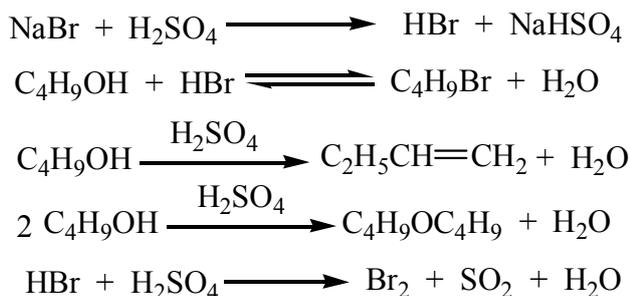


实验三 1-溴丁烷的制备

一、实验目的

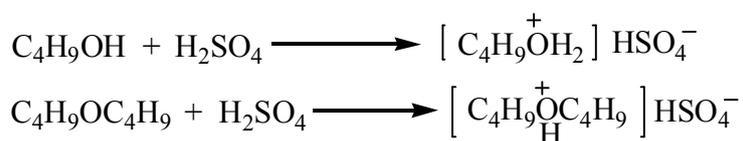
1. 学习由醇制备溴代烃的原理及方法。
2. 练习回流及有害气体吸收装置的安装与操作。
3. 进一步练习液体产品的纯化方法——洗涤、干燥、蒸馏等操作。

二、实验原理



本实验主反应为可逆反应，为了提高产率一方面采用 HBr 过量；另一方面使用 NaBr 和 H₂SO₄ 代替 HBr，使 HBr 边生成边参与反应，这样可提高 HBr 的利用率，同时 H₂SO₄ 还起到催化脱水作用。反应中，为防止反应物正丁醇及产物 1-溴丁烷逸出反应体系，反应采用回流装置。由于 HBr 有毒害且 HBr 气体难以冷凝，为防止 HBr 逸出，污染环境，需安装气体吸收装置。回流后再进行粗蒸馏，一方面使生成的产品 1-溴丁烷分离出来，便于后面的分离提纯操作；另一方面，粗蒸过程可进一步使醇与 HBr 的反应趋于完全。

粗产品中含有未反应的醇和副反应生成的醚，用浓 H₂SO₄ 洗涤可将它们除去。因为二者能与浓 H₂SO₄ 形成伴盐：



如果 1-溴丁烷中含有正丁醇，蒸馏时会形成沸点较低的前馏分（1-溴丁烷和正丁醇的共沸混合物沸点为 98.6℃，含 1-溴丁烷 87%，正丁醇 13%），而导致精制品产率降低。

三、实验药品及物理常数

药品名称	分子量 (mol wt)	用量 (mL、g、mol)	熔点 (°C)	沸点 (°C)	比重 (d ₄ ²⁰)	水溶解度 (g/100mL)
正丁醇	74.12	6.2mL (0.068mol)		117.7	0.8098	7.9
1-溴丁烷	137.03			101.6	1.276	不溶于水
溴化钠	102.89	8.3 (0.08mol)		77.1	0.9005	微溶于水
浓硫酸	98	10+3 mL			1.84	易溶于水
其它药品	10%碳酸钠溶液、无水氯化钙					

