

有机化学实验

中国药科大学

有机化学教研室

一九九一年

目 录

第一部分 有机化学实验的一般知识

一、有机化学实验的重要性	(1)
二、实验室守则	(1)
三、实验室的安全	(1)
四、实验仪器及实验室常用操作	(3)
五、产率计算	(22)
六、常用有机溶剂	(22)

第二部分 基本操作

实验一 有机化合物的元素定性分析	(26)
实验二 有机化合物的物理常数测定	(28)
实验三 重结晶	(31)
实验四 低沸点化合物的蒸馏	(35)
实验五 高沸点化合物的蒸馏	(37)
实验六 减压(真空)蒸馏	(38)
实验七 水蒸气蒸馏	(41)
实验八 萃取	(43)

第三部分 有机化合物的性质实验

实验九 脂肪烃及卤烃的性质	(45)
实验十 醇类与酚类的性质	(46)
实验十一 醛类与酮类性质	(48)
实验十二 羧酸及其衍生物的性质	(50)
实验十三 胺类的性质	(52)
实验十四 糖类的性质	(36)

第四部分 有机化合物的合成实验

实验十五 溴乙烷的制备	(55)
实验十六 环己烯的制备	(56)
实验十七 乙酰苯胺的制备	(57)
实验十八 乙酰乙酸乙酯的制备	(58)
实验十九 溴苯的制备	(60)
实验十二 苯甲酸乙酯的制备	(62)
实验二十一 三苯甲醇的制备	(63)
实验二十二 2-硝基-1,3-苯二酚的制备	(66)

实验二十三	苯甲醇和苯甲酸的制备	(67)
实验二十四	呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	(68)
实验二十五	喹啉的制备	(70)
实验二十六	二苯羟乙酸的制备	(72)
实验二十七	苄叉乙酰苯的制备及其与溴的反应	(73)
(1) 实验二十八	化学反应动力学控制及热力学控制的反应	
(1)	氨基脲与环己酮, 糠醛的竞争反应	(76)
(1) 实验二十九	环己酮肟的贝克曼重排	(79)
(1) 实验三十	7, 7-二氯双环[4, 1, 0]庚烷的制备—相转移法	(81)
(32) 实验三十一	尼可杀米的制备	(83)
(32) 实验三十二	樟脑的还原反应	(84)

第五附分 有机系统定性分析 (86)

(32)	附 录 工具书的初步介绍	(95)
------	--------------	------

(32)		二 鈹 美
(13)		三 鈹 美
(36)		四 鈹 美
(78)		五 鈹 美
(32)		六 鈹 美
(11)		七 鈹 美
(81)		八 鈹 美

鈹美組合の時合身時育 代時三第

(71)		九 鈹 美
(31)		十 鈹 美
(81)		十一 鈹 美
(32)		十二 鈹 美
(33)		十三 鈹 美
(32)		十四 鈹 美

鈹美組合の時合身時育 代時四第

(32)		十五 鈹 美
(32)		十六 鈹 美
(72)		十七 鈹 美
(82)		十八 鈹 美
(32)		十九 鈹 美
(32)		二十 鈹 美
(32)		二十一 鈹 美
(32)		二十二 鈹 美

第一部分 有机化学实验的一般知识

一、有机化学实验的重要性

随着现代化科学技术的迅速发展,有机化学理论得到了极大的发展、充实。但是,到目前为止,有机化学仍是一门实验性的科学,因此,有机化学实验是化学学科的重要组成部分,在有机化学的教学计划中,有机化学实验往往占的学时比重较大。

有机化学的任务是:

1. 较全面地训练学生进行有机化学实验的基本操作及基本技能,培养学生正确选择有机化合物的合成及鉴定方法。
2. 验证巩固课堂讲授的基本理论,培养学生理论联系实际的科学态度。
3. 培养学生仔细观察、认真记录的科学作风、方法和习惯,同时提高学生周密思考和分析问题与解决问题的能力。

二、实验室守则

鉴于有机实验的重要性,为了确保实验的正常进行和培养学生良好的实验作风,学生必须遵守下列实验室规则:

1. 实验前要认真预习,并做好预习报告。
2. 实验室中应保持安静,实验进行时思想要集中,不得随意离开实验室。
3. 遵守教师指导,注意安全,严格按照操作规程进行实验,发生意外事故应立即报请教师处理。
4. 保持实验室整洁。在实验过程中要保持桌面、地面、水槽及仪器的清洁。
5. 爱护公物,公用药品和器械用后应立即归还原处,严格药品用量,破损仪器应及时报损补充,按规定赔偿。
6. 实验结束后,应将所有仪器洗涤干净,并放置整齐,征得教师的同意后,才能离开实验室。

7. 值日生职责范围:负责门窗玻璃、桌面、地面、水槽的清洁,清除垃圾,最后将门窗水电关闭妥当。

以上各条,望同学们互相监督,严格遵守。

三、实验室的安全

有机化学实验中使用的化学药品,有的具有易燃性和易爆性,有的具有刺激性和腐蚀性,有的具有剧毒,在化学实验过程中,由于操作的疏忽,可能引起着火、爆炸、中毒、腐蚀等不幸事故,因此,在进行实验时,必须根据化学反应的条件和化学试剂的理化特性,恰当地选择仪器,正确安装,采取必要的安全和防护措施,以保证实验顺利进行。

1. 防火

- (1) 操作易燃溶剂时,应远离火源,切勿将易燃溶剂盛放在广口容器内(如烧杯等),当附近有露置的易燃溶剂时,切勿点火。
- (2) 易燃溶剂切勿散失在容器外,切勿倒入水槽或废物缸中。
- (3) 点燃的火柴梗或纸片不得乱抛乱扔,应放在小烧杯中。

