

图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验·基础化学实验 I / 兰州大学化学化工学院编著. —兰州:兰州大学出版社, 2004. 8  
ISBN 7-311-02458-7

I. 大... II. 兰... 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(2004)第 081823 号

大学化学实验——基础化学实验 I

兰州大学化学化工学院 编著

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水路 308 号 电话:8617156 邮编:730000

E-mail: press@onbook.com.cn

http://www.onbook.com.cn

---

兰州大学出版社激光照排中心照排

甘肃地质印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 32.5

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷

字数: 744 千字 印数: 1—1000 册

---

ISBN7-311-02458-7/O·179 全套定价: 100.00 元

# 前 言

化学是一门实验科学,化学中的规则、定律、理论学说都源于实验,同时又为实验所检验。虽然近几十年化学的发展,其理论起了十分重要的作用,但还是可以说,没有实验就没有化学。因此,化学实验在培养未来化学工作者的大学本科教育中,占有特别重要的地位。

化学实验课按无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、仪器分析、专业方向与理论课相匹配依次单独开设,在历史上对化学学科和教育的发展起过重要作用。但随着知识快速更新,科学技术交叉发展,实验和理论可能发展到并重地位,以验证化学原理和训练单科实验技能为主的旧的化学实验体系与内容已不适应形势,必须进行改革,应当建立以提高学生综合素质和创新能力为主的新体系和新内容。

1985年以来,兰州大学化学化工学院(原兰州大学化学系)作为参加和负责单位之一,先后参加了由浙江大学、北京大学、南京大学、清华大学等十所高校承担的“大学基础化学实验课程系统改革的研究与实践”教学改革课题。十多年来,我们经过小改、中改模式,在不断总结成功经验和改进不足的基础上,于1998年又提出了将大学化学实验教学转为“体系重组、增新减旧、融会贯通、综合提高、资源共享”大改模式的改革思路,将原在二级学科单独设置的实验课全部合并重组为基础化学实验 I、基础化学实验 II 和综合化学实验三门课。同时提出了在此三门实验课的框架内,增设一个穿插性的开放、创新教学实验室。基础化学实验 I 基础性强,一个或几个教学班可同时使用同类实验装置,如无机、有机、分析在内的化学实验基本操作技能训练,各类化合物的合成及初步表征,经典的化学分析技术训练和小型综合开放实验,在第一、二学年开设。基础化学实验 II 因所需仪器设备有限,一个教学班也不能同时进行,而需引进大循环排课模式的实验,如物化、仪器分析、高分子、化工、生化等,在第三学年开设。综合化学实验开设涉及化学各学科,即将化学作为一级学科来开设实验,融综合性、设计性、先进性于一体的实验,在第四学年开设。开放、创新教学实验室的开放实验环节主要面对那些学有余力、对化学实验兴趣浓厚的学生,由学生在现有的基础化学实验内容范围内自选项目、自约实验时间,在计划学时以外的时间开设;创新实验环节则偏重于对化学科学极具探索精神、创新动力萌发较早的学生,其中包括基地班的学生,适当利用计划学时并结合计划外的时间开设,实验项目以自主探索性、研究性

为主,对二年级以上学生开设。实验课的这种开设层次与化学理论课的学习进度能较好吻合,也符合学生学习实验知识和技能的规律。为适应上述实验教学的改革,我们编写了本教材。

本教材共分五册:《大学化学实验——基本知识与技术》、《大学化学实验——基础化学实验 I》、《大学化学实验——基础化学实验 II》、《大学化学实验——综合化学实验》和《大学化学实验——附录》。

《大学化学实验——基础化学实验 I》分为七章,第一章为基本操作训练,第二章为化学原理及常数测定,第三章为元素及化合物的性质,第四章为无机化合物的制备及反应,第五章为有机化合物的制备及反应,第六章为化学分析,第七章为综合及研究性实验。

基础化学实验 I 是按照教育部化学与化工教学指导委员会所制定的相关专业教学基本内容文件编写的。在“淡化二级学科专业概念、强化一级学科实验基础”的改革理念下,在实验内容上,涵盖了原无机、分析、有机化学的实验内容,并增加了从天然原料中提取制备化合物、环境保护及综合和设计实验等内容;在知识结构上,使之更加系统、规范和有条理,更有利于学生全面掌握理解、融会贯通、灵活应用及学生素质的全面培养,较好地解决了原二级学科办学条件下实验内容重复较多、专业意识狭窄的弊端;在保证“基本教学内容”中规定的相关实验质量的前提下,考虑到我院的办学特点和科学研究特色,适当突出并增加了一些前瞻性、理工通用型实验。

参与《大学化学实验——基础化学实验 I》编写的教师有姚卡玲、何疆、焦天权、武小莉等,由姚卡玲统稿,吴集贵教授审订。王春明、唐宁、吴集贵教授前期提出了与本教材有关的整体改革思路。