四、实验装置图

制备 1-溴丁烷的实验装置如图 4-1~4-2 所示。

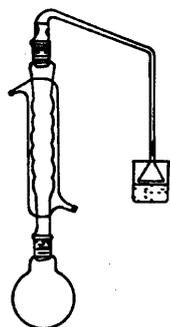


图 4-1 带气体吸收的回流装置图

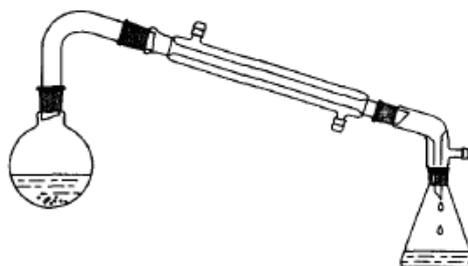
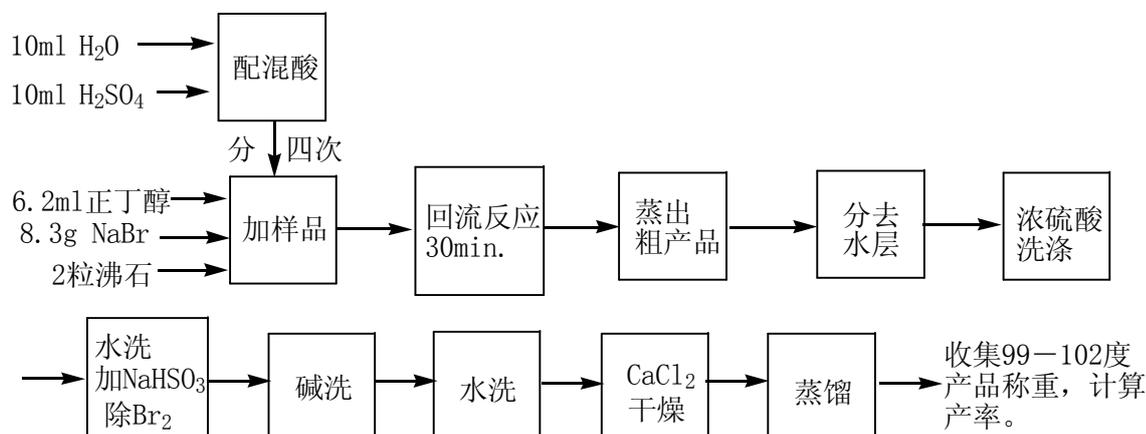


图 4-2 简易蒸馏装置

五、实验流程图



六、实验步骤

1. 配制稀硫酸。在烧杯中加入 10 mL 水，将 10 mL 浓硫酸分批加入水中，并振摇。用冷水浴冷却，备用。
2. 在 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 NaBr 8.3g，正丁醇 6.2 mL，沸石 2 粒，摇匀。
3. 安装带气体吸收的回流装置如图 4-1，取一温度计套管及一长颈玻璃漏斗，用橡皮管将温度计套管及长颈玻璃漏斗相连，温度计套管装在球形冷凝管上口，长颈玻璃漏斗倒置在一盛有水的烧杯上，使漏斗口接近水面但不要没入水中，以防水的倒吸。从冷凝管上口分四次加入配制好的稀硫酸，每次加入稀硫酸后均须摇动反应瓶。
4. 加热回流 30min。
5. 冷却 5min 后，加沸石 2 粒，改成简易蒸馏装置如图 4-2。
6. 加热蒸馏直至无油滴蒸出为止。
7. 在分液漏斗中将馏出物静置分层。下层倒入干燥的锥形瓶，加入 3mL 浓硫酸洗涤，在分液漏斗中静置分层。
8. 分出下层（硫酸层），上层用 10mL 水洗，静置分层。
9. 下层用 5mL 10% 碳酸钠溶液洗，静置分层。
10. 下层用 10mL 水洗，静置分层。
11. 下层倒入干燥的锥形瓶中，加无水氯化钙干燥，加塞放置。时时振摇，至澄清透明为止。

12. 将干燥好的粗产品 1-溴丁烷倒入 50 mL 圆底烧瓶（注意勿使氯化钙干燥剂掉入烧瓶中），加 2 粒沸石，装好蒸馏装置如图 4-4，用小火加热，收集 99~102℃ 馏分。产品量体积，回收，计算产率。

七、基本操作和注意事项

1、加热回流

有机反应很多情况下是在溶剂、原料的沸腾温度或较高温度下进行的，为了防止溶剂、原料或产物逸出反应体系引起损失、带来污染及不安全因素，常需要采用回流装置。常用的回流装置如图 1-7 所示，其中图 1-7（1）是一般的回流装置。若需要防潮，则可在冷凝管顶端装一氯化钙干燥管，如图 1-7（2）所示。图 1-7（3）是用于防潮并吸收有氯化氢、溴化氢或二氧化硫等气体产生和逸出的反应。图 1-7（4）是用于一边加料、一边进行回流的装置。图 1-7（5）是用于滴加、回流过程中测定反应液温度的装置。

