



高等学校教材

化学实验

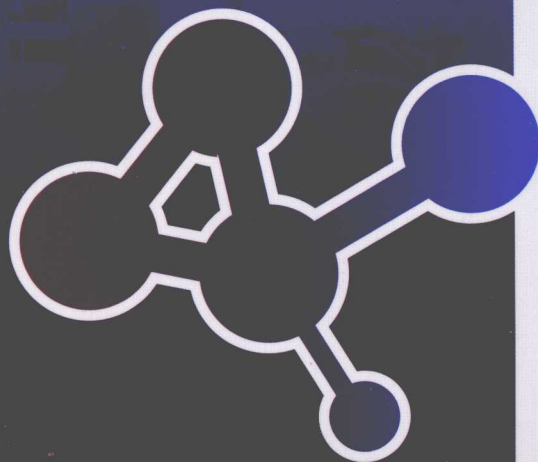
(下册)

河北师范大学、石家庄学院、
保定学院、邢台学院、衡水学院 合编

申金山 段书德 马子川 主编



化学工业出版社



HUAXUE SHIYAN



高等学校教材

化学实验

(下册)

河北师范大学、石家庄学院、
保定学院、邢台学院、衡水学院

合编

申金山 段书德 马子川 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

HUAXUE SHIYAN

本套教材分上、中、下三册共 16 章,按照基础、综合、探究三个层次编排。

下册共 4 章。第 13 章是在简单有机物合成基础上的更为复杂的合成实验。第 14 章精选了 22 个实验项目,既能反映近代科学技术发展,又能训练学生的基本实验技能。第 15 章精选了 18 个综合性的实验项目,每个实验能够涵盖两个或两个以上化学二级学科或相关学科的知识和技术。第 16 章选择了 4 个研究设计性实验项目,实验中首先给出了已经获得的数据和结论,然后在每个实验中再给出典型设计实验题目,可在教师指导下由学生查阅文献、自行设计实验方案并实施,最后获取相应的数据和结论。

本书可作为高等师范院校或理工类院校化学及相关专业的教材,也可供相关人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

化学实验. 下册/申金山,段书德,马子川主编. —北京:化学工业出版社,2009.8

高等学校教材

ISBN 978-7-122-05343-5

I. 化… II. ①申…②段…③马… III. 化学实验-高等学校-教材 IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 100675 号

责任编辑:宋林青

文字编辑:管景岩

责任校对:郑捷

装帧设计:史利平

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)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 10 字数 242 千字 2009 年 8 月北京第 1 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:18.00 元

版权所有 违者必究

前 言

根据教育部《高等学校基础课实验教学示范中心建设标准》和“厚基础、宽专业、大综合”教育理念的要求,我们经过大量的调查分析和反复讨论,并借鉴其他高校在化学实验教学改革方面的经验和教训,根据原有高师的无机化学、有机化学、分析化学、物理化学等几大实验的内在规律和联系,经过去粗取精、去旧取新,进行重组、交叉、融会、整合,形成一个包括基础实验、综合实验和研究设计实验三个层次的实验教学体系。

化学基础实验包括基础性的单元操作练习、基本操作训练和一些小型综合性实验以及多步合成实验。通过基础实验使学生掌握基本操作技术、熟悉实验仪器、学会实验方法,为综合实验准备条件、打好基础。综合实验的主要内容是将各分支学科重要知识有机结合在一起,使学生通过综合实验,不仅可以锻炼综合实验技能,而且可以受到科学研究的初步训练,培养科学思维能力。研究设计实验,按照设计实验题目,由教师指导学生自己查阅文献资料,设计实验方案,分析实验结果,得出最后结论。还可将科研成果吸收到教学中来,让学生尽早了解学科发展前沿,培养学生创造性思维和独立开展化学实验的能力。

本套教材由上、中、下三册组成,教学目标可以归纳为四个方面:使学生养成良好的实验室工作习惯和素养,掌握化学实验的基本操作技术和技能;验证和深化相应化学理论课程的内容;掌握基本的合成与制备、测量与表征方法;培养学生具备独立进行实验研究工作的初步能力。将本科生化学实验教学从一般的知识技能传输和验证性实验层次,提升到有目的地培养创新能力和实践能力的高度。

本教材具有以下特点:

(1) 层次化与整体性统一。化学实验作为一门独立课程设置,其实验内容与教学进度独立于理论课,通过实验内容的分层次设计,构建一个系统、完整的实验教学新体系。

(2) 经典性与现代性统一。教材精选了以往教学中的一些经典实验内容,选择了一些成熟的、有代表性的现代教学科研成果,一方面加强学生实验技术与技能的训练,另一方面强化学生研究和创造能力的培养。

(3) 知识性与实用性的统一。教材既涉及化学实验基础知识和操作训练,又涉及无机物制备、有机物合成、工业品质量检测、环境分析、天然产物提取等应用性内容。

(4) 学科特点与师范性的统一。体现师范院校的教师教育及化学学科实践性的特点,注重学生创新精神和创新能力的培养。

本教材供高等师范院校及理工科化学专业使用。

本教材由河北师范大学、石家庄学院、保定学院、邢台学院和衡水学院教材编写组编写。参加下册编写的有段书德、程敬泉、冯玉玲、韩占刚、刘辉、刘德龙、马子川、史兰香、申金山、武克忠、许明远、王力川、王庆飞、于海涛、郑学忠、张慧姣、张艳峰、赵建录。全书最后由申金山通读、定稿。刘翠格为本书的编写提供了宝贵的意见。