(4) 使用酒精灯时, 应用火柴引火, 不可用其它酒精灯的火焰直接引火。

(5) 严格遵守实验操作规程(有关内容见基本操作介绍), 如低沸点易燃溶剂的加热要用水浴, 蒸馏前须加沸石……。

(6) 充分熟悉安全用具如灭火器材、砂箱等的使用方法及放置地点, 并妥善保管。

2. 防爆

(1) 反应或蒸馏装置必须正确, 不能造成密闭的加热系统, 否则往往有发生爆炸的危险。

(2) 操作易燃易爆的有机溶剂时, 应防止其蒸气散发室内, 因为空气中混杂的易燃易爆蒸气达到某一极限时, 一遇明火即发生爆炸。处理大量易燃易爆的液体应在通风橱内或其它指定的地方进行。

(3) 使用易燃易爆的气体如乙炔、氢气等时, 应保持空气流通, 严禁明火, 并防止一切火花的产生。

(4) 对于易爆炸的有机化合物, 如过氧化物、重金属乙炔化物、芳香多硝基化合物等都不能受压或撞击, 以免引起爆炸。对于危险的实验物残渣必须小心处理, 如重金属乙炔化物可用浓硝酸或浓盐酸破坏, 重氮化合物可加水煮沸使之分解等。

(5) 切取过金属钠的器械, 须先用酒精洗涤, 再用水冲洗。严禁将金属钠屑或擦过金属钠的纸直接投入水中, 金属钠与水、卤代烷、酸类可猛烈反应发生爆炸。

3. 防中毒

(1) 使用或反应过程中产生氯、溴、氧化氮、卤化氢等有毒气体或液体的实验, 应在通风橱内进行, 有时也可用气体吸收装置以去除所产生的有毒气体。

(2) 有些有毒物质会渗入皮肤, 因此接触这些物质时必须戴橡皮手套, 操作后立即洗手, 切勿让毒物沾及五官或伤口, 切不可用手抓取药品, 要用药匙。

4. 防玻璃割伤

将玻璃管(棒)或温度计插入塞中时, 应先检查塞孔大小是否合适, 玻璃是否平光, 并用布裹住或涂些甘油等滑润剂后旋转插入, 握玻璃管(棒)的手应靠近塞子, 防止玻管棒折断而割伤皮肤。

5. 防触电

使用电器设备, 先检查接线是否完好是否漏电, 并注意手、衣服等是否干燥, 以防触电。电器设备用过后立即拔去电源, 以防发生事故。

6. 事故的处理和急救

(1) 火灾的处理

实验室如发生火灾事故, 切勿惊慌失措, 应积极而有秩序地参加灭火, 一般采用如下措施:

防止火势扩展, 立即熄灭附近的火源并切断电源, 移去易燃物质。

进行灭火: 主要用隔绝空气的办法灭火, 在大多数情况下, 严禁用水灭火。a. 当有机溶剂或油类着火时, 若火势小可用湿抹布、石棉布、黄沙等覆盖火源, 使其隔绝空气灭火, 决不能用口吹。b. 当电器着火时, 首先切断电源, 然后用二氧化碳或四氯化碳灭火器灭火, 用四氯化碳灭火时室内人员要避开, 以防四氯化碳所产生的光气引起中毒, 不能用水或泡沫灭火器去灭电火, 因灭火液体导电易导致触电事故。c. 身上衣服着火时, 立即在地上打滚, 使

之隔绝空气灭火。惊慌乱跑尤如风扇火苗更有利于燃烧。

(2) 试剂触及身体的处理:

- 试剂进入眼睛,应立即用生理盐水冲洗。
- 若试剂为碱性,则应再用硼酸水洗涤。
- 若试剂为酸性,则应再用稀碳酸氢钠洗涤。
- 强碱或强酸触及皮肤时,应先用干布擦干,然后用水冲洗。

强碱,再用硼酸或稀醋酸液蘸洗。

强酸,再用碳酸氢钠液蘸洗。

(3) 玻璃割伤的处理

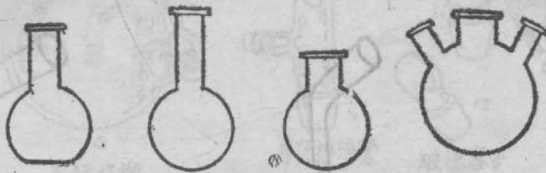
受伤者应仔细观察伤口有无玻璃碎片,若伤势不重,用消毒棉花和硼酸(或双氧水)洗净伤口,涂上红药水或碘酒包扎,若伤口大则应先按紧主血管以防大量出血,急送医疗单位医治。

(4) 烫伤的处理

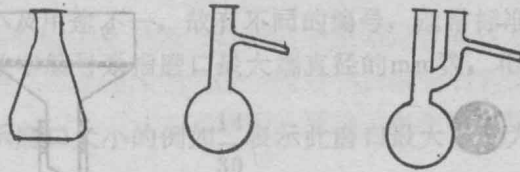
不慎灼伤时,不要把受伤处弄湿,如伤势不重,仅发红或起泡而皮肤未破,涂抹烫伤药如四季青,重伤立即送医疗单位处理。