进行回流前，应选择合适的烧瓶，液体体积占烧瓶容积的 1/2 左右为宜。加热前，先在烧瓶中加入沸石，以防暴沸。回流停止后要再进行加热，必须重新放入沸石。根据瓶内液体的沸腾温度，在 140℃ 以下采用球形冷凝管，高于 140℃ 时应采用空气冷凝管。冷凝水不能开得太大，以免把橡皮管弹掉。加热的方式可根据具体情况选用水浴、油浴、电热套和石棉网直接加热等。实验过程中应注意回流速度的控制，通常以每秒 1 至 2 滴为宜，或者仔细观察蒸汽的高度，蒸汽高度通常以不超过冷凝管的 1/3 高度为宜，否则因来不及冷凝，会在冷凝管中造成液泛，而导致液体冲出冷凝管。

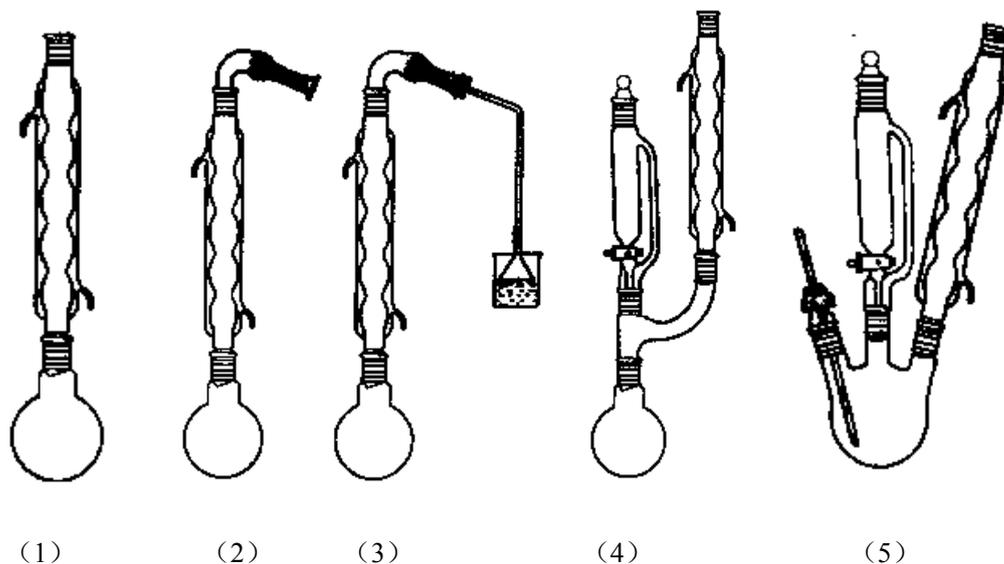


图 1-7 常用的回流装置

2、有害气体吸收

在某些有机化学实验中会产生和逸出有刺激性的、水溶性的气体（例如，在制对甲苯乙酮时会产生大量氯化氢，在制正溴丁烷时会逸出溴化氢），这时，必须使用气体吸收装置来吸收这些气体，以免污染实验室空气。常见的气体吸收装置见图 1-6，其中图 1-6（1）和图 1-6（2）是用于吸收少量气体的装置。图 1-6（1）中的漏斗口应略为倾斜，使一半在水中，一半露出水面，这样既能防止气体逸出，又可防止水被倒吸至反应瓶中。图 1-6（2）的玻璃管应略微离开水面，以防倒吸。有时为了使卤化氢、二氧化硫等气体能较完全地被吸收，可在水中加少些氢氧化钠。若反应过程中会生成或逸出大量有害气体，特别当气体逸出速度很快时，应使用图 1-6（3）的装置。在图 1-6（3）中，水自上端流下（可利用冷凝管流出的水），并在恒定的平面上从吸滤瓶支管溢出，引入水槽。粗玻璃管应恰好伸入水面，被水封住，吸收效果较好。