由于编者水平所限,本书难免会有不足之处,希望读者批评指正。

编者

2009年2月

目 录

上 册

- 第一章 绪论
- 第二章 实验数据的处理
- 第三章 化学文献简介

- 第四章 化学实验基础知识
- 第五章 化学实验基本操作训练 (一)
- 第六章 元素的性质与离子鉴定

中 册

- 第七章 无机物的制备与检验
- 第八章 化学实验基本操作训练 (二)
- 第九章 物质的分离与分析

- 第十章 有机物的性质与鉴定
- 第十一章 实用分析与检验
- 第十二章 基础有机合成

下 册

- 第十三章 多步骤有机合成实验 1
 - 实验 13-1 磺胺药物的合成 1
 - 实验 13-2 酸碱指示剂甲基橙的合成 11
 - 实验 13-3 己内酰胺的合成 15
 - 实验 13-4 扁桃酸的合成与拆分 20
- 第十四章 物理化学实验 23
 - 实验 14-1 恒温水浴的组装及其性能测试 ... 23
 - 实验 14-2 凝固点降低法测定相对分子质量 28
 - 实验 14-3 纯液体饱和蒸气压的测定 31
 - 实验 14-4 恒温式氧弹量热计测定萘的燃烧热 34
 - 实验 14-5 弱电解质和强电解质稀溶液的凝固点降低 38
 - 实验 14-6 异丙醇-环己烷双液系相图 41
 - 实验 14-7 Pb-Sn 二元金属相图 44
 - 实验 14-8 表面张力的测定 47
 - 实验 14-9 中和热的测定 50
 - 实验 14-10 差热分析 53
 - 实验 14-11 氯化铵生成热的测定 55
 - 实验 14-12 电极制备及电池电动势的测定 57
 - 实验 14-13 碳钢在碳酸铵溶液中极化曲线的测定 60
 - 实验 14-14 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定 63

- 实验 14-15 丙酮碘化反应 66
- 实验 14-16 希托夫法测定离子迁移数 69
- 实验 14-17 溶液中的离子反应 72
- 实验 14-18 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度 76
- 实验 14-19 电动势法测定溶液的 pH 值及液接电势的测量 77
- 实验 14-20 氨基甲酸铵分解反应标准平衡常数的测定 79
- 实验 14-21 蔗糖水解反应速率常数的测定 81
- 实验 14-22 药物有效期的测定 84
- 第十五章 综合实验 87
 - 实验 15-1 Keggin 型十二钨磷酸的制备及催化性质研究 87
 - 实验 15-2 废干电池的综合利用 89
 - 实验 15-3 阳离子交换树脂的制备及性能测定 93
 - 实验 15-4 羧甲基纤维素的合成及醚化度的测定 95
 - 实验 15-5 解热止痛药阿司匹林的合成、鉴定与含量测定 97
 - 实验 15-6 纳米 TiO₂ 的制备及光催化性能的研究 102
 - 实验 15-7 CHI 电化学 workstation 在电化学测试中的应用 104

实验 15-8	固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的制备及 催化乙酸丁酯的合成	113	实验 15-16	明胶的制备及其胶凝性质	130
实验 15-9	有机改性蒙脱土的制备及对 甲基橙的吸附性能	115	实验 15-17	食品明胶质量标准及检验	132
实验 15-10	抗癫痫的制备	117	实验 15-18	明胶相对分子质量的测定	136
实验 15-11	强碱性阴离子交换树脂的制备 及交换容量的测定	119	第十六章 研究设计性实验	140	
实验 15-12	热(光)致变色化合物的合成 及性质测试	120	实验 16-1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的液相合 成及表征	140
实验 15-13	外消旋化合物的拆分	122	实验 16-2	重金属离子在固/水界面上的 吸附作用	141
实验 15-14	相转移催化法制备顺、反-1,2- 二苯乙烯	126	实验 16-3	人转铁蛋白与铁(Ⅲ)、铝(Ⅲ) 结合反应的光谱研究	142
实验 15-15	消炎痛的制备及含量测定	127	实验 16-4	三种不同性能的银纳米粒子 的制备及表征	147
			参考文献	150	

第十三章 多步骤有机合成实验

实验 13-1 磺胺药物的合成

磺胺药物是含磺胺基团的合成抗菌药物的总称，是一种广谱性抑菌剂，对葡萄球菌和链球菌有特效，可用于防治多种病菌感染。磺胺药曾在保障人类生命健康方面发挥过重要作用，在抗生素问世后，虽然失去了先前作为普遍使用的抗菌药剂的唯一性，但在医疗中仍然广泛使用。

磺胺系列药物的结构可以用通式 $p\text{-NH}_2\text{PhSO}_2\text{NHR}$ 来表示。除了最简单的磺胺（SN， $R=\text{H}$ ）外，还有磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺嘧啶、磺胺胍以及长效磺胺（结构式见表 13-1）。它们对各自某种或某几种细菌有特效。

表 13-1 磺胺系列药物的名称及结构式

名 称	结构式	名 称	结构式
磺胺	SN, $R=\text{H}$	磺胺胍	SG, $R=\text{C}(\text{NH}_2)_2$
磺胺噻唑	ST, $R=\text{噻唑基}$	磺胺嘧啶	SD, $R=\text{嘧啶基}$
磺胺吡啶	SP, $R=\text{吡啶基}$	长效磺胺	SMP, $R=\text{4-甲氧基-2-吡啶基}$

细菌的生长需要以叶酸为辅酶来进行酶催化反应。合成叶酸的原料之一是对氨基苯甲酸（ $p\text{-NH}_2\text{PhCOOH}$ ），磺胺药物的结构与对氨基苯甲酸相似，可以假乱真干扰叶酸的合成，从而使细菌不能生长繁殖，这就是磺胺药的药理作用。