四、实验仪器及实验室常用操作

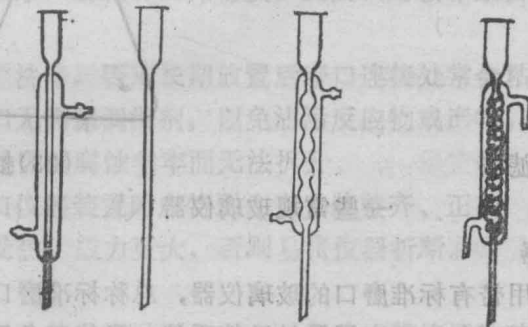
1. 常用玻璃仪器



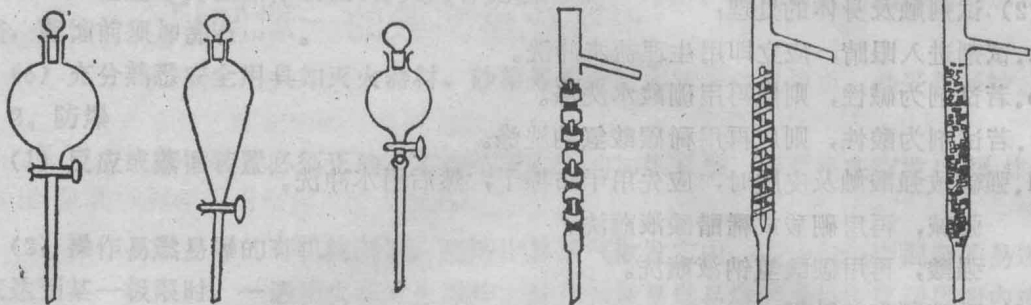
(1) 平底烧瓶 (2) 圆底烧瓶 (3) 三颈烧瓶



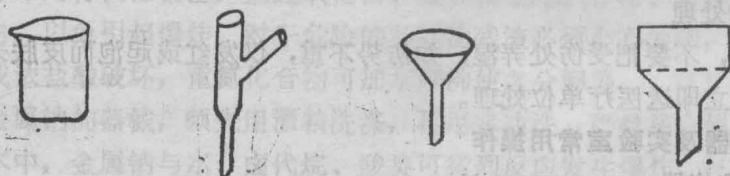
(4) 三角烧瓶(锥形瓶) (5) 蒸馏烧瓶 (6) 克氏蒸馏烧瓶



(7) 直形冷凝管 (8) 空气冷凝管 (9) 球形冷凝管 (10) 蛇形冷凝管



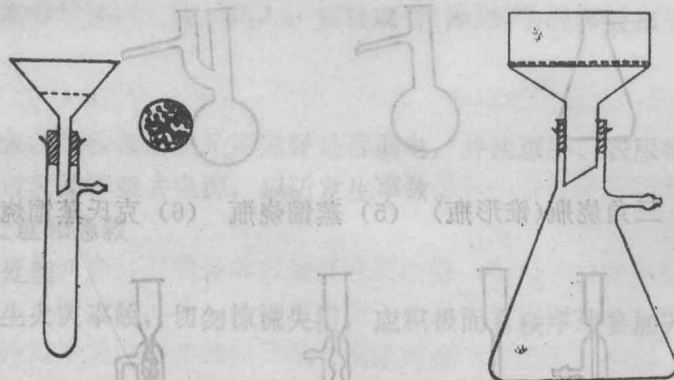
(11) 圆形分液漏斗 (12) 锥形分液漏斗 (13) 滴液漏斗 a. Vigreux分馏柱 b. Dufton分馏柱 c. Hempel分馏柱



(15) 烧杯 (16) y形管 (17) 漏斗 (18) 布氏漏斗



(19) 抽滤漏斗 (20) 牛角管 (21) 侧管牛角管

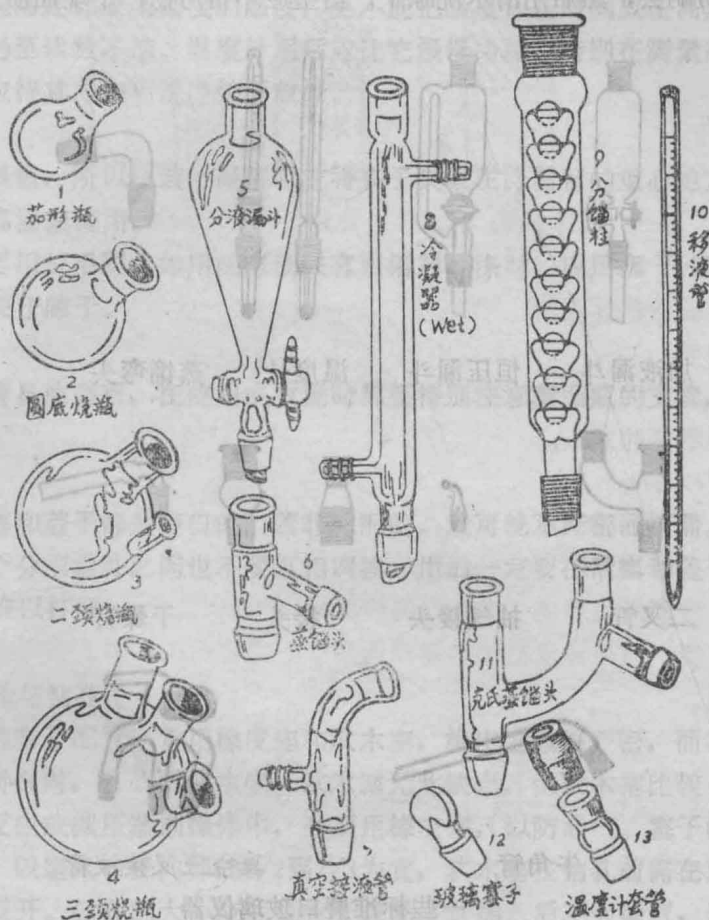


(22) 抽滤管 (23) 抽滤瓶

一些常规玻璃仪器

2. 标准磨口玻璃仪器

有机化学实验中还常用带有标准磨口的玻璃仪器，总称标准磨口仪器。相同编号的标准磨口可相互连接。这样，既可免去配塞子及钻孔等手续，又能避免反应物或产物被软木塞(或橡皮塞)所沾污。下图为常用的一些标准磨口仪器。