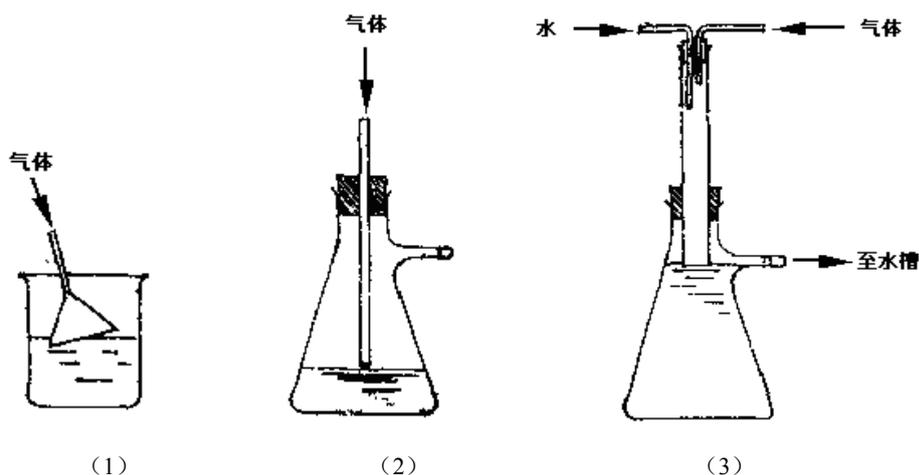
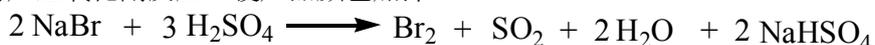


图 1-6 常见的气体吸收装置

- 3、加料时，不要让溴化钠粘附在液面以上的烧瓶壁上，加完物料后要充分摇匀，防止硫酸局部过浓，一加热就会产生氧化副反应，使产品颜色加深。



- 4、加热时，一开始不要加热过猛，否则，反应生成的 HBr 来不及反应就会逸出，另外反应混合物的颜色也会很快变深。操作情况良好时，油层仅呈浅黄色，冷凝管顶端应无明显的 HBr 逸出。
- 5、如果用磨口仪器，粗蒸时，也可将 75°弯管换成蒸馏头进行蒸馏，用温度计观察蒸气出口的温度，当蒸气温度持续上升到 105℃ 以上而馏出液增加甚慢时即可停止蒸馏，这样判断蒸馏终点比观察馏出液有无油滴更为方便准确。用浓硫酸洗涤粗产品时，一定要事先将油层与水层彻底分开，否则浓硫酸被稀释而降低洗涤的效果。如果粗蒸时蒸出的 HBr 洗涤前未分离除尽，加入浓硫酸后就被氧化生成 Br₂，而使油层和酸层都变为橙黄色或橙红色。
- 6、步骤 6 蒸出 1-溴丁烷完全与否可从以下三方面判断：(1) 蒸馏瓶内上层油层有否蒸完。(2) 蒸出的液体是否由混浊变澄清。(3) 用盛清水的烧杯收集馏出液，有无油滴沉在下面。
- 7、酸洗后，如果油层有颜色，是由于氧化生成的 Br₂ 造成的，在随后水洗时，可加入少量 NaHSO₃，充分振摇而除去。



- 8、本实验最后蒸馏收集 99—102℃ 的馏分，但是，由于干燥时间较短，水一般不能完全除尽，因此，水和产品形成的共沸物会在 99℃ 以前就被蒸出来，这称为前馏分，不能做为产品收集，要另用瓶接收，等到 99℃ 后，再用事先称重的干燥的锥形瓶接收产品。

八、问题研究与讨论

- 1、硫酸的浓度 制备 1-溴丁烷通常采用 NaBr—H₂SO₄ 法。过去曾用 68.2% 的 H₂SO₄ (20mL 浓硫酸 + 15mL 水)，加热回流时有大量的 HBr 气体从冷凝管顶端逸出生成酸雾。如果降低硫酸的浓度，可使逸出的 HBr 气体大大减少。实验发现，如果采用 62.2% 的 H₂SO₄ (10mL 浓硫酸 + 10mL 水)，加热回流时，基本上没有 HBr 气体从冷凝管顶端逸出。因此，本实验采用后种方法。但是，如果操作马虎，或加料不准确，或加热太剧烈，仍会产生酸雾。为了避免产生酸雾，减轻实验室的空气污染，对初学者还是要求安装气体吸收装置。
- 2、回流时间 为了探讨最佳的反应时间，做了以下实验：用 5g 正丁醇，8.3g 溴化钠 10mL 浓硫酸加 10mL 水，加热回流一定时间后，用分液漏斗分出油层，用 10% 碳酸钠溶液洗涤，再用水洗涤，无水氯化钙干燥，所得粗品做气相色谱分析，结果见表 8-1。

表 8-1 回流反应时间对正溴丁烷产量的影响

回流时间/min	粗产物中正丁醇含量/%	1-溴丁烷的产量/g
10	4.99	5.0
30	2.19	6.5
50	1.44	6.5

由实验结果可以看出，回流 30min 后，反应已基本完成，再增加反应时间，1-溴丁烷的含量并没增加，因此，最佳反应时间为 30min。

3、副产物正丁醚 用气相色谱分析发现粗产物中含有正丁醚，而且不论回流时间长短，正丁醚的含量都是 0.2%—0.5%。将 62.2%的硫酸用量增加一倍，粗产物中正丁醚的含量仍然相同。

4、浓硫酸洗涤的效果 实验发现 7mL 粗产物用 1mL 浓硫酸洗涤后，所含的正丁醇几乎全部除去。如用 1mL 浓盐酸洗涤，则尚有少量正丁醇残留，需用 3—5mL 浓盐酸才能将正丁醇除尽。本实验采用 3mL 浓硫酸洗涤，完全可以除去粗产物中的正丁醇和正丁醚。

九、教学方法

1、这个实验包括加热回流、蒸馏、洗涤、干燥等步骤，操作方法较齐全，现象明显，容易解释，也便于提问和引导学生思考。实验容易成功，初学者只要认真操作，按教材上的小量规模实验，产量一般可达 5g 以上。在课时不多，实验个数较少的课程中，适合于安排为第一个制备实验。预习和准备工作做得较好的学生，4 小时就可从容地完成本实验。

2、在条件许可时，可以组织几个学生为一组做这个实验，分别采用不同条件（如不同的回流时间，不同的硫酸浓度和用量等），互相比较，一同总结实验的结果。

3、在实验课时较多的课程中，可以让学生做选做实验或文献实验，用不同的醇（如异丙醇、仲丁醇、异戊醇等）制备溴代烷。用异丁醇为原料时，产物中有近一半不是预期的异丁基溴，可以引导学生去思考产生这个异常现象的原因。同样还可以用 3-甲基-2-丁醇（旋光性戊醇）做原料，考察反应的产物。

十、思考题及参考答案：

1. 溴丁烷制备实验为什么用回流反应装置？

答：此反应较慢，需要在较高的温度下、长时间反应，而玻璃反应装置可达到的最高反应温度是回流温度，所以采用回流反应装置。

2. 溴丁烷制备实验为什么用球型而不用直型冷凝管做回流冷凝管？

答：因为球型冷凝管冷凝面积大，各处截面积不同，冷凝物易回流下来。

3. 溴丁烷制备实验采用 1 : 1 的硫酸有什么好处？

答：减少硫酸的氧化性，减少有机物碳化；水的存在增加 HBr 溶解量，不易逃出反应体系，减少 HBr 损失和环境污染。

4. 什么时候用气体吸收装置？怎样选择吸收剂？

答：有污染环境的气体放出时或产物为气体时，常用气体吸收装置。吸收剂应该是价格便宜、本身不污染环境，对被吸收的气体有大的溶解度。如果气体为产物，吸收剂还应容易与产物分离。

5. 1-溴丁烷制备实验中，加入浓硫酸到粗产物中的目的是什么？

答：除去粗产物中未反应的原料丁醇或溶解的副产物丁烯等。

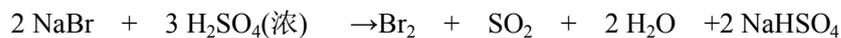
6. 1—溴丁烷制备实验中，粗产物用 75 度弯管连接冷凝管和蒸馏瓶进行蒸馏，能否改成一般蒸馏装置进行粗蒸馏？这时如何控制蒸馏终点？

答：可用一般蒸馏装置进行粗蒸馏，馏出物的温度达到 100℃时，即为蒸馏的终点，因为 1-溴丁烷/水共沸点低于 100℃，而粗产物中有大量水，只要共沸物都蒸出后即可停止蒸馏。

7. 在 1—溴丁烷制备实验中，硫酸浓度太高或太低会带来什么结果？

答：硫酸浓度太高：

(1)会使 NaBr 氧化成 Br₂，而 Br₂ 不是亲核试剂。



(2)加热回流时可能有大量 HBr 气体从冷凝管顶端逸出形成酸雾。

硫酸浓度太低：生成的 HBr 量不足，使反应难以进行。