限于编者学术水平和经验,书中难免存在错误与不妥之处,惠请有关专家和读者批评指正。

编者

2004年5月

## 目 录

<b>第一章 基本操作训练</b> .....	<b>(1)</b>
实验1.1 仪器的认领、洗涤和干燥 .....	(1)
实验1.2 天平称量练习 .....	(2)
实验1.3 溶液的配制和滴定操作练习 .....	(4)
实验1.4 温度计和容量器皿的校正 .....	(7)
实验1.5 玻璃工操作和塞子钻孔 .....	(10)
实验1.6 氯化钠的提纯 .....	(12)
实验1.7 硝酸钾的制备及其溶解度的测定 .....	(14)
实验1.8 硫酸铜的提纯 .....	(17)
实验1.9 硫酸铜结晶水的测定 .....	(18)
实验1.10 蒸馏和沸点的测定 .....	(20)
实验1.11 重结晶提纯法 .....	(22)
实验1.12 甲醇与水的分馏 .....	(24)
实验1.13 减压蒸馏 .....	(26)
实验1.14 薄层色谱和柱色谱 .....	(27)
实验1.15 液-液萃取分离铁(Ⅲ)、铝(Ⅲ)离子 .....	(30)
实验1.16 比色练习 .....	(32)
<b>第二章 化学原理及常数测定</b> .....	<b>(36)</b>
第一节 气体 .....	(36)
实验2.1.1 摩尔气体常数的测定 .....	(36)
实验2.1.2 二氧化碳相对分子质量的测定 .....	(38)
第二节 化学热力学 .....	(41)
实验2.2.1 镁和盐酸反应热的测定 .....	(41)
实验2.2.2 氯化铵生成焓的测定 .....	(44)
第三节 化学反应速度 .....	(46)
实验2.3.1 化学反应速度常数和活化能的测定 .....	(46)
实验2.3.2 酶催化反应——尿素水解反应速度的测定 .....	(49)
第四节 酸碱离解常数的测定 .....	(51)
实验2.4.1 醋酸离解常数和离解度的测定 .....	(51)
实验2.4.2 光度法测定弱酸的离解常数 .....	(54)

第五节 溶度积的测定 .....	(57)
实验2.5.1 电导法测定硫酸钡的溶度积 .....	(57)
实验2.5.2 离子交换法测定二氧化铅的溶度积 .....	(59)
实验2.5.3 光度法测定碘酸铜的溶度积 .....	(62)
第六节 电化学 .....	(64)
实验2.6.1 阿伏加德罗常数的测定 .....	(64)
实验2.6.2 电位滴定法鉴定未知酸 .....	(66)
实验2.6.3 水及溶液电导率的测定 .....	(67)
第七节 配合物组成、稳定常数及分裂能的测定 .....	(69)
实验2.7.1 磺基水杨酸铁配合物的组成和稳定常数的测定 .....	(69)
实验2.7.2 平衡移动法测定 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 的稳定常数 .....	(72)
实验2.7.3 分光光度法测定 $\text{Cr}(\text{III})$ 配合物的分裂能 .....	(74)
第八节 胶体 .....	(77)
实验2.8.1 胶体的制备及性质 .....	(77)
实验2.8.2 乳状液 .....	(80)
第九节 溶液中的离解平衡与氧化还原反应 .....	(83)
实验2.9.1 溶液中的离解平衡 .....	(83)
实验2.9.2 配合物的生成和性质 .....	(88)
实验2.9.3 氧化还原反应与电化学 .....	(91)
<b>第三章 元素及化合物的性质 .....</b>	<b>(96)</b>
第一节 s区元素 .....	(96)
实验3.1.1 碱金属和碱土金属 .....	(96)
第二节 p区元素 .....	(102)
实验3.2.1 卤素 .....	(103)
实验3.2.2 氧族元素 .....	(109)
实验3.2.3 氮族元素 .....	(118)
实验3.2.4 碳族元素 .....	(127)
实验3.2.5 硼族元素 .....	(137)
第三节 d区元素 .....	(141)
实验3.3.1 钛、钒、铬、钼、钨、锰 .....	(143)
实验3.3.2 铁、钴、镍 .....	(159)
第四节 ds区元素 .....	(170)
实验3.4.1 铜族、锌族元素 .....	(170)
第五节 f区元素 .....	(182)
实验3.5.1 镧系元素 .....	(182)
第六节 常见离子的鉴定 .....	(186)
实验3.6.1 阳离子的鉴定 .....	(186)
实验3.6.2 阴离子的鉴定 .....	(190)