一些标准磨口玻璃仪器

由于仪器容量大小及用途不一，故有不同的编号，通常标准磨口有10口、14口、19口、24口、29口等。这些数字编号系指磨口最大端直径的mm数，相同编号的磨口可以紧密相接。也有二个数字表示磨口大小的例如 $\frac{14}{30}$ 表示此磨口最大直径为14mm，磨口长度为30mm。

3. 使用标准(磨)口玻璃仪器时必须注意以下事项：

- (1) 磨口处必须洁净，若粘有固体物质，则磨口对接不紧密，导致漏气，甚至损坏磨口。
- (2) 用后应拆卸，洗净，否则长期放置后磨口连接处常会粘牢难以拆开。
- (3) 一般使用磨口无需涂润滑剂，以免沾污反应物或产物。若反应中有强碱，则应涂润滑剂，以免磨口连接处因碱腐蚀粘牢而无法拆开。

(4) 安装标准磨口仪器装置时应特别注意安装整齐、正确，使磨口连接处不受歪斜的应力，在加热时，仪器受热，应力更大，否则易将仪器折断。

4. 仪器的洗涤

仪器洁净是做好实验的重要保证之一，对实验一般使用的玻璃仪器，毛刷和去污粉是经济而有效的洗涤用品。把仪器淋湿后，将毛刷浸湿，蘸取去污粉，进行擦刷，除去壁上污物

后，用水将去污粉刷去，然后用清水洗晾干。器壁应不留污物，不现油渍。



一些标准磨口玻璃仪器

对某些需要清洁程度更高的仪器的实验，如精制产品或有机分析等，仪器可用洗涤剂、蒸馏水进行洗涤。

反对盲目使用各种化学试剂和有机溶剂洗涤仪器，这样不仅造成浪费，而且可能带来危险。每次实验结束后必须及时洗净使用过的仪器，因为污物的性质当时是清楚的，容易选用合适的方法除去，而且脏仪器久置洗涤工作更加困难。

5. 仪器干燥：

(1) 晾干

(2) 清洁的仪器倒置，水珠易流下，干燥得快，反之则慢。

(3) 烘干

送烘箱的仪器应除去软木塞(橡皮塞)，带有磨口玻璃塞的仪器也应拔出塞子，才能烘干。仪器口应向上，向烘箱内放仪器应从上至下逐层放入。烘箱温度 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 片刻即可。取出烘干仪器时最好使烘箱冷至室温。

(3) 吹干

用电吹风或压缩空气将仪器吹干。

6. 仪器的保养

(1) 温度计

温度计水银球部位玻璃很薄，容易打破，使用时要特别小心，不能用温度计当搅拌棒使

用,也不能测定超越温度计最高刻度的温度,更不能把温度计长时间放在高温溶剂中,否则会使水银球变形,乃至读数不准。温度计用后应让它慢慢冷却,特别在测量高温之后,切不可立即用水冲洗,应待其冷却后洗净擦干收好。

(2) 冷凝管

冷凝管通水后很重,所以按装冷凝管时应将夹子夹紧在冷凝管的重心地方,以免翻倒。冷水凝管则不适于高温蒸馏用。

洗涤冷凝管时要用长毛刷,如用洗涤液或有机溶剂洗涤时,应用塞子塞住一端。不用时,应直立倒置,便于晾干。

(3) 蒸馏烧瓶

蒸馏烧瓶的支管易被碰断,在使用或放置时都要特别注意蒸馏瓶的支管,支管的熔接处不能直接加热。

(4) 分液漏斗

分液漏斗的活塞和盖子都是磨口的,若非原配的,就可能不严密而滴漏。所以,使用时要注意保护它,各个分液漏斗之间也不要互相调换,用后一定要在活塞和盖子的磨口间垫上纸片,以免日久后难以打开。

7. 仪器装置

(1) 塞子的选择与钻孔

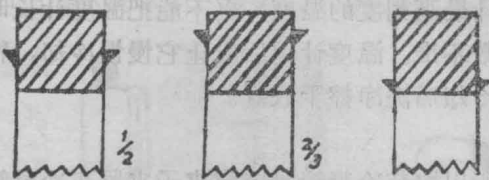
有机化学实验的塞子配置,常用橡皮塞和软木塞,橡皮塞塞得严密,而某些有机溶剂能溶解橡皮塞,遇此情况时,可改用软木塞,软木塞无此缺点,但软木塞比较疏松,塞不严密,在产生气体的反应或减压蒸馏操作中,必须用橡皮塞,以防漏气。塞子的大小应恰好与仪器的颈口相适合,以塞入口径内部的 $1/2$ 到 $2/3$ 为宜,软木塞在钻孔前需在压塞机内压紧,防止在钻孔时塞子裂开。钻孔的大小应保证管子或温度计插入后不会漏气,这样打孔器的口就应略小于所装管子的口径。钻孔时打孔器应垂直均匀钻入,防止把孔打斜,当钻入塞子的 $1/2$ 时,取出打孔器,再从塞子另一面对准钻入,这样可使塞子不致裂开。

