点管从玻璃管上端自由落下,重复多次,使样品装填紧密,直至高度约为2~3mm时为止。填装时操作要迅速,防止样品吸潮,装入的样品要结实,沾于管外的粉末须拭去,以免玷污加热溶液。

3. 熔点浴

熔点浴的设计最重要的一点是要使受热均匀,便于控制和观察温度。以下为两种在实验室中最常用的熔点浴。

(1) 提勒(Thiele)管

又称b形管,如图1-2(a)所示。管口装有开口软木塞,温度计插入其中,刻度应面向木塞开口,其水银球位于b形管上下两叉管口之间,装好样品的毛细管,用橡皮圈套在温度计下端(橡皮圈不能浸入导热液中),使样品的部分置于水银球侧面中部,见图1-2(b)。b形管中装入加热液体(浴液),高度达上叉管之上约0.5cm处即可,将附有样品管的温度计插入b形管中,调整温度计位置,使其水银球恰好在Thiele管两侧管的中部。在图示部位加热,受热的浴液沿管作上升运动,从而促成了整个b形管内溶液呈对流循环,使得温度较为均匀。

(2) 双浴式

如图1-2(c)所示。将试管经开口软木塞插入250mL平底(或圆底)烧瓶内,直至离瓶底约1cm处,试管口也配一个开口橡皮塞或软木塞,插入温度计,其水银球应距试管底0.5cm。瓶内装入约占烧瓶2/3体积的加热液体,试管内也放入一些加热液体,使在插入温度计后,其液面高度与瓶内相同。熔点管粘附于温度计水银球旁,和在b形管中相同。

在测定熔点时凡是样品熔点在220℃以下的,可采用浓硫酸作为浴液。因高温时,浓硫酸将分解放出三氧化硫及水。长期不用的熔点浴应先渐渐加热去掉吸入的水分,如加热过快,有冲出的危险。当有机物和其它杂质触及硫酸时,会使硫酸变黑,有碍熔点的观察,此时可加入少许硝酸钾晶体共热后使之脱色。

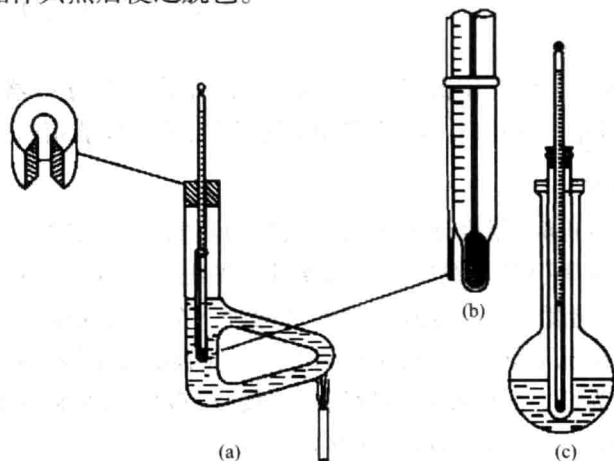


图1-2 提勒管熔点测定装置

4. 熔点测定

测定时,先加热 Thiele 管,若测定已知样品的熔点,可先以较快速度加热,在距离熔点 $15 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 时,应控制加热速度,使温度每分钟上升 $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$,当接近熔点时(约相差 2°C),加热要更慢,每分钟约上升 $0.2 \sim 0.3^{\circ}\text{C}$,这一方面是为了保证有充分的时间让热量从管外传至管内,以使固体熔化,另一方面因观察者不能同时观察温度计所示读数和样品的变化情况。只有缓慢加热,才能使此项误差减小。此时应特别注意温度和毛细管中样品的情况。当毛细管中的样品开始塌落,并有小液滴出现时,表明样品已开始融化即初熔(或始熔),记下此温度。继续观察,待固体样品恰好完全溶解成透明液体即全熔时再迅速记下温度。这个温度范围即为样品化合物的熔程。在测定过程中,还要观察和记录是否有萎缩、变色、发泡、升华及碳化等现象。例如某物质在 112°C 开始萎缩,在 113°C 时有液滴出现,在 114°C 时全部液化,应记录如下:熔点 $113 \sim 114^{\circ}\text{C}$, 112°C 萎缩。

若测定未知样品要先粗测熔点范围,再用上述方法细测。熔点测定至少要有两次重复数据,每一次测定都必须用新的熔点管新装样品,不能使用已测过的熔点管,测定易升华物质的熔点时,应将熔点管的开口端烧熔封闭,以免升华。同时必须待导热液温度冷至熔点以下约 30°C 左右才能再进行测定。

测定完成后,必须将导热液冷至室温,方可倒回试剂瓶里。刚用完的温度计不能立即用水冲洗,待其冷却后用纸擦去导热液,再用水冲洗,以避免温度计炸裂。

(二) 显微熔点测定法

显微熔点测定法是用显微熔点测定仪或精密显微熔点测定仪测定熔点,其实质是显微镜下观察熔化过程。这类仪器型号较多,其共同的优点是:①可测微量样品的熔点;②可测高熔点(熔点可达 350°C) 的样品;③通过放大镜可以观察样品在加热过程中变化的全过程,如失去结晶水,多晶体的变化及分解等。

具体操作如下:在干净且干燥的盖玻片上放微量晶体(过大的晶体应研细后取 $2 \sim 3$ 小粒,否则熔程增长)并盖一盖玻片,放在加热台上。调节反光镜、物镜和目镜,使显微镜焦点对准样品,开启加热器,先快速后慢速加热,温度快升至熔点时,控制温度上升的速度为每分钟 $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$,当样品结晶棱角开始变圆时,表示熔化已开始,结晶形状完全消失表示熔化已完成。在使用这种仪器前必须仔细阅读使用指南,严格按操作规程进行,重复测定两次,操作注意事项与毛细管法相同。

测定完毕,停止加热,稍冷,用镊子去掉圆玻璃盖,拿走载片支持器及载玻片,放上水冷铁块加快冷却,待仪器完全冷却后小心拆卸和整理部件,装入仪器箱内。

(三) 温度计的校正

用以上方法测定熔点时,温度计上的熔点读数与真实熔点之间常有一定的偏差。这可能是由于温度计的质量所引起。例如一般温度计中的毛细孔径不一定是很均匀的,有时刻度也不很精确。其次,温度计有全浸式和半浸式两种。全浸式温度计的刻度是在温度计的汞线全部均匀受热的情况下刻出来的,而在测熔点时仅有部分汞线受热,因而露出的汞线温度当然较全部受热时为低。另外经长期使用的温度计,玻璃也可能发生体积变形而使刻度不准。因此,若要精确测定物质的熔点,就须校正温度计。为了校正温度计,可选用一标准温度计与之比较。通常也可采用纯粹有机化合物的熔点作为校正的标准。通过此法校正的

温度计,上述误差可一并除去。校正时只要选择数种已知熔点的纯粹化合物作为标准,测定它们的熔点,以观察到的熔点作纵坐标,测得熔点与应有熔点的差数作横坐标,画成曲线。在任一温度时的校正值可直接从曲线中读出。

【注意事项】

1. 样品一定要研的极细,才能使装样结实,这样受热时才均匀,如果有空隙,不易传热,影响结果。

2. 此处导热液对流循环好,样品受热均匀。

3. 有充分时间让热量从熔点管外传至毛细管内,减少观察上的误差。

4. 避免在融化过程中晶型改变或分解引起熔点的改变。

【思考题】

1. 为什么测定熔点用的毛细样品管要装填紧密? 这一操作对熔点测定有什么影响?

2. 加热的快慢为什么会影响熔点? 在什么情况下加热可以快些? 而在什么情况下加热则要慢些?

3. 是否可以使用第一次测熔点时已经熔化了了的有机化合物再作第二次测定呢?

4. 如何用熔点熔点测定的方法来确定 A 和 B 是否是同一物质?

实验二 蒸馏和沸点的测定

【实验目的】

1. 了解测定沸点的意义;

2. 掌握常量法(蒸馏法)测定沸点的原理和方法。

【实验原理】

当液体物质被加热时,液体的分子由于分子运动有从表面逸出的倾向,这种倾向随着温度的升高而增大,进而在液面上部形成蒸气。当分子由液体逸出的速度与分子由蒸气中回到液体中的速度相等,液面上的蒸气达到饱和,称为饱和蒸气。它对液面所施加的压力称为饱和蒸气压。实验证明,液体的蒸气压只与温度有关,即液体在一定温度下具有一定的蒸气压。该物质的蒸气压与外界施于液面的总压力(通常是大气压力)相等时液体沸腾,这时的温度称为该液体的沸点。每种纯液态的有机物在一定的压力下均有固定的沸点,但是具有固定沸点的液体不一定是纯粹的化合物,因为某些有机化合物常和其它组分形成二元或三元共沸混合物,它们也有一定的沸点。

将液体有机物加热到沸腾状态,该液体逐渐变成蒸气,使蒸气通过冷凝装置进行冷却,可将蒸气凝结下来并再度获得这种液体。所谓蒸馏就是将液态物质加热到沸腾变为蒸气,又将蒸气冷却为液体这两个过程的联合操作。利用蒸馏可将二种或两种以上沸点相差较大

($>30^{\circ}\text{C}$)的液体混合物分开。纯液体化合物的沸距一般为 $0.5 \sim 1^{\circ}\text{C}$, 混合物的沸距则较长。可以利用蒸馏来测定液体化合物的沸点。用蒸馏测定沸点叫常量法, 用量较大, 要 10mL 以上, 样品不多时, 可采用微量法(利用沸点管进行测量)。

【仪器试剂】

仪器: 蒸馏瓶、蒸馏头、直形冷凝管、尾接管、温度计、锥形瓶、电热套、沸点管、沸石。

试剂: 无水乙醇。

【实验步骤】

1. 蒸馏及沸点测定

(1) 蒸馏实验装置

蒸馏装置主要包括蒸馏烧瓶、冷凝管、尾接管及接收瓶几部分。蒸馏瓶的选用与被蒸液体量的多少有关, 通常装入液体的体积应为蒸馏瓶容积 $1/3 \sim 2/3$ 。在蒸馏低沸点液体时, 选用长颈蒸馏瓶; 而蒸馏高沸点液体时, 选用短颈蒸馏瓶。冷凝管根据被蒸馏液体的沸点来选择。直形冷凝管用于蒸馏沸点低于 140°C 的液体; 空气冷凝管用于蒸馏沸点高于 140°C 的液体; 很沸点低时可用蛇形冷凝管。尾接管将冷凝液导入接收瓶中。常压蒸馏选用锥形瓶为接收瓶, 减压蒸馏选用圆底烧瓶为接收瓶, 蒸馏沸点低有毒易燃液体时, 应在尾接管处接一橡皮管导入水槽。

仪器按从下往上、从左到右原则安置完毕, 注意各磨口之间的连接。

(2) 蒸馏操作

根据被蒸液体量选蒸馏瓶, 装药品量为烧瓶总体积的 $1/3 \sim 2/3$, 温度计经套管插入蒸馏头中, 并使温度计的水银球的上限正好与蒸馏头支管的下沿在同一水平线上, 放入 $1 \sim 2$ 粒沸石, 然后通冷凝水。冷凝水从冷凝管支口的下端进, 上端出。开始加热并注意观察蒸馏瓶中的现象和温度计读数的变化。当瓶内液体开始沸腾时, 蒸气前沿逐渐上升, 待达到温度计水银球时, 温度计读数急剧上升, 这时应适当调小火焰, 以控制馏出的液滴以每秒钟 $1 \sim 2$ 滴为宜。在蒸馏过程中, 应使温度计水银球处于被冷凝液滴包裹状态, 此时温度计的读数就是馏出液的沸点。当瓶内只剩下少量(约 $0.5 \sim 1\text{mL}$)液体时, 若维持原来的加热速度, 温度计读数会突然下降, 即可停止蒸馏, 即使杂质很少, 也不应将瓶内液体完全蒸干, 以免发生意外。蒸馏结束, 先停止加热, 后停止通水, 拆卸仪器顺序与装配时相反。

2. 微量法测定沸点

测定装置如图 1-3 所示, 取内径 $3 \sim 4\text{mm}$, 长 $60 \sim 70\text{mm}$, 一端封闭的玻璃管做沸点管的外管, 在此玻璃管中滴入 $4 \sim 5$ 滴待测样品(液柱高约 1cm), 在此管中插入内径约 1mm 上端封口的毛细管, 其开口处浸入样品中。将沸点管捆于温度计上, 使样品部分置于水银球侧面中部, 用提勒管加热法加热。加热时由于气体膨胀, 内管中会有小气泡缓缓逸出, 在达到液体的沸点时, 将有一连串的小气泡快速地逸出。此时可停止加热, 使浴温自行下降, 气泡逸出速度即渐渐减慢, 当最后一个气泡刚欲缩回至内管中时, 记录此时温度即为该液体的沸点。待温度下降几度后再重复几次, 温度计的读数相差应该不超过 1°C 。

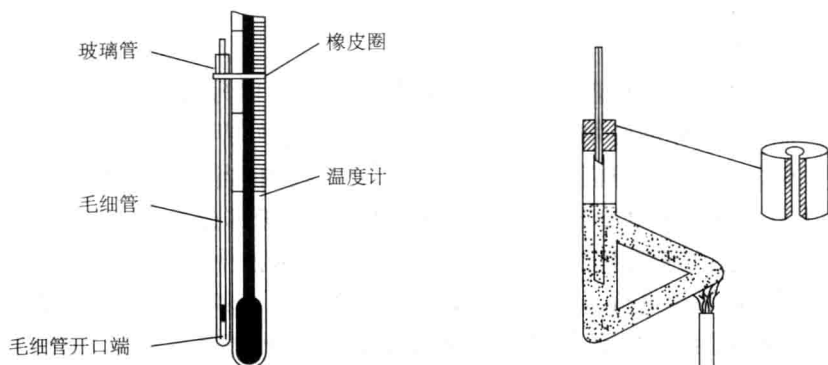


图 1-3 微量法测定沸点

【注意事项】

1. 为了保证温度计水银球在蒸馏时完全被蒸气所包围,才能正确测得蒸气温度。
2. 加沸石可使液体平稳沸腾,防止液体过热产生暴沸;一旦停止加热后再蒸馏,应重新加沸石;若忘了加沸石,应停止加热,冷却后再补加。

【思考题】

1. 沸石(即止暴剂或助沸剂)为什么能止暴? 如果加热后才发现没加沸石怎么办?
2. 冷凝管通水方向是由下而上,反过来行吗? 为什么?
3. 在蒸馏装置中,温度计水银球的位置不符合要求会带来什么结果?
4. 用微量法测定沸点,为什么把最后一个气泡欲缩回至管内的瞬间温度作为该化合物的沸点?

实验三 简单分馏

蒸馏和分馏的基本原理是一样的,都是利用有机物质的沸点不同,在蒸馏过程中低沸点的组分先蒸出,高沸点的组分后蒸出,从而达到分离提纯的目的。不同的是,分馏是借助于分馏柱使一系列的蒸馏不需多次重复,一次得以完成的蒸馏(分馏就是多次蒸馏),应用范围也不同,蒸馏时混合液体中各组分的沸点要相差 30°C 以上,才可以进行分离,而要彻底分离沸点要相差 110°C 以上。分馏可使沸点相近的互溶液体混合物(甚至沸点仅相差 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$)得到分离和纯化。

【实验目的】

1. 了解分馏的原理与意义,分馏柱的种类和选用方法;
2. 学习实验室里常用分馏的操作方法。

【实验原理】

应用分馏柱将几种沸点相近的混合物进行分离的方法称为分馏。将几种具有不同沸点而又可以完全互溶的液体混合物加热,当其总蒸气压等于外界压力时,就开始沸腾汽化,蒸气中易挥发液体的成分较在原混合液中为多。在分馏柱内,当上升的蒸气与下降的冷凝液互相接触时,上升的蒸气部分冷凝放出热量使下降的冷凝液部分汽化,两者之间发生了热量交换,其结果是上升蒸气中易挥发组分增加,而下降的冷凝液中高沸点组分(难挥发组分)增加,如此继续多次,就等于进行了多次的气液平衡,即达到了多次蒸馏的效果。这样靠近分馏柱顶部易挥发物质的组分比率高,而在烧瓶里高沸点组分(难挥发组分)的比率高。这样只要分馏柱足够高,就可将这种组分完全彻底分开。因此可以说分馏相当于多次简单蒸馏。一根高效分馏柱的分离效率可相当于几十次简单蒸馏,可将沸点相差 $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$ 的组分完全分离开。