第四章 无机化合物的制备及反应 .....	(196)
第一节 简单无机物 .....	(197)
实验4.1.1 碳酸钠的制备及总碱度的测定 .....	(197)
实验4.1.2 四碘化锡的制备及其最简式的确定 .....	(199)
实验4.1.3 由铬铁矿制备重铬酸钾 .....	(200)
实验4.1.4 硫代硫酸钠的制备 .....	(202)
实验4.1.5 无机颜料的制备 .....	(205)
实验4.1.6 B-Z振荡反应 .....	(209)
实验4.1.7 氯化硼的制备 .....	(211)
实验4.1.8 高锰酸钾的制备及性质 .....	(214)
实验4.1.9 由钛铁矿制取二氧化钛 .....	(216)
实验4.1.10 三氧化钨的制备 .....	(218)
实验4.1.11 氢还原法由金属氧化物制备金属 .....	(221)
第二节 复杂无机物 .....	(223)
实验4.2.1 硫酸亚铁铵的制备及纯度测定 .....	(223)
实验4.2.2 明矾的制备及其单晶的培养 .....	(226)
实验4.2.3 12-钨硅酸的制备、结构及性质 .....	(228)
实验4.2.4 金属配合物的热色性 .....	(230)
实验4.2.5 铁氧体法处理含铬废水 .....	(232)
实验4.2.6 配合物几何异构体的制备 .....	(235)
实验4.2.7 二草酸合铜酸钾的制备及组成测定 .....	(238)
实验4.2.8 分子筛的合成 .....	(239)
实验4.2.9 过碳酸钠的合成及活性氧的分析 .....	(242)
实验4.2.10 聚合硫酸铁的制备 .....	(245)
第五章 有机化合物的制备及反应 .....	(247)
第一节 烯烃的制备 .....	(247)
实验5.1.1 环己烯 .....	(248)
第二节 卤代烃的制备 .....	(249)
实验5.2.1 溴乙烷 .....	(252)
实验5.2.2 1-溴丁烷 .....	(253)
实验5.2.3 1,2-二溴乙烷 .....	(255)
实验5.2.4 溴苯 .....	(257)
第三节 醇的制备 Grignard反应 .....	(259)
实验5.3.1 2-甲基-2-己醇 .....	(260)
实验5.3.2 三苯甲醇 .....	(263)
实验5.3.3 二苯甲醇 .....	(265)
实验5.3.4 1-苯乙醇 .....	(267)
实验5.3.5 乙醇的生物合成 .....	(268)

第四节 醚的制备 .....	(270)
实验5.4.1 乙醚 .....	(271)
实验5.4.2 正丁醚 .....	(273)
第五节 羧酸的制备 .....	(274)
实验5.5.1 己二酸 .....	(275)
实验5.5.2 1,9-壬二酸 .....	(278)
实验5.5.3 对硝基苯甲酸 .....	(279)
第六节 羧酸酯的制备 酯化反应 .....	(280)
实验5.6.1 乙酸乙酯 .....	(282)
实验5.6.2 苯甲酸乙酯 .....	(284)
实验5.6.3 邻苯二甲酸二丁酯 .....	(286)
第七节 Friedel-Crafts反应 .....	(288)
实验5.7.1 苯乙酮 .....	(288)
实验5.7.2 二苯酮 .....	(290)
实验5.7.3 乙酰二茂铁 .....	(292)
第八节 芳香族硝基化合物 .....	(293)
实验5.8.1 间二硝基苯 .....	(294)
实验5.8.2 邻硝基苯酚和对硝基苯酚 .....	(296)
实验5.8.3 2-硝基-1,3-苯二酚 .....	(298)
第九节 芳香族硝基化合物的还原 .....	(300)
实验5.9.1 间硝基苯胺 .....	(301)
实验5.9.2 偶氮苯 .....	(303)
第十节 羟醛缩合反应 .....	(303)
实验5.10.1 2-乙基-2-己烯醛 .....	(304)
实验5.10.2 苯叉丙酮和二苯叉丙酮 .....	(305)
第十一节 乙酰乙酸乙酯的合成与反应 .....	(307)
实验5.11.1 乙酰乙酸乙酯 .....	(308)
附:乙酰乙酸乙酯的性质实验 .....	(309)
实验5.11.2 苯甲酰乙酸乙酯和苯甲酰丙酮 .....	(310)
实验5.11.3 4-苯基-2-丁酮 .....	(312)
实验5.11.4 脱氢醋酸 .....	(314)
实验5.11.5 2-庚酮 .....	(315)
第十二节 重氮盐及其反应 .....	(317)
实验5.12.1 对氯甲苯(或邻氯甲苯) .....	(318)
实验5.12.2 间硝基苯酚 .....	(320)
第十三节 偶氮化合物与染料 .....	(322)
实验5.13.1 甲基橙 .....	(322)

实验5.13.2	甲基红 .....	(322)
第十四节	Perkin反应 .....	(323)
实验5.14.1	肉桂酸 .....	(324)
	羧基的测定 .....	(325)
实验5.14.2	香豆素-3-羧酸 .....	(326)
第十五节	Cannizzaro反应 .....	(328)
实验5.15.1	苯甲醇和苯甲酸 .....	(329)
实验5.15.2	呋喃甲醇与呋喃甲酸 .....	(330)
第十六节	Skraup反应 .....	(332)
实验5.16.1	喹啉 .....	(332)
实验5.16.2	8-羟基喹啉 .....	(334)
第十七节	Diels-Alder反应 .....	(335)
实验5.17.1	顺-5-降冰片烯-内型-2,3-二羧酸酐 .....	(336)
第十八节	重排反应 .....	(337)
实验5.18.1	$\epsilon$ -己内酰胺 .....	(338)
第十九节	Wittig反应 .....	(340)
实验5.19.1	1,2-二苯乙烯 .....	(340)
第二十节	相转移催化合成——卡宾及其反应 .....	(341)
实验5.20.1	7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的合成 .....	(343)
实验5.20.2	扁桃酸 .....	(344)
第二十一节	苯炔的反应 .....	(346)
实验5.21.1	三蝶烯 .....	(347)
第二十二节	外消旋化合物的拆分 .....	(348)
实验5.22.1	$\alpha$ -苯乙胺 .....	(349)
实验5.22.2	外消旋 $\alpha$ -苯乙胺的拆分 .....	(351)
第二十三节	天然产物的提取 .....	(352)
实验5.23.1	从茶叶中提取咖啡因 .....	(353)
实验5.23.2	菠菜色素的提取和色素分离 .....	(355)
实验5.23.3	橙油的提取 .....	(358)
第二十四节	有机化合物的化学定性分析 .....	(360)
实验5.24.1	有机化合物的化学定性鉴定 .....	(360)
<b>第六章</b>	<b>化学分析 .....</b>	<b>(370)</b>
第一节	容量分析 .....	(370)
实验6.1.1	硫酸铵中含氮量的测定 .....	(373)
实验6.1.2	有机酸相对分子质量的测定 .....	(374)
实验6.1.3	混合碱的测定 .....	(376)
实验6.1.4	酸奶中乳酸的测定 .....	(378)
实验6.1.5	烟丝中尼古丁含量的测定 .....	(379)