在钻橡皮塞时,选择打口器的口径应与管子口径相等,打孔器的前部最好涂以肥皂水、甘油或凡士林,使容易钻入。当插入玻管或温度计时,有时可用园锉先将孔洞修光,再在玻管或温度计的前部敷以水或甘油,然后将手紧握靠近塞子处的玻管或温度计,逐渐旋转插入。

(2) 仪器的选择

有机化学实验中,仪器的选择是根据反应物的体积,反应的条件及反应物、生成物的理化性质来决定。

- 反应瓶的大小,应该是使反应物体积不超过其容积的 $2/3$,一般为 $1/2$ 。
- 回流反应一般采用园底烧瓶,回流搅拌并需控制反应温度时采用三颈瓶。
- 蒸馏操作,用蒸馏瓶。减压蒸馏采用减压蒸馏瓶(克氏蒸馏瓶)。
- 球形冷凝器,因冷却面积大,适用于回流冷却,直形冷凝器适用于蒸馏冷凝。
- 温度计有 100°C 、 200°C 、 250°C 、 300°C 、 360°C 等几种规格,根据反应温度选用高于反应温度的温度计。例如:反应温度 210°C 则可选用 250°C 的温度计。
- 仪器的质量必须检查,如有破损、裂缝,都不能使用,特别在减压蒸馏时更应注意,以保证实验操作安全进行。



正确

正确

不正确

软木塞大小的选择

(3) 常用实验设备及方法

(一) 温度控制

许多化学反应或反应的后处理往往不是在室温条件下进行的，经常遇到加热或冷却的问题。现介绍一些控制温度的方法。

1. 加热(Heating)

下面介绍几种加热的装置和设备：
(1) 加热套(Heating mantles)

加热套是由玻璃纤维包裹电热丝编织而成，外接调变变压器以调节加热温度。它的优点是安全，使用方便，唯一规格加热器只适用于一定容积的烧瓶。需配备几种尺寸的加热套备用(图1-1)。

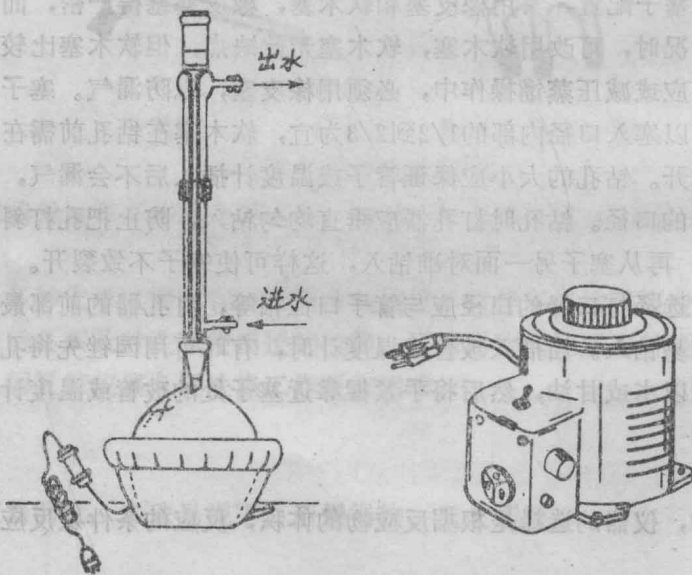


图1-1

(2) 红外灯(Infrared Lamps)

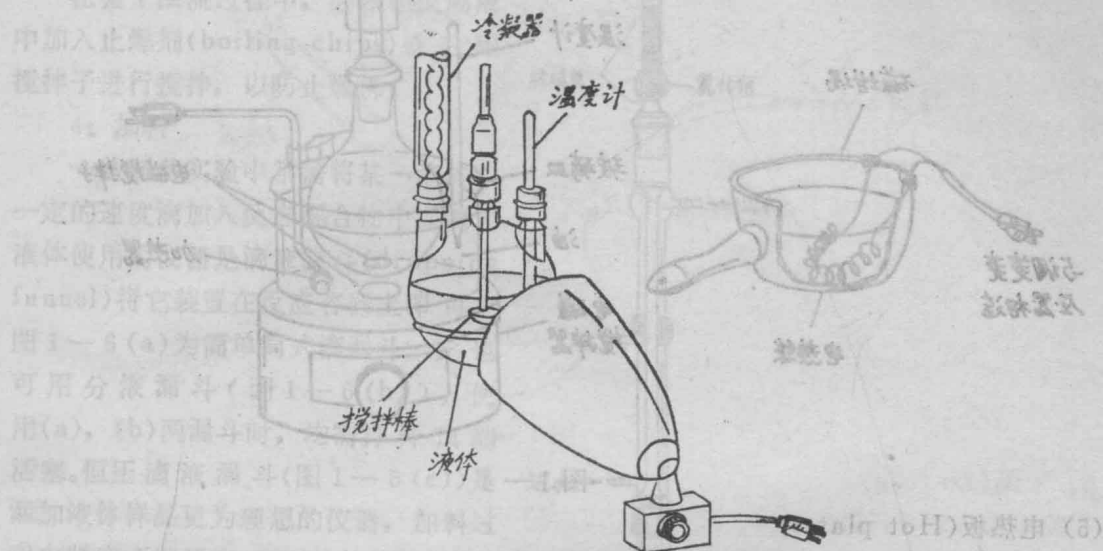


图 1—2

红外灯适用于加热较低温度的反应。比较安全。注意红外灯加热时不能将任何冷溶液或水溅在灯泡上，否则会引起红外灯泡爆炸。

(3) 水浴(Water baths)

水浴是最安全和方便的热源，100℃以下的反应或后处理大多可用水浴加热，若将容器放在水浴锅盖上则为蒸汽加热。(图 1—3)



图 1—3

(4) 油浴(Oil baths)

实验室最常用的热源为油浴，油浴的构造也很简单，在结晶皿或陶瓷皿中加入油并安置电热丝，然后再和调变变压器连接(图 1—4)有时应用电磁搅拌来保持油浴温度均匀，所用的油有甘油，适宜于150℃以下的加热，也可用植物油，石蜡油，最好使用硅油，可加热至250℃以上，但价格较贵。油浴使用方便安全，容器内的反应物受热均匀，加热温度范围广(100°~250℃)，是实验人员广为采用的一种加热设备。

(a) 简单油浴(b) 用电磁搅拌器油浴

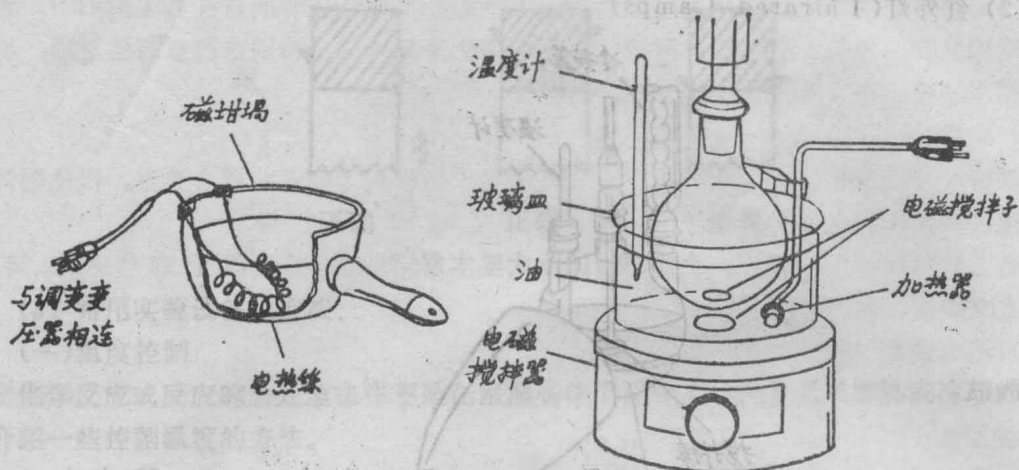


图 1—4

(5) 电热板(Hot plates)

电热板用于加热水和其它高沸点溶剂组成的溶液和反应混合物，特别适用于加热平底容器内的溶液，低沸点易燃性溶剂如乙醚，石油醚，丙酮，二硫化碳等则不宜用电热板加热。

2. 冷 却(Cooling)

低于室温的反应可用水浴($10\sim 30^{\circ}\text{C}$)，冰水浴($\sim 0^{\circ}\text{C}$)。冰盐浴(30克食盐和100克小冰块混和($\sim -20^{\circ}\text{C}$))冷却剂来冷却反应容器。液氮或干冰和溶剂的混合物则适用于极低温度进行的反应。在搅拌下将液氮慢慢倒入有机溶剂中直至形成油膏状即为所需冷却剂，在使用时随时添加液氮以保持冷却温度，干冰和有机溶剂亦可配制为冷却剂，将干冰碎块加入溶剂中直至干冰表面结了一层霜为止，操作时应经常添加干冰以保持形成的冷却剂。常用冷却剂见表 1—1。

冷 却 浴	温度($^{\circ}\text{C}$)
液 氮	-196
异戊烷—液氮	-160
乙醚—干冰	-100
甲苯—液氮	-95
丙酮—干冰	-78
三氯乙烯—干冰	-73
氯苯—液氮	-45
四氯化碳—干冰	-32
氯化钠(1份)—冰(3份)	-20

表 1—1 常用冷却剂

3. 回流(Refluxing)

在制备性有机化学实验中经常应用回流装置，回流是加热溶液至沸腾并使它的蒸气回滴至反应瓶中的过程，回流的目的是使反应混合物保持在恒定的温度进行反应。图 1—5 是一种典型的回流装置，若需无水反应时可在回流器的顶部装一氯化钙干燥管以防止空气中的潮

气进入反应系统中。

在整个回流过程中，必须在反应液中加入止爆剂(boiling chips)或电磁搅拌子进行搅拌，以防止爆沸。

4. 加料

一些制备实验中常需将某一液体以一定的速度滴加入反应混合物中，滴加液体使用的仪器是滴液漏斗(dropping funnel)将它装置在反应容器上即可。

图 1—6 (a) 为简单筒式滴漏斗。此也可用分液漏斗(图 1—6 (b))，使用(a)，(b)两漏斗时，均需打开顶端活塞。恒压滴液漏斗(图 1—6 (c))是漏加液体样品更为理想的仪器，加料过程中紧塞顶端活塞，可以维持压力平衡。

在小量或通惰性气体的操作中常用

注射器(syringe)加料，将注射器插入

橡皮隔膜(Rubber Septum)中，按需要速度将液体推入反应物中。(图 1—7)