实验室中常用的分馏柱有填充式分馏柱和刺形分馏柱(又称韦氏分馏柱)。填充式分馏柱是一些直型长玻璃管,常在管内填以玻璃珠等填料以提高其分离效率。它效率高,适合于分离一些沸点差距较小的化合物。韦氏分馏柱结构简单,较填充式黏附的液体少,缺点是较同样长度的填充式分馏柱效率低,适合于分离少量且沸点差距较大的液体。

【仪器试剂】

仪器:50mL 圆底烧瓶(2个)、韦氏分馏柱、蒸馏头、温度计套管、 100°C 温度计、直形冷凝管、真空接液管、100mL 电热套。

试剂:甲醇、沸石。

【实验步骤】

1. 安装仪器。准备五个试管为接收管,分别注明 A、B、C、D、E。

2. 在 100mL 圆底烧瓶内放置 25mL 甲醇、25mL 水及 $1 \sim 2$ 粒沸石,开始缓缓水浴加热,待液体一开始沸腾,就要注意调节浴温,使蒸气慢慢升入分馏柱。一般可用手摸柱顶,若烫手即表示蒸气已达柱顶。当蒸气上升至柱顶时,温度计水银球即出现液滴。此时可将火调小些,使蒸气仅到柱顶而不进入支管就被全部冷凝回流。此时应控制加热程度,使温度慢慢上升,以保持分馏柱中有一个均匀的温度梯度。当冷凝管中有蒸馏液流出时,迅速记录温度计所示的温度控制加热速度,使馏出液慢慢地均匀地以每分钟 60 滴的速度流出。当柱顶温度维持在 77°C 内时,约收集 10mL 馏出液(A)。随着温度上升,分别收集 $77 \sim 82^{\circ}\text{C}$ (B)、 $82 \sim 88^{\circ}\text{C}$ (C)、 $88 \sim 95^{\circ}\text{C}$ (D) 的馏分。瓶内所剩为残留液(E)。二、三温度段的馏出液越少,表明分馏柱的效果越高。

操作时应注意下列几点:

- ①分馏一定要缓慢进行,应控制恒定的蒸馏速度;
- ②要有足够量的液体从分馏柱流回烧瓶,选择合适的回流比;
- ③必须尽量减少分馏柱的热量散失和波动。

3. 收集不同温度下的馏分后分别量出体积。

4. 以柱顶温度为纵坐标,馏出液体积为横坐标,将实验结果绘成分馏曲线,如图 1-4 所示。

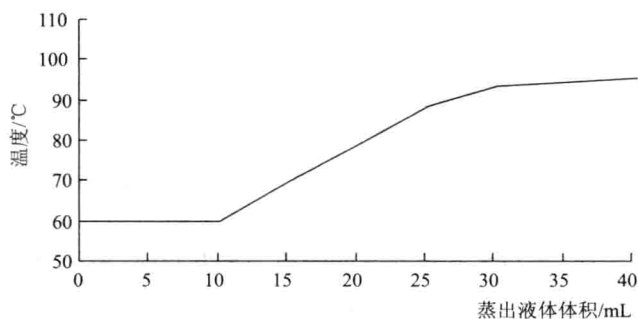


图 1-4 甲醇-水混合物(1:1)的分馏曲线

【注意事项】

1. 分馏一定要缓慢进行,控制好恒定的蒸馏速度(1~2 滴/s),这样,可以得到比较好的分馏效果。
2. 要使有相当量的液体沿柱流回烧瓶中,即要选择合适的回流比,使上升的气流和下降液体充分进行热交换,使易挥发组分尽量上升,难挥发组分尽量下降,分馏效果更好。
3. 必须尽量减少分馏柱的热量损失和波动。柱的外围可用石棉包住,这样可以减少柱内热量的散发,减少风和室温的影响也减少了热量的损失和波动,使加热均匀,分馏操作平稳地进行。

【思考题】

1. 分馏和蒸馏在原理及装置上有哪些异同?如果是两种沸点很接近的液体组成的混合物能否用分馏来提纯呢?
2. 如果把分馏柱顶上温度计的水银柱的位置插下些,行吗?为什么?
3. 分馏时为何馏出速度不能太快?

实验四 水蒸气蒸馏

水蒸气蒸馏是用来分离和提纯液态或固态有机化合物的一种方法,水蒸气蒸馏法的优点在于:所需有机物可在温度较低条件下从混合物中蒸馏出来,可以避免损失,提高分离提纯的效率,同时在操作和装置方面也较减压蒸馏简便一些。

水蒸气蒸馏常用于下列几种情况:①某些沸点高的有机化合物,在常压下蒸馏虽可与副产品分离,但易被破坏;②混合物中含有大量树脂状杂质或不挥发性杂质,采用蒸馏、萃取等方法都难于分离;③从较多固体反应物中分离出被吸附的液体。④常用于蒸馏沸点很高且在接近或达到沸点温度时易分解、变色的挥发性液体或固体有机物,除去不挥发性的杂质。但是对于那些与水共沸腾时会发生化学反应的或在 100℃ 左右时蒸气压小于 1.3kPa 的物质,这一方法不适用。

【实验目的】

1. 了解水蒸汽蒸馏法的原理和应用;
2. 掌握水蒸汽蒸馏的基本操作。

【实验原理】

根据道尔顿分压定律,当与水不相混溶的物质与水共存时,整个体系的蒸气压应为各组分蒸气压之和,即:

$$p = p_A + p_B$$

式中, p 为总的蒸气压, p_A 为水的蒸气压, p_B 为与水不相混溶物质的蒸气压。

当混合物中各组分蒸气压总和等于外界大气压时,这时的温度即为它们的沸点。此沸点比各组分的沸点都低。因此,在常压下应用水蒸气蒸馏,就能在低于 100°C 的情况下将高沸点组分与水一起蒸出来。因为总的蒸气压与混合物中二者间的相对量无关,直到其中一组分几乎完全移去,温度才上升至留在瓶中液体的沸点。我们知道,混合物蒸气中各个气体分压(p_A, p_B)之比等于它们的物质的量(n_A, n_B)之比,即:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B}$$

而 $n_A = m_A/M_A$; $n_B = m_B/M_B$ 。其中 m_A, m_B 为各物质在一定容积中蒸气的质量, M_A, M_B 为物质 A 和 B 的相对分子质量。因此:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A n_A}{M_B n_B} = \frac{M_A p_A}{M_B p_B}$$

可见,这两种物质在馏液中的相对质量(就是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。

以苯胺为例,它的沸点为 184.4°C ,且和水不相混溶。当和水一起加热至 98.4°C 时,水的蒸气压为 95.4kPa ,苯胺的蒸气压为 5.6kPa ,它们的总压力接近大气压力,于是液体就开始沸腾,苯胺就随水蒸气一起被蒸馏出来,水和苯胺的相对分子质量分别为 18 和 93,代入上式:

$$m_A/m_B = \frac{95.4 \times 18}{5.6 \times 93} = \frac{33}{10}$$

即蒸出 3.3g 水能够带出 1g 苯胺。苯胺在溶液中的组分占 23.3% 。实验中蒸出的水量往往超过计算值,因为苯胺微溶于水,实验中尚有一部分水蒸气来不及与苯胺充分接触便离开蒸馏烧瓶的缘故。

利用水蒸气蒸馏来分离提纯物质时,要求此物质在 100°C 左右时的蒸气压至少在 1.33kPa 左右。如果蒸气压在 $0.13 \sim 0.67\text{kPa}$,则其在馏出液中的含量仅占 1% ,甚至更低。为了要使馏出液中的含量增高,就要想办法提高此物质的蒸气压,也就是说要提高温度,使蒸气的温度超过 100°C ,即要用过热水蒸气蒸馏。例如苯甲醛(沸点 178°C),进行水蒸气蒸馏时,在 97.9°C 沸腾,这时 $p_A = 93.8\text{kPa}$, $p_B = 7.5\text{kPa}$,则:

$$m_A/m_B = \frac{93.8 \times 18}{7.5 \times 106} = \frac{21.2}{10}$$

这时馏出液中苯甲醛占 32.1% 。