实验6.1.6	天然水硬度的测定	(380)
实验6.1.7	胃舒平药片中Al、Mg含量的测定	(382)
实验6.1.8	牛奶中钙含量的测定	(383)
实验6.1.9	天然水高锰酸盐指数的测定	(384)
实验6.1.10	石灰石中Ca含量的测定	(386)
实验6.1.11	铁矿石中Fe含量的测定	(388)
实验6.1.12	铜合金中铜含量的测定	(390)
实验6.1.13	直接碘量法测定维生素C的含量	(392)
实验6.1.14	葡萄糖含量的测定	(394)
实验6.1.15	氯化物中氯含量的测定(莫尔法)	(395)
实验6.1.16	食用酱油中氯化钠含量的测定	(397)
实验6.1.17	氯化物中氯含量的测定(法扬司法)	(398)
第二节	重量分析法	(399)
实验6.1.1	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O中钡含量的测定	(400)
实验6.2.2	重量法测定钡含量	(402)
实验6.2.3	钢铁中Ni含量的测定	(403)
第三节	分光光度分析法	(406)
实验6.3.1	邻二氮菲分光光度法测定铁	(406)
实验6.3.2	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> 、MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 混合溶液的分光光度分析	(410)
实验6.3.3	复方乙酰水杨酸药片中各组分含量的测定	(412)
实验6.3.4	土壤中有效磷的光度测定	(415)
实验6.3.5	光度滴定法	(417)
实验6.3.6	钽试剂萃取光度法测定低合金钢中的钒	(419)
实验6.3.7	天然水中亚硝酸盐氮的测定	(421)
实验6.3.8	二氧化硫的测定	(423)
第四节	荧光分光光度分析法	(426)
实验6.4.1	荧光分光光度法测定二氯荧光素	(426)
实验6.4.2	荧光法测定乙酰水杨酸和水杨酸	(428)
实验6.4.3	荧光光度分析法测定维生素B <sub>2</sub>	(429)
实验6.4.4	葱的荧光特性及其测定	(432)
实验6.4.5	分子荧光猝灭法测定纯铝中痕量铜	(433)
实验6.4.6	微量锌的荧光法测定	(435)
第五节	分离方法	(436)
实验6.5.1	纸色谱——铁、钴、镍、铜的分离和鉴别	(438)
实验6.5.2	氨基酸的薄层层析分离和鉴定	(439)
实验6.5.3	氢氧化物沉淀法分离测定铝(小体积沉淀分离法)	(441)
实验6.5.4	离子交换分离——钴和铁的分离与测定	(442)

实验6.5.5 钴、镍的离子交换分离与络合滴定法测定 .....	(445)
第六节 有机官能团的定量分析 .....	(446)
实验6.6.1 双键的测定(溴加成法) .....	(447)
实验6.6.2 醇羟基的测定(乙酰化法) .....	(449)
实验6.6.3 重氮化法测定芳香族伯胺 .....	(451)
实验6.6.4 还原糖的测定(费林试剂氧化法) .....	(454)
<b>第七章 综合及研究性实验 .....</b>	<b>(459)</b>
第一节 综合实验 .....	(459)
实验7.1.1 草酸合铁(Ⅲ)酸钾的合成和组成分析及阴离子电荷测定 .....	(459)
实验7.1.2 钴配合物的合成、组成分析及电子光谱测定 .....	(463)
实验7.1.3 甲基橙的合成及离解常数的测定 .....	(467)
实验7.1.4 磺胺药物 .....	(470)
硝基苯 .....	(472)
苯胺 .....	(473)
乙酰苯胺 .....	(475)
对-氨基苯磺酰胺 .....	(477)
磺胺胍 .....	(479)
实验7.1.5 硅酸盐水泥的分析 .....	(480)
实验7.1.6 以煤矸石为原料制备硫酸铝 .....	(483)
实验7.1.7 阿斯匹林的合成、鉴定与含量的测定 .....	(485)
实验7.1.8 日常生活中的化学 .....	(489)
实验7.1.9 微波辐射制备磷酸钴纳米粒子 .....	(495)
第二节 研究性实验 .....	(497)
实验7.2.1 废干电池的综合利用 .....	(497)
实验7.2.2 四氨合铜(Ⅱ)硫酸盐的制备及分析 .....	(498)
实验7.2.3 阴阳离子未知液的分析 .....	(499)
实验7.2.4 3,3-二甲基-2-丁酮的制备与纯度测定 .....	(500)
实验7.2.5 铅铋合金的测定 .....	(501)
实验7.2.6 由锌矿石制备活性氧化锌 .....	(501)
实验7.2.7 从实验室废液中回收重金属 .....	(502)
实验7.2.8 植物中某些元素的分离与鉴定 .....	(503)
实验7.2.9 由废铁屑制备三氯化铁 .....	(504)