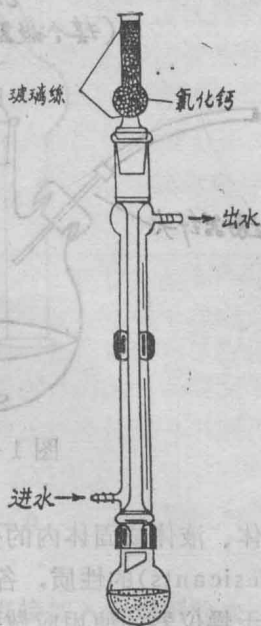


图 1—5

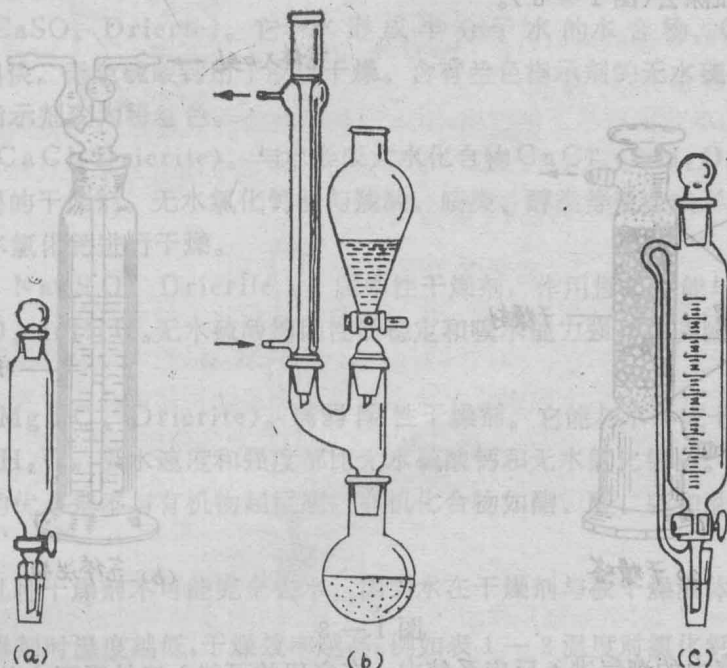


图 1—6

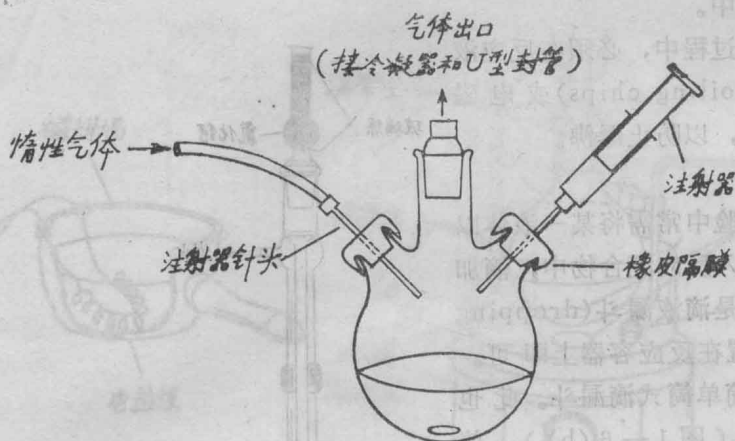


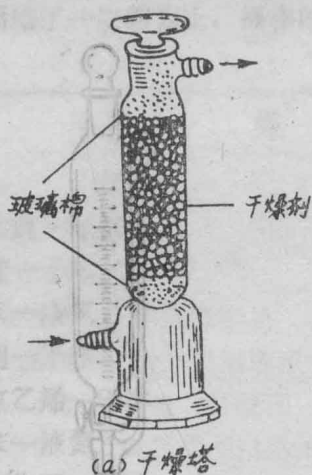
图 1—7

5. 干燥(Drying)

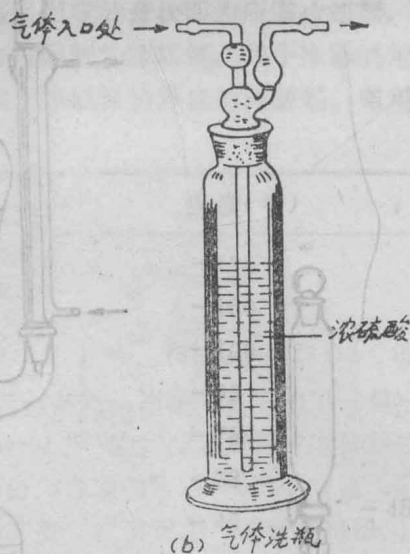
实验中常常需要将附在气体、液体或固体内的少量水份除去。几乎每个实验都涉及到干燥操作。为此对各种干燥剂(desiccants)的性质, 各种干燥仪器的用途和使用方法进行介绍。要求学生对各种干燥剂和各类干燥仪器的使用应做到准确无误。

(1) 气体的干燥

气体中的水可以通过充满石膏、无水氯化钙或固体氢氧化钾的干燥塔除去, 或者通过装有浓硫酸的洗气瓶除去(图 1—8)。



(a) 干燥塔



(b) 气体洗瓶

图 1—8

为了防止空气中的潮气进入反应系统中, 在空气的可能入口处需要安装上填了干燥剂的干燥管(drying tubes)(图 1—9)常用的干燥剂为无水氯化钙。它容易吸收水份。吸水后的氯化钙会结成块状将干燥管堵塞。故每次用它后应保存在干燥器中防止吸潮如管中氯化钙已潮介。则需重新装管, 也有用含指示剂的生石膏干燥剂(Indicating Drherite)无水时为兰色。吸水后转红, 使用方便。也不会因吸水后将管子堵塞。