以苯胺为原料合成磺胺即对氨基苯磺酰胺，需经过四步反应。



苯胺的制备

一、实验目的

1. 掌握硝基苯还原生成苯胺的实验原理和方法。
2. 巩固水蒸气蒸馏的基本操作。

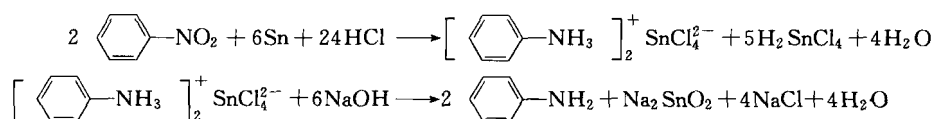
3. 了解硝基化合物与胺类化合物的毒性, 了解绿色化学的研究方向。

二、实验原理

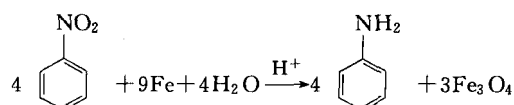
苯胺是制备染料、橡胶促进剂、磺胺药物的重要原料。

苯胺的制取不能以任何直接的方法将氨基 ($-\text{NH}_2$) 导入苯环上, 而是经过间接的方法来制取, 芳香硝基化合物还原是制备芳胺的主要方法。实验室常用的方法是在酸性溶液用金属进行化学还原, 常用的还原剂有锡-盐酸、二氯化锡-盐酸、铁-盐酸、铁-乙酸及锌-乙酸等。用锡-盐酸作还原剂时, 反应速率较快, 产率较高, 不需搅拌, 但锡的价格较贵, 同时盐酸、碱用量较多。铁的缺点是反应时间较长, 但成本低廉, 酸的用量仅为理论量的 $1/4$, 如用乙酸代替盐酸, 还原时间能显著缩短。铁作为还原剂曾在工业上广泛应用, 但因残渣铁泥难以处理, 并污染环境, 已被催化氢化所代替。

锡-盐酸法:



铁-乙酸法:



苯胺有毒, 操作时应避免与皮肤接触或吸入其蒸气。若不慎触及皮肤, 先用水冲洗, 再用肥皂和温水洗涤。

三、仪器与试剂

1. 三颈烧瓶, 回流冷凝管, 水蒸气蒸馏装置, 分液漏斗, 蒸馏装置。
2. 冰醋酸, 还原铁粉 (40~100 目), 硝基苯, 碳酸钠, 食盐, 乙醚, 无水碳酸钾, 锡粒, 硝基苯, 浓盐酸, 氢氧化钠溶液 (50%)。

四、实验步骤

方法 1: 铁还原法

在 250mL 三颈烧瓶中投放 20g (0.36mol) 还原铁粉、20mL 水和 1mL 冰醋酸, 振摇混匀。在三颈烧瓶中口安装回流冷凝管, 塞住两侧口, 小火加热煮沸 5min^[1]。稍冷后将 10.5mL (12.5g, 0.1mol) 硝基苯分成数批自冷凝管上端加入三颈烧瓶中, 每加入一批用力摇动, 待剧烈反应过后再加后一批^[2]。全部加完后重新加热回流 50~60min, 回流过程中要经常用力振摇反应物^[3]。注意观察冷凝管内壁上由气雾凝成的液珠的颜色变化, 当黄色液珠完全变成乳白色时, 表明反应已经完成^[4]。停止加热, 用 5~10mL 清水将冷凝管内壁上残留的液膜小心地冲入三颈烧瓶中。溶液冷却后, 在振荡下加入碳酸钠至反应物呈碱性^[5]。

拆去冷凝管, 改为水蒸气蒸馏装置, 进行水蒸气蒸馏, 直至馏出液变清不再含有油珠为止^[6]。将馏出液转入分液漏斗中, 用食盐饱和^[7], 静置后分出有机层。每次用 10mL 乙醚反复萃取水层三次, 合并醚层和有机层, 用无水碳酸钾干燥。

将干燥好的溶液滤入干燥的圆底烧瓶中, 用水浴加热蒸出乙醚。待乙醚蒸出后加入少许锌粉^[8], 改用电热套加热, 空气冷凝管冷却, 蒸馏收集 180~185℃ 馏分。产量 6~6.5g,

产率 64%~70%。

苯胺纯品为无色油状液体，熔点 -6.2°C ，沸点 184.4°C ， d_4^{20} 1.022， n_D^{20} 1.5863。其红外光谱见图 13-1。

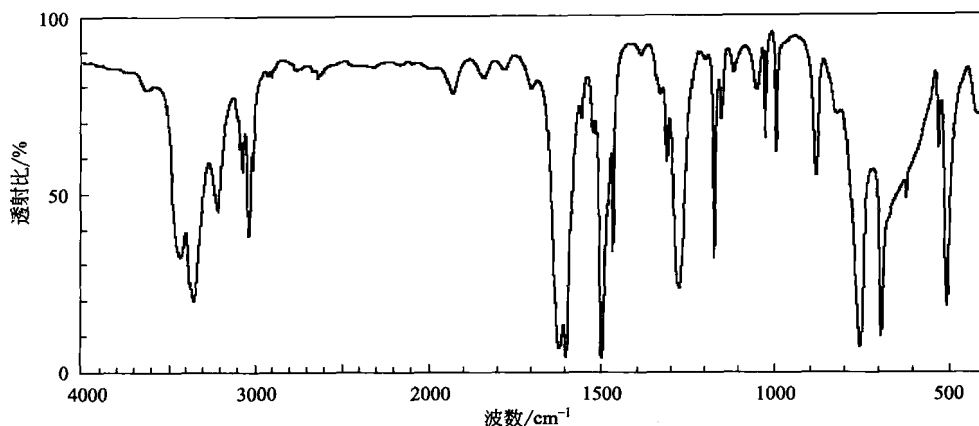


图 13-1 苯胺的红外光谱

方法 2：锡还原法

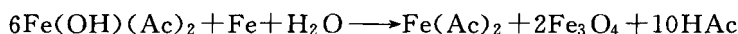
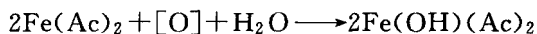
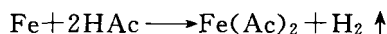
在 250mL 三颈烧瓶中投放 9g 锡粒、硝基苯 4mL，中口安装回流冷凝管，塞住两侧口。将 20mL 浓盐酸分批自冷凝管上口加入。每加一批即用力振荡反应混合物，待剧烈反应过后再加后一批。如果反应过于剧烈，可用冷水浴冷却三颈烧瓶使其反应平稳。全部盐酸加完后，加热回流，直至冷凝管内壁上凝结的油珠全部为乳白色为止。待反应物冷至室温，在摇动下缓缓加入 50% 氢氧化钠溶液，直至反应混合物呈碱性。改为水蒸气蒸馏装置，进行水蒸气蒸馏。以后的操作同方法 1。产量 2.3~2.5g，产率 63%~69%。

五、思考题

1. 有机物质必须具备什么性质，才能采用水蒸气蒸馏提纯？本实验为何选择水蒸气蒸馏把苯胺从反应混合物中分离出来？
2. 在水蒸气蒸馏完毕时，先停止加热，再打开 T 形管下端弹簧夹，这样做行吗？为什么？
3. 如果最后制得的苯胺中含有硝基苯，应如何加以分离提纯？

六、附注

1. 加热煮沸的作用在于使铁粉活化，与乙酸作用产生乙酸亚铁。铁实际是主要的还原剂，并可使铁转变为碱式乙酸铁的过程加速，缩短反应时间。



碱式乙酸铁与铁及水作用后，生成乙酸亚铁和乙酸可以再起上述反应。所以总的来看，反应中主要是水作为供质子剂提供质子，铁提供电子完成还原反应。

2. 本实验是一个放热反应，当每次加入硝基苯时均有一阵猛烈的反应发生，故要审慎加入，及时振摇与搅拌。

3. 反应物硝基苯与盐酸互不相溶，而这两种液体与固体铁粉接触机会很少，因此充分振摇反应物，是使还原作用顺利进行的操作关键。

4. 黄色液珠是未作用的硝基苯, 乳白色液珠是混有少量水的苯胺, 所以当不再有黄色液珠时, 表明反应已经完成。反应物变黑时, 也可以表明反应基本完成。欲检验, 可吸取反应液滴入盐酸中摇振, 若完全溶解表示反应已完成, (为什么?) 残留的硝基苯在后步操作中不易除去, 影响产品纯度, 所以此步回流的时间应适当长一些, 以使其反应完全, 一般需回流 1h 左右。

5. 生成的苯胺有一部分与乙酸形成盐, 故需加碱使苯胺游离出来。

6. 在水蒸气蒸馏过程中, 如果反应瓶内积水过多, 可在瓶下加热蒸出一些, 使瓶内积水量约在 30~40mL 之间, 以减少苯胺的溶解损失。操作结束后, 一些铁的氧化物(黑褐色)会黏附在瓶壁上, 可用 1+1 的盐酸(体积比)荡洗, 必要时可稍稍加热。

7. 在 20℃ 时, 每 100mL 水可溶解 3.4g 苯胺, 为了减少苯胺损失, 根据盐析原理, 加入精盐使馏出液饱和, 原来溶于水中的绝大部分苯胺就成油状物析出。

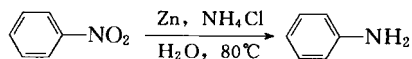
8. 纯苯胺为无色液体, 但在空气中由于氧化而呈淡黄色, 加入少许锌粉蒸馏, 可去掉颜色。

9. 苯胺的绿色合成

当今全球十大环境问题是: 大气污染、臭氧层破坏、全球气候变暖、海洋污染、酸雨蔓延、淡水资源短缺和污染、土地退化和沙漠化、森林锐减、生物的多样性减少、环境公害和有毒化学品的危险废物。其中除土地退化和沙漠化、森林锐减外, 至少八个直接与化学和化工工业污染有关。

绿色化学又称清洁化学、环境友好化学、环境无害化学。其目的是依靠科技的发展创造污染系数低、资源和能源消耗少的化学反应和生产工艺。其理想是不再使用有毒、有害物质, 不再生产废物, 不再处理废物, 是一门从源头上阻止污染的化学。随着人类环保意识的增强, 绿色化学引起了全世界的极大关注。

苯胺的绿色合成采用 $\text{Zn-NH}_4\text{Cl}$ 为还原剂, 将硝基苯在水相中进行还原, 以极好的化学选择性得到苯胺。



本实验在以下几个方面体现了绿色化学:

- ① 本实验是在水中进行的, 与在有机溶剂中反应的方法相比, 对环境的污染较小。
- ② 实验中采用了氯化铵来调节溶液的酸度, 与需用浓度较大的强酸或强碱的方法相比, 实验后废弃物排放对环境的污染更小。
- ③ 在常压下进行反应, 不同于催化氢化必须在高压下反应。
- ④ 锌粉和氯化铵廉价易得。
- ⑤ 避免使用昂贵而敏感的金属作还原剂。

(1) 仪器与试剂

- ① 电动搅拌器, 三颈烧瓶, 直形冷凝管, 分液漏斗, 温度计, 减压蒸馏装置。
- ② 氯化铵, 锌粉, 硝基苯, 无水硫酸镁, 乙酸乙酯。

(2) 合成步骤

在 250mL 三颈烧瓶中加入 26.2g (0.4mol) 锌粉和 70mL 水, 开始搅拌。分次加入 10.7g 氯化铵固体, 加入 10.2mL 硝基苯, 反应液温度会自动上升, 待反应剧烈期过后, 加热并搅拌, 使反应液保持 80℃ 继续反应 1~1.5h 左右。反应结束后, 冷却至室温, 抽滤,

并用少量的乙酸乙酯洗涤固体。将滤液转移到分液漏斗中，将水层用乙酸乙酯萃取3次，每次25mL，合并有机相，用等体积的饱和氯化钠溶液洗涤，无水硫酸镁干燥。蒸除溶剂乙酸乙酯，再用减压蒸馏进行提纯，得无色液体苯胺。

乙酰苯胺的制备

一、实验目的

1. 掌握苯胺的乙酰化反应原理和实验操作。
2. 巩固分馏和重结晶操作技术。

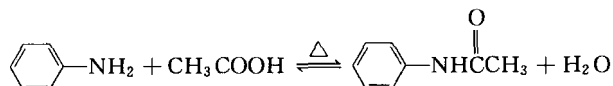
二、实验原理

芳香族伯胺可用几种方法乙酰化，乙酰化试剂可以是乙酰氯、乙酸酐和冰醋酸。其中以冰醋酸作乙酰化试剂反应最慢，但其价格便宜，操作方便，对环境不会造成污染。

胺的乙酰化反应在有机合成中是非常重要的。它常用来保护芳香环上的氨基，使其不被反应试剂所破坏。例如苯胺在与具有氧化性的硝酸、氯气等反应时，需要把氨基乙酰化保护起来，以防其被氧化。氨基经乙酰化保护之后，尽管其定位效应不改变，但芳环的活化能力降低了，因而使反应由多元取代变为一元取代；同时也由于乙酰氨基的空间效应，往往使乙酰氨基对位的反应活性较邻位高，主要生成对位取代产物。

本实验是以冰醋酸作乙酰化试剂，利用增加反应物冰醋酸的量和移去生成物水的方法来提高乙酰苯胺的产率的。

反应式：



三、仪器与试剂

1. 圆底烧瓶，韦氏分馏柱，蒸馏头，温度计，烧杯，接液管，三角烧瓶，吸滤瓶，布氏漏斗。

2. 苯胺（新蒸馏），冰醋酸，锌粉和活性炭。

四、实验步骤

在50mL圆底烧瓶中放入5mL新蒸馏过的苯胺^[1]、7.5mL冰醋酸和0.05g锌粉^[2]，装一支分馏柱，柱顶插上温度计，用小量筒或三角烧瓶收集蒸出的水及乙酸，如图13-2所示。

圆底烧瓶用小火加热至沸腾。控制温度，保持温度计读数在105℃左右。约经过40~50min，反应所生成的水（含少量乙酸）被蒸出。当温度计的读数发生上下波动时（有时反应瓶中出现白雾），反应即达终点，停止加热。

在不断搅拌下把反应混合物趁热慢慢倒入盛100mL水的烧杯中^[3]。继续剧烈搅拌，并冷却烧杯，使粗乙酰苯胺成细粒状完全析出。用布氏漏斗抽滤析出的固体。用玻璃棒把固体压碎，再用5~10mL冷水洗涤以除去残留的酸液。把粗乙酰苯胺放入100mL热水

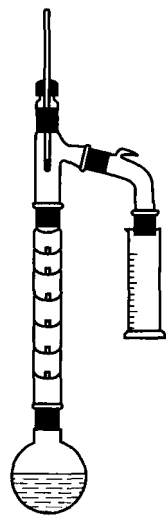


图13-2 乙酰苯胺的制备装置

中, 加热至沸腾。如果仍有未溶解的油珠^[4], 需补加热水, 直到油珠完全溶解为止^[5]。稍冷后加入约 0.5g 粉末状活性炭^[6], 用玻璃棒搅拌并煮沸 2~5min。稍冷趁热用预热好的布氏漏斗和吸滤瓶减压过滤^[7]。在烧杯中冷却滤液, 乙酰苯胺呈白色片状晶体析出。减压过滤, 尽量挤压以除去晶体中的水分。产物放在表面皿上晾干, 称量, 产量约 5g。

纯乙酰苯胺是白色有光泽鳞片状晶体, 熔点 114~116℃。其红外光谱见图 13-3。

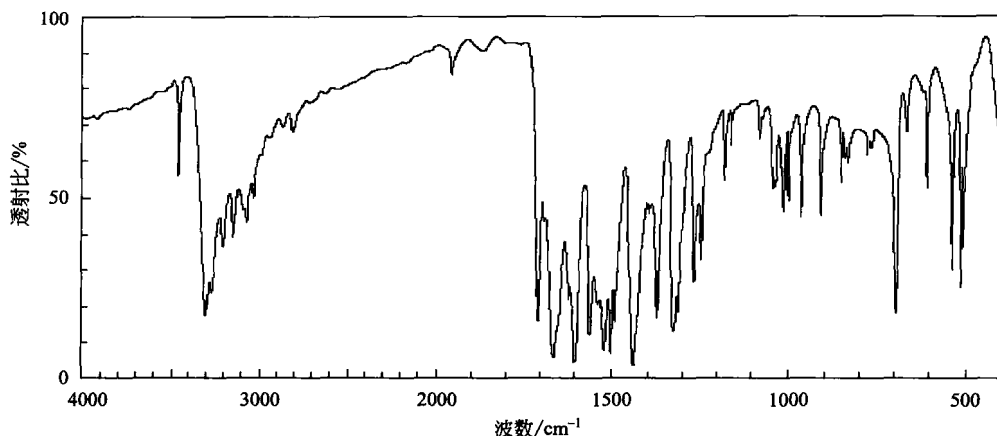


图 13-3 乙酰苯胺 (固态, KBr 压片) 的红外光谱

五、思考题

1. 为什么反应时要控制分馏柱顶温度在 105℃ 左右, 若高于此温度有什么不好?
2. 本实验利用什么原理来提高乙酰苯胺的产率?
3. 在重结晶过程中, 必须注意哪几点才能使产品产率高、质量好?