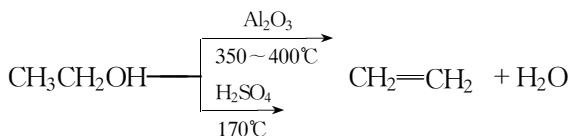
## 第五章 有机化合物的制备及反应

### 第一节 烯烃的制备

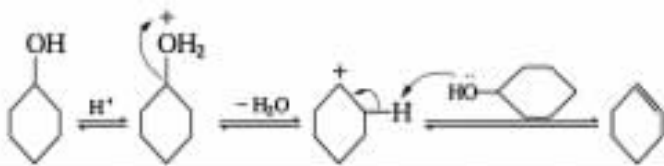
低级烯烃如乙烯、丙烯和丁二烯是合成材料工业的主要原料,由石油裂解经分离纯化得到。实验室制备烯烃主要采用醇的脱水及卤代烷脱卤化氢两种方法。

醇可用氧化铝或分子筛在高温(350~400℃)进行催化脱水,也可用酸催化方法,常用的脱水剂有硫酸、磷酸、对甲基苯磺酸及硫酸氢钾等。

例如:



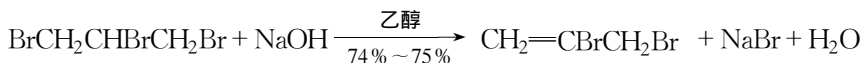
实验室少量制备通常采用醇的酸催化脱水的方法。一般认为,这是一个通过碳正离子中间体进行的单分子消去反应(E1)。



醇的脱水作用随醇的结构不同而有差异。其反应速率为:叔醇>仲醇>伯醇。叔醇在较低的温度下即可失水。整个反应是可逆的,为了促使反应向生成烯烃方向移动,必须不断地把生成的沸点较低的烯烃蒸出。这样也可减少体系中高浓度酸导致烯烃的聚合。

当有可能生成两种以上的烯烃时,反应取向服从 Zaytzeff 规则,主要生成双键上连有较多取代基的烯烃。

卤代烷与碱的溶液作用脱卤化氢,也是实验室用来制备烯烃的方法。例如:



常用的碱有氢氧化钠乙醇溶液、氢氧化钾乙醇溶液等。一般认为,这是一个双分子的消去反应(E2)。与醇脱水反应一样,当有可能生成两种以上烯烃时,反应也遵循 Zaytzeff 规则。由于存在与之竞争的取代反应,副产物是醇和醚等。

## 实验 5.1.1 环己烯(Cyclohexene) (4 学时)

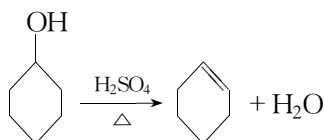
## 实验目的

1. 掌握醇在浓硫酸催化下脱水制备烯的原理及方法,加深对消去反应的理解,加深对有机制备反应中可逆反应移向的理解。
2. 初步掌握蒸馏、分馏、分液、液体干燥等实验技术。

## 实验原理

醇在催化剂(浓硫酸、浓磷酸等)的作用下加热,发生消去反应生成烯烃。本实验用浓硫酸作催化剂,使环己醇脱去一分子水生成环己烯。

反应式:



## 实验用品

仪器:电磁搅拌器,电热套,50mL 圆底烧瓶,刺形分馏柱(Vigreux 分馏柱),冷凝管,温度计,分液漏斗,50mL 锥形瓶,量筒

试剂:环己醇,浓硫酸,精盐,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,无水氯化钙等

## 实验内容

在干燥的圆底烧瓶中,加入 15.0g 环己醇,装好电磁搅拌器,在电磁搅拌下滴加 1mL 浓硫酸<sup>[1]</sup>,使之充分混合均匀后,将烧瓶放在电热套中,烧瓶上装一根短的分馏柱,分馏柱侧管上接冷凝管,接收瓶浸在冰水中冷却,如《大学化学实验——基础知识与技术》中图 3.11-3 所示<sup>[2]</sup>。打开电源,开始加热和搅拌,当烧瓶内混合物沸腾时,调节电压,控制加热速度,使回流比为 9:1,缓慢地蒸出生成的环己烯和水。分馏柱上端的温度不要超过 90℃<sup>[3]</sup>。当烧瓶中只剩下很少量残液并出现阵阵白雾时,立即停止加热。反应过程约 1h。在馏出的混合液中加入约 2g 精盐使之饱和后,再加入 3~4mL 5% 碳酸钠溶液中和微量的酸。将此液倒入小分液漏斗中,振摇,静置分层,将下层水溶液自漏斗下端活塞放出<sup>[4]</sup>,上层的粗产物自漏斗上口倒入干燥的小锥形瓶中。加入 2~3g 无水氯化钙,用塞子塞好后,放置 0.5h(其间振摇几次)待溶液清亮后,用装有折叠滤纸或一小团棉花的小漏斗直接过滤至干燥的蒸馏烧瓶<sup>[5]</sup>中,加入几粒沸石,用水浴加热蒸馏,用一已称重的干燥小锥形瓶收集 80~85℃ 的馏分。若蒸出的产物混浊必须重新干燥后再蒸馏。产量约为 7~8g (产率 57%~65%)。

纯环己烯为无色液体,沸点 82.98℃,折光率  $n_D^{20}$  1.4465,  $d_4^{20}$  0.8102。

注

[1] 环己醇在室温下是粘稠液体( $m_p 25.15^\circ\text{C}$ )，若用量筒量取时，应注意转移的损失。加浓硫酸与环己醇混合时应逐滴加入，并将圆底烧瓶放入冰水浴中冷却，以免局部发热而使环己醇炭化。本实验也可用 5mL 85% 磷酸作脱水剂，操作步骤相同。

[2] 为了防止散热，分馏柱最好用石棉绳保温。

[3] 亦可用油浴或简易空气浴(即将烧瓶底部向上移动，稍微离开石棉网)进行加热，使蒸馏烧瓶受热均匀。由于反应中形成了三种共沸物，即环己烯与水(沸点  $70.8^\circ\text{C}$ ，含水 10%)，环己烯与环己醇(沸点  $64.9^\circ\text{C}$ ，含环己醇 30.5%)，环己醇与水(沸点  $97.8^\circ\text{C}$ ，含水 80%)，因此加热温度不可过高，蒸馏速度以 2~3 秒 1 滴为宜，以减少蒸出未反应的环己醇。

[4] 分液时应尽可能将水层分离完全，以减少无水氯化钙的用量。这里用无水氯化钙较适宜，因为它还可除去少量未反应的环己醇(与氯化钙生成固体配合物)。

[5] 蒸馏已干燥的环己烯时，所用蒸馏仪器均需充分干燥。

思考题

1. 当浓硫酸与环己醇混合时，为什么要充分摇匀？
2. 如果经干燥后蒸出的环己烯仍然浑浊，是何原因？
3. 在粗制环己烯中加入精盐使水层达到饱和的目的何在？
4. 写出下列醇与浓硫酸进行脱水的反应产物。  
a. 3-甲基-1-丁醇； b. 3-甲基-2-丁醇； c. 3,3-二甲基-2-丁醇。

## 第二节 卤代烃的制备

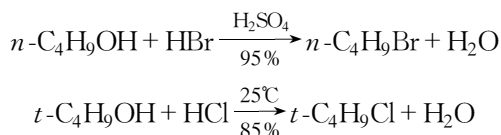
卤代烃是一类重要的有机合成中间体。通过卤代烷的亲核取代反应，能制备多种化合物，如腈、胺、醚等。在无水乙醚中，卤代烃与金属镁作用制备的 Grignard 试剂，可以和醛、酮、酯等羰基化合物及二氧化碳反应，用来制备不同结构的醇和羧酸。多卤代物是实验室常用的有机溶剂。

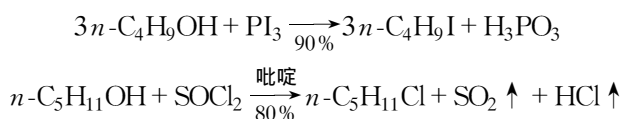
根据与卤素所连的烃基的结构，卤代烃可分为卤代烷、卤代烯烃和芳香族卤代物。

### 1. 卤代烷

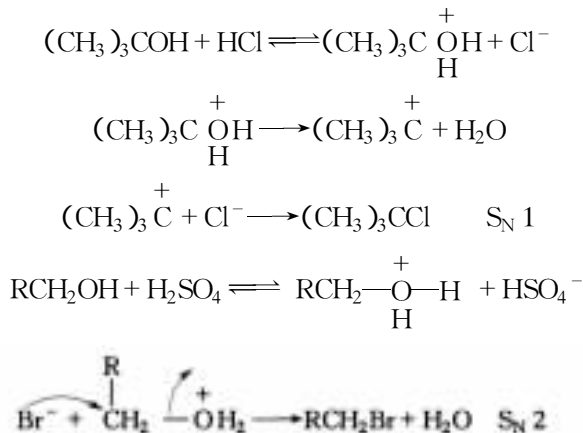
卤代烷可通过多种方法和试剂进行制备。烷烃的自由基卤化和烯烃与氢卤酸的亲电加成反应，因产生异构体的混合物而难以分离。实验室制备卤代烷最常用的方法是将结构对应的醇通过亲核取代反应转变为卤代物。常用的卤化试剂有氢卤酸、三卤化磷和氯化亚砷。