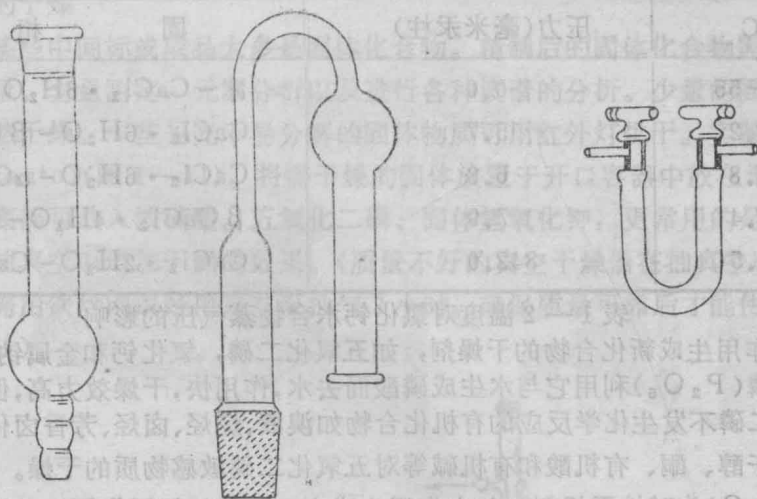


图 1—9 干燥管的构造

(2) 液体和溶液的干燥

液体和溶液中存在的少量水份，可以直接加入干燥剂除去。然后通过倾注或过滤将液体或溶液和干燥剂分离。常用的干燥剂其去水原理是和水形成水化物(hydrates)或者形成新的化合物。

a、与水可逆地结合成水合物的干燥剂

无水硫酸钙(CaSO_4 Drierite)。它和水形成半分子水的水合物。 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 吸水量小。但作用快。无色硫酸钙用于液体干燥。含有兰色指示剂的无水硫酸钙用于干燥管中。吸水后兰色指示剂变为粉红色。

无水氯化钙(CaCl_2 Drierite)。与水形成六水化合物 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，作用快，效果好，为实验室常用的干燥剂。无水氯化钙能与羧酸、胺类、醇类等反应或形成复合物，上述化合物不能用无水氯化钙进行干燥。

无水硫酸钠(Na_2SO_4 Drierite)，属中性干燥剂，作用慢，它能与水形成十个结晶水合物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。无水硫酸钠因性质稳定和吸水能力强，是实验室中常用的干燥剂。

无水硫酸镁(MgSO_4 Drierite)。属弱酸性干燥剂。它能与水形成七个结晶水的水合物 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。吸水速度和强度都比无水硫酸钙和无水氯化钙小。吸水能力也较无水硫酸钠差，它的优点是不与有机物起反应，有机化合物如酯、醛、腈和酰胺等均可用它进行干燥。

上面介绍的几种干燥剂不可能完全去水。因为水在干燥剂与被干燥液体之间存在着平衡。使用这些干燥剂时温度越低，干燥效率越高。例如表 1—2 温度对氯化钙水合物蒸气压的影响说明温度在 -55°C 的情况下。氯化钙全部生成六水化合物，在 175.5°C 时仅形成一个半结晶水的化合物，因此认为将干燥剂和被干燥溶液回流加热干燥效果好的概念是不妥的。

温度℃	压力(毫米汞柱)	固 相
-55	0.0	冰 - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
29.2	5.7	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \beta \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
29.8	6.8	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \alpha \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
38.4	7.9	$\beta \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
175.5	842.0	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

表 1—2 温度对氯化钙水合物蒸气压的影响

(b) 与水作用生成新化合物的干燥剂，如五氧化二磷，氧化钙和金属钠等。

五氧化二磷(P_2O_5)利用它与水生成磷酸而去水，作用快，干燥效力高，但价钱贵。常用于干燥与五氧化二磷不发生化学反应的有机化合物如溴液、烷烃、卤烃、芳香卤化物、醚和腈等。

但不适用于醇、酮、有机酸和有机碱等对五氧化二磷敏感物质的干燥。

氧化钙(CaO)为碱性干燥剂，与水作用生成水不溶性的氢氧化钙，对热稳定，不发挥，价廉，常用于干燥低分子的醇或吸湿性很强的有机碱。

金属钠常用压钠机压成钠丝用于苯，乙醚，石油醚，四氢呋喃等溶剂作最后的干燥。

C. 利用生成共沸物(azeotrope)除去少量水

水能和许多溶剂形成二共沸物，二共沸物的沸点较水和溶剂的沸点都低，利用共沸物可以除去样品或反应液中生成的水份，例如甲苯带水可将下面可逆反应生成的水不断除去，直至反应完全为止。

利用共沸除水反应需要装一

个分水器(Water Separator) $\text{C}_6\text{H}_{10}=\text{O} + \text{HN} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_9-\text{N} + \text{H}_2\text{O}$

(图 1—10) 甲苯和水共沸物

(bp85℃) 带的水分离后从下端放出，甲苯则从分水器的上端流回至反应器中，这样不断循环去水保证反应物几乎在无水的情况下顺利进行，苯也可以用来除去反应中生成的水，但苯的毒性大，去水的效果也较甲苯差。

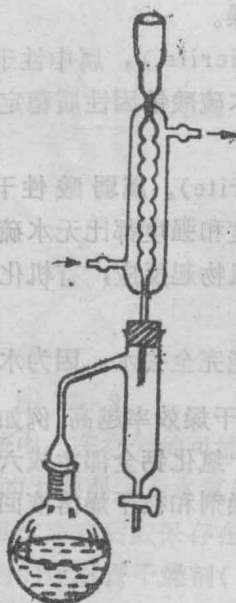


图 1—10