六、附注

1. 久置的苯胺色深有杂质, 会影响生成的乙酰苯胺的质量。
2. 锌粉的作用是防止苯胺在反应过程中氧化。但不能加得过多, 否则会增加杂质, 产品颜色发灰。
3. 因反应物冷却后会产生结晶, 沾在烧瓶壁上不易处理, 所以要趁热倒出, 放入冷水中即可冷却使结晶析出, 又可除去未反应的乙酸及苯胺 (苯胺与乙酸生成苯胺乙酸盐而溶于水)。
4. 此油珠是熔融状态的含水的乙酰苯胺 (83℃ 时含水 13%)。如果溶液温度在 83℃ 以下, 溶液中未溶解的乙酰苯胺以固态存在。
5. 乙酰苯胺在不同温度下 100mL 水中的溶解度为: 25℃, 0.563g; 80℃, 3.5g; 100℃, 5.2g。在以后各步加热煮沸时, 会蒸发掉一部分水, 需随时补加热水。本实验重结晶时水的用量, 最好使溶液在 80℃ 左右为饱和状态。
6. 加入活性炭的量是以苯胺颜色的深浅而定的。切勿在沸腾的溶液中加入活性炭, 否则会引起突然暴沸, 致使溶液冲出容器。
7. 事先将布氏漏斗和吸滤瓶放在水浴锅中预热。这一步若没做好, 乙酰苯胺晶体将在布氏漏斗内析出, 引起操作上的麻烦和造成损失。

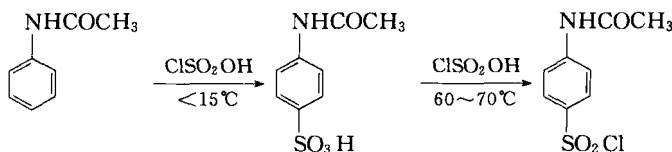
对乙酰氨基苯磺酰氯的制备

一、实验目的

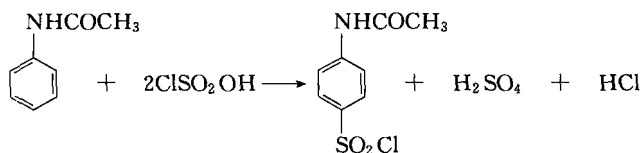
1. 学习对乙酰氨基苯磺酰氯的制备原理和方法。
2. 学习气体捕集的方法和操作。

二、实验原理

对乙酰氨基苯磺酰氯是制备对氨基苯磺酰胺的中间体，可以通过乙酰苯胺的氯磺化反应制得。氯磺化分两步进行。首先生成对乙酰氨基苯磺酸，此步反应较快，是放热反应，故必须降低温度（在冰浴中进行）以保证反应顺利进行。当有过量的氯磺酸存在时，才能使对乙酰氨基苯磺酸转变为对乙酰氨基苯磺酰氯，此步为吸热反应，需加热才能有利于对乙酰氨基苯磺酰氯的生成。



即



三、仪器与试剂

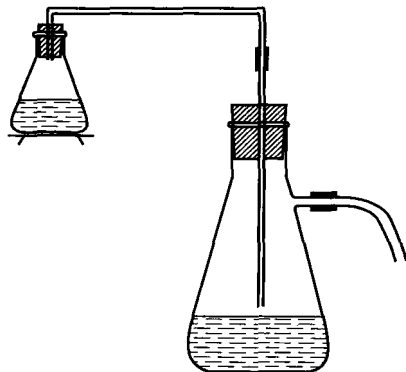
1. 锥形瓶，量筒，烧杯，气体吸收装置等。
2. 乙酰苯胺，氯磺酸，冰。

四、实验步骤

用一只 100mL 的锥形瓶和一只盛有少量水的 250mL 抽滤瓶，按照图 13-4 所示安装好氯化氢气体吸收装置（注意防止倒吸）。

拆下锥形瓶，加入 5g (0.037mol) 干燥的乙酰苯胺，在电热套上用小火微微加热熔融^[1]，并转动烧瓶使乙酰苯胺在烧瓶底部形成薄膜，用胶塞塞住瓶口冷至接近室温，再用冰水冷却备用。

用干燥的量筒准确量取 13mL 氯磺酸^[2]，迅速加入到乙酰苯胺中，反应即刻开始，立即塞上带有玻璃导管的塞子，将锥形瓶装回原位，有大量白色气雾 (HCl) 产生，气雾经导管进入抽滤瓶被水吸收。不断振摇三角烧瓶使反应物充分接触，保持反应温度在 15℃ 以下。当大部分乙酰苯胺固体已经基本溶解时，将锥形瓶在水浴上温热至 60~70℃，待全部固体消失后，再温热 10min^[3]。



撤去热水浴，室温放置片刻后再用冰浴冷却 图 13-4 制备对乙酰氨基苯磺酰氯装置图

10min。在通风橱内将反应液缓缓倒入盛有 70~100g 碎冰的烧杯中，边倒边用玻璃棒用力搅拌^[4]。用约 10g 冰水荡洗锥形瓶，荡洗液一并倒入烧杯中。继续搅拌数分钟，有白色或粉红色固体析出。抽滤，用少量冷水洗涤 2~3 次，压干，得对乙酰氨基苯磺酰氯粗品，尽快用于下步反应^[5]。对乙酰氨基苯磺酰氯的红外光谱见图 13-5。

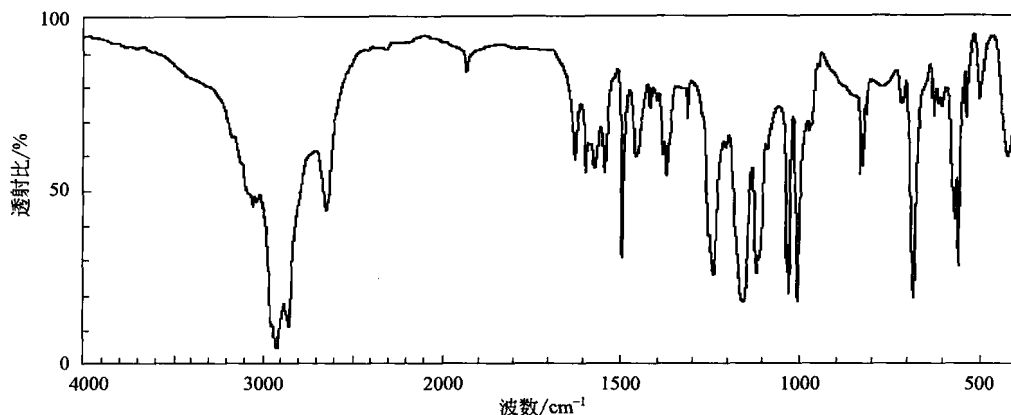


图 13-5 对乙酰氨基苯磺酰氯的红外光谱

五、思考题

1. 为什么在氯磺化反应完成以后处理反应混合物时，必须移到通风橱中，且在充分搅拌下缓缓倒入碎冰中？若在未倒完前冰就化完了，是否应补加冰块？为什么？
2. 制备对氨基苯磺酰胺为什么苯胺要乙酰化后再氯磺化？直接氯磺化行吗？

六、附注

1. 乙酰苯胺与氯磺酸的反应相当剧烈，将乙酰苯胺加热熔融的目的在于使其冷却结块以减缓与氯磺酸的反应速率。同时在熔融温度下残留在乙酰苯胺中的水被蒸发掉，以免氯磺酸水解。若蒸发出的水汽在瓶口处凝结，应揩净后再进行下步操作。

2. 氯磺酸对皮肤和衣服都有很强的腐蚀性，遇水会发生猛烈的水解反应甚至引起爆炸，在空气中会吸收水汽而产生大量氯化氢气体，所以取用时应十分小心。若溅在皮肤上，应立即用大量的水冲洗，再以 3%~5% 的 NaHCO_3 溶液处理，最后用水冲洗，擦干后涂上烫伤油膏。

反应器皿应充分干燥，导气管不可插入吸收液中（否则会倒吸而引起严重事故）。量取氯磺酸的量筒不可立即用水冲洗或直接量取其他试剂。含有氯磺酸的废液应集中处理，切忌倒入水槽。

若氯磺酸不纯或呈棕黑色，则应蒸馏精制，收集沸点为 154~158℃ 无色蒸馏液供实验使用。

3. 温度不宜过高，否则易产生较多二取代产物。

4. 倾倒要缓慢，搅拌要充分，否则会由于局部过热而造成对乙酰氨基苯磺酰氯的水解。

5. 纯净的对乙酰氨基苯磺酰氯较稳定，但此粗晶中含有未洗净的残酸，易水解不宜久置，因此，固体应尽量洗净、压干，且在 1~2h 内即进行下一步反应，转变为磺胺类化合物。如欲制纯品，可用体积比为 1:1 的丙酮-氯仿混合溶剂重结晶。纯品熔点 149℃。

对氨基苯磺酰胺的制备

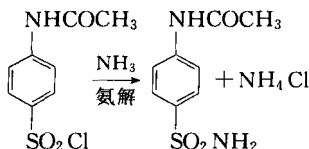
一、实验目的

1. 通过对氨基苯磺酰胺的制备, 掌握苯磺酰氯的氨解和乙酰氨基衍生物的水解反应。
2. 了解并熟悉磺胺药物的合成原理和方法, 进一步掌握多步骤有机合成的技巧。

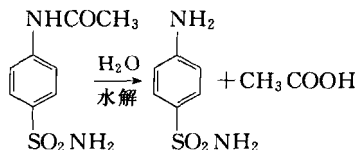
二、实验原理

用对乙酰氨基苯磺酰氯制备对氨基苯磺酰胺经过两步反应。

(1) 氨解 如同酰氯的氨解产生酰胺一样, 对乙酰氨基苯磺酰氯在浓氨水中氨解生成对乙酰氨基苯磺酰胺, 同时产生 HCl, 它与氨作用生成 NH_4Cl 。因此, 必须有过量的氨才能使反应顺利进行。



(2) 水解 对乙酰氨基苯磺酰胺在酸性或碱性条件下可发生水解。对乙酰氨基苯磺酰胺既是乙酰胺又是磺酰胺, 这两种酰胺基团都易发生水解作用, 但乙酰胺的酸水解作用大大地快于磺酰胺的酸水解作用。因此, 可在稀盐酸溶液中使乙酰氨基水解为氨基, 磺酰胺不水解而生成对氨基苯磺酰胺。为使水解迅速、安全, 可在回流装置中进行。在盐酸溶液中磺胺以盐酸盐的形式存在于溶液中, 当用 Na_2CO_3 中和至弱碱性 ($\text{pH} \approx 8$) 时, 对氨基苯磺酰胺即全部游离结晶出来。



三、仪器与试剂

1. 烧杯, 抽滤装置, 圆底烧瓶, 回流冷凝管。
2. 对乙酰氨基苯磺酰氯 (自制), 浓氨水, 10% 盐酸, 活性炭, 碳酸钠。

四、实验步骤

1. 对乙酰氨基苯磺酰胺的制备 (氨解)

将对乙酰氨基苯磺酰氯粗品放入 100mL 烧杯中, 在通风橱内于不断搅拌下^[1]慢慢加入 35mL 浓氨水 (28%, 相对密度 0.9), 立即起放热反应产生白色稠状固体, 滴完氨水后继续搅拌 15min。然后加入 20mL 水, 在 70℃ 水浴中搅拌加热 10min, 以除去多余的氨^[2]。冷却、抽滤, 用冷水洗涤、抽干, 得粗对乙酰氨基苯磺酰胺, 不必精制, 即可进行下面的水解实验。

若鉴定产品, 可以取少许粗产品用乙醇或水重结晶, 然后测定其熔点, 纯对乙酰氨基苯磺酰胺为无色针状晶体, 熔点 219~220℃。

2. 对氨基苯磺酰胺的制备 (水解)

将上述的粗对乙酰氨基苯磺酰胺放入 50mL 圆底烧瓶中, 加入 20mL 10% 盐酸, 投入沸石后装上回流冷凝管, 然后用小火加热回流, 待全部产品溶解后 (约半小时), 冷却至室温, 应得一几乎澄清的溶液。若有固体析出, 则测一下溶液的酸碱性, 不呈酸性时酌情再加少量盐酸^[3], 并继续加热回流约 15min, 于稍冷后的回流液中加约 0.5g 活性炭, 继续回流 5min。回流液趁热过滤, 用一干净的 100mL 的烧杯收集滤液, 冷却, 在不断搅拌下慢慢加入碳酸钠固体至 pH=7~8 (约 6g)^[4]。此时应有大量白色固体对氨基苯磺酰胺析出, 烧杯置于冰水浴中冷却, 抽滤, 用少量水洗涤、压干, 即得粗产品对氨基苯磺酰胺。产量约 4g。

粗产品可用水重结晶。将制得的粗对氨基苯磺酰胺固体转入 100mL 的干净烧杯中, 加适量水 (一般按粗产品质量 8 倍量来加), 小火加热使其全部溶解 (如溶液有色, 可加活性炭脱色)。趁热抽滤, 滤液室温放置任其自然冷却, 即可得对氨基苯磺酰胺晶体。抽滤, 干燥, 可测其熔点。

纯对氨基苯磺酰胺为无色透明 (或白色) 的针状晶体, 熔点 164~166℃。其红外光谱见图 13-6。

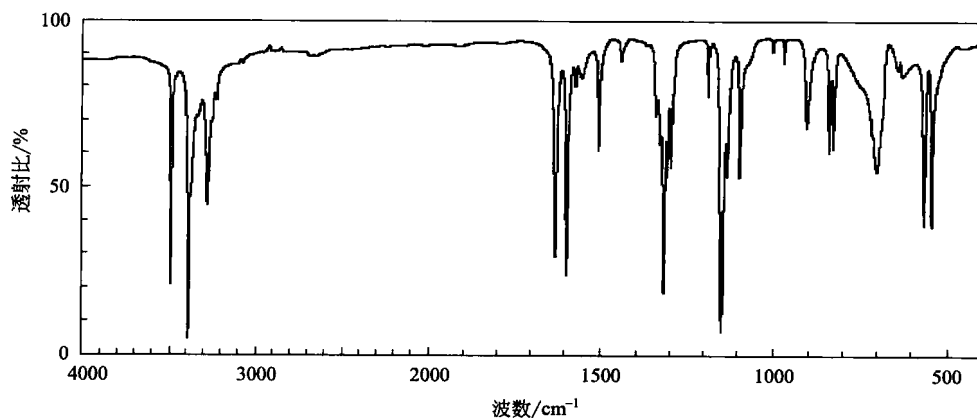


图 13-6 对氨基苯磺酰胺的红外光谱

五、思考题

水解时为什么一定要在回流装置中进行? 回流时间过长或加热温度太高对产物有何影响?

六、附注

1. 此步是由一种固体化合物转变成另一种固体化合物, 若搅拌不充分, 会有一些未反应物包夹在产物中。若有结块, 应予破碎。

2. 对乙酰氨基苯磺酰胺可溶于过量的浓氨水中, 若冷却后结晶析出不多, 可加入稀硫酸至刚果红试纸变色, 则对乙酰氨基苯磺酰胺就几乎全部沉淀析出。

3. 加入盐酸的作用首先是使对乙酰氨基苯磺酰胺水解为对氨基苯磺酰胺, 然后又与对氨基苯磺酰胺形成盐酸盐而溶于水, 所以应维持反应液的强酸性以确保水解完全。如果水解已经完全, 则在强酸性条件下冷却应无晶体析出。

4. 对氨基苯磺酰胺为两性化合物, 既溶于酸又溶于碱, 在中性条件下溶解度最小。中和过程会产生大量二氧化碳气体, 所以加入碳酸氢钠粉末时应少量多次并充分搅拌, 防止溶液溢出。当接近中性时应改加其溶液以免过量。

实验 13-2 酸碱指示剂甲基橙的合成

甲基橙是偶氮染料，也是一种酸碱指示剂。

偶氮染料迄今为止仍然是普遍使用的最重要的染料之一。它是指偶氮基($-\text{N}=\text{N}-$)连接两个芳环形成的一类化合物。为了改善颜色和提高染色效果，偶氮染料必须含有成盐的基团，如酚羟基、氨基、磺酸基和羧基等。

对氨基苯磺酸的制备

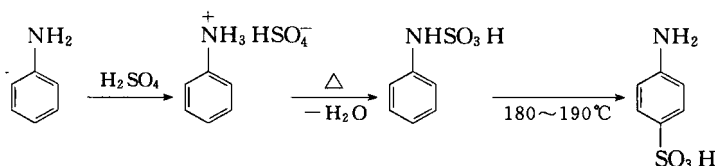
一、实验目的

1. 掌握磺化反应的基本操作及原理。
2. 滤液浓缩的操作练习。

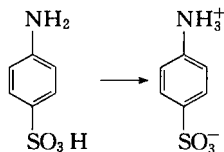
二、实验原理

对氨基苯磺酸是染料、香料、食品色素、医药、农药、增白剂、建材等行业的理想原料中间体。

苯胺与浓硫酸反应首先生成苯胺硫酸盐，加热脱水生成磺氨基苯胺，再重排成对氨基苯磺酸。

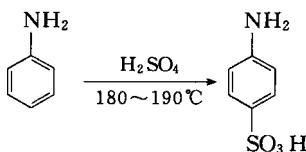


在对氨基苯磺酸分子中，同时含有酸性的磺酸基和碱性的氨基，因此分子内能形成盐，称为内盐。



该产品是一种白色至灰白色粉末， 100°C 时即失去结晶水，在冷水中微溶，溶于沸水，微溶于乙醇、乙醚和苯，有明显的酸性，能溶于氢氧化钠溶液和碳酸钠溶液。

反应式：



三、仪器与试剂

1. 三颈烧瓶，空气冷凝管，温度计，抽滤装置。
2. 苯胺，浓硫酸，活性炭。