例如：





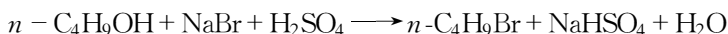
醇与氢卤酸的反应是制备卤代烷最方便的方法,因醇的结构不同,反应有不同的机理,叔醇、仲醇按  $\text{S}_{\text{N}}1$  机理进行,伯醇则主要按  $\text{S}_{\text{N}}2$  机理进行。



酸的作用主要是促使醇首先质子化,将较难离去的基团  $\text{OH}$  转变成较易离去的基团  $\text{H}_2\text{O}$ ,加快反应速率。需要指出,取代反应是与消去反应同时存在的竞争反应,对于仲醇,还可能存在着分子重排反应。因此,对于不同醇的反应,可能有醚、烯烃或重排的副产物。

醇与氢卤酸反应的难易随所用的醇的结构与氢卤酸不同而有所不同。反应的活性次序为:叔醇 > 仲醇 > 伯醇;  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 。

叔醇在无催化剂存在时,室温即可与氢卤酸进行反应,仲醇需温热及酸催化以加速反应,伯醇则需要更剧烈的反应条件和更强的催化剂。醇转变为溴代物也可用溴化钠和过量的浓硫酸代替氢溴酸。



但这种方法不适于制备相对分子质量较大的溴代物,因高浓度的盐降低了醇在反应介质中的溶解度。相对分子质量较大的溴代物可通过醇与干燥的溴化氢气体在无溶剂条件下加热制备。通过三溴化磷与醇作用也是有效的方法。

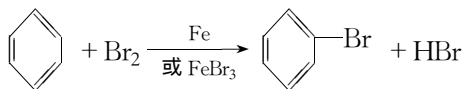
常用溶有氯化锌的浓盐酸与伯醇和仲醇作用来制备氯代物,伯醇则需与氯化锌饱和的浓盐酸一起加热。氯化亚砷也是实验室制备氯代物的良好试剂,它具有无副反应、产率高、产物纯度高及便于提纯等优点。

碘代物很容易由醇与氢碘酸反应来制备,更经济的方法是用碘和磷(三碘化磷)与醇作用,也可以用相应的氯代物或溴代物与碘化钠在丙酮溶液中进行卤素交换反应而制得。由于有更便宜和易得的氯代物和溴代物,一般在合成中很少用到碘代物,然而液态的碘甲烷由于操作方便却是相应的氯甲烷和溴甲烷很难代替的。卤甲烷的沸点为:氯甲烷  $-24^\circ\text{C}$ ,溴甲烷  $5^\circ\text{C}$ ,碘甲烷  $43^\circ\text{C}$ 。

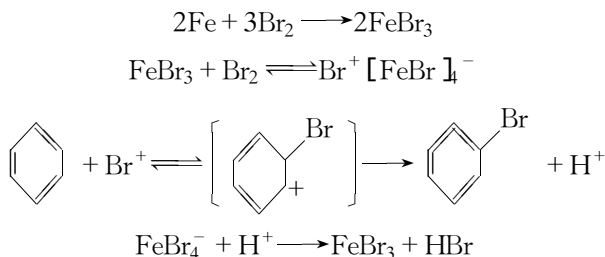
## 2. 芳香族卤代物

芳香族卤代物是指卤素直接与芳环相连接的化合物。例如卤苯及取代卤苯可以通过

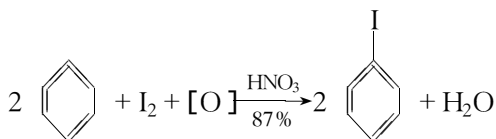
苯或取代苯在路易斯酸的催化下与卤素发生亲电取代反应来制备。



常用的催化剂有三氯化铁,三氯化铝等。由于无水溴化铁极易吸水,不便保存,实验中通常用铁屑和溴来代替。整个取代反应的机理是:



苯的溴代反应是一个放热反应,实际操作中,为了避免反应过于剧烈,减少副产物二溴苯的生成,通常使用过量的苯并将溴慢慢滴加到苯中。增大溴的比例有利于二溴苯的生成。水的存在很容易使溴化铁水解,使反应难于进行,所以反应时所用试剂和仪器均应是无水干燥的。为了避免卤素与苯环的加成,反应应该避光进行。氯苯也可用类似的方法制备,碘苯只有在添加氧化剂情况下,反应才能顺利进行。

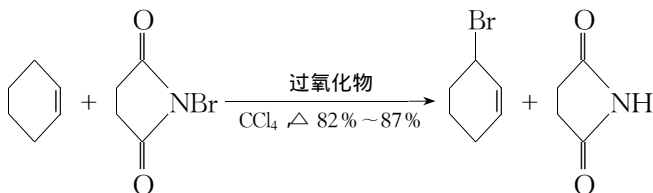


芳香族卤代物也可通过重氮盐间接制备。

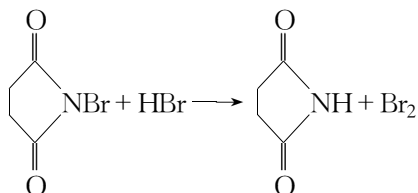
### 3. 卤素对烯丙型及苯甲型化合物 $\alpha$ -H 的取代

实验室制备烯丙型和  $\alpha$ -溴代烷基苯可以用 N-溴代丁二酰亚胺(简称 NBS)作试剂进行。

例如:



这是一个通过光照或加过氧化物引发的自由基反应。NBS 在反应混合物中微量的酸性杂质或湿气作用下分解而产生的低浓度的溴是溴化试剂。



通常用非极性的四氯化碳作为反应溶剂。NBS 在四氯化碳中溶解度极小且比四氯化碳重,沉在溶液下面,随着反应进行,NBS 逐渐消失,生成的丁二酰亚胺也不溶于四氯化碳,但比四氯化碳轻,浮在溶液上面,反应完毕后可以过滤回收。

#### 4. 二卤代物

烯烃在液态或溶液中很容易与卤素(氯或溴)加成生成二卤代物,反应不需要催化剂或光照,常温下即可迅速而定量地完成。这个反应不仅可以用来制备邻二卤代物,也可以用于烯烃的定性检验和双键的定量测定。

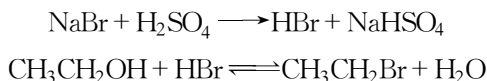
### 实验 5.2.1 溴乙烷(Bromoethane)(4 学时)

#### 实验目的

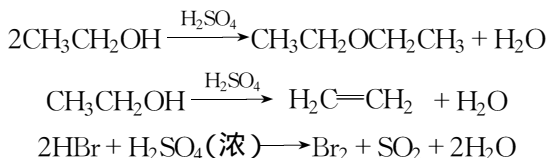
1. 学习以结构上相对应的醇为原料制备一卤代烷的实验原理和方法。
2. 学习低沸点蒸馏的基本操作和分液漏斗的使用方法。

#### 实验原理

主反应：



副反应：



#### 实验用品

仪器 100mL 圆底烧瓶,蒸馏装置,分液漏斗

试剂 95%乙醇,浓硫酸,无水溴化钠,冰

#### 实验内容

##### 1. 溴乙烷的生成

在 100mL 圆底烧瓶中,加入 10mL(0.17mol)95%乙醇及 9mL 水,在不断振荡和冷却下,缓缓加入浓硫酸 19 mL (0.34 mol),混合物冷却至室温,在搅拌下加入研细的溴化钠<sup>[1]</sup>15g(0.15mol)和几粒沸石,装配蒸馏装置,接收瓶里放入少量冰水,并将其置于冰水浴中。接引管的支口用橡皮管导入下水道或室外<sup>[2]</sup>。

通过石棉网用小火加热烧瓶,使反应平稳地进行<sup>[3]</sup>,直到无油滴滴出为止,约 40 min,反应即可结束<sup>[4]</sup>。

## 2. 产品的精制

将馏出液小心地转入分液漏斗中,将有机层(哪一层?)转入干燥的三角烧瓶中,并将其浸在冰水浴中,在振荡下逐滴加入 1~2 mL 浓硫酸以除去乙醚、乙醇、水等杂质,使溶液明显分层。再用干燥的分液漏斗分去硫酸层。(哪一层?)

将产物转入蒸馏瓶中,(如何转入?)加入沸石,在水浴上加热蒸馏。为避免产物挥发损失,将已称重的干燥的接收瓶浸在冰水浴中,收集 35~40℃ 馏分,产量约 10g(产率约 54%)。

纯溴乙烷为无色液体, bp 为 38.4℃,  $n_D^{20}$  1.4239。

## 注

[1] 溴化钠应预先研细,并在搅拌下加入,以防结块而影响氢溴酸的产生。若用含有结晶水的溴化钠( $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),其量用物质的量换算,并相应减少加入的水量。

[2] 溴乙烷沸点低,在水中溶解度小(1:100),且低温时又不与水作用,为减少其挥发,故接收瓶和使其冷却的水浴中均应放些碎冰,并将接收管支口用橡皮管导入下水道或室外。

[3] 反应开始时会产生大量的气泡,故应严格控制反应温度,使其平稳地进行。

[4] 馏出液由浑浊变澄清时,表示产物已基本蒸完,停止反应时,应先将接收瓶与接收管分离,然后再撤去热源,以防倒吸。待反应瓶稍冷,趁热将反应瓶内容物倒掉,以免结块而不易倒出。

## 思考题

1. 浓硫酸洗涤的目的何在?
2. 为了减少溴乙烷的挥发损失,本实验采取了哪些措施?

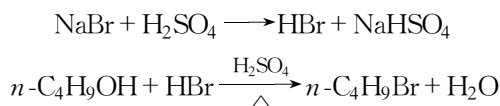
## 实验 5.2.2 1-溴丁烷(1-Bromobutane)(6 学时)

## 实验目的

1. 掌握由醇制备卤代烃的原理和操作。
2. 初步掌握回流操作和反应中有害气体的处理方法。
3. 进一步掌握液体化合物的分离提纯方法。
4. 掌握液体有机化合物的干燥,其中包括干燥剂的选择、用量及使用方法。

## 实验原理

主反应:



副反应:

