

正丁醚的制备

实验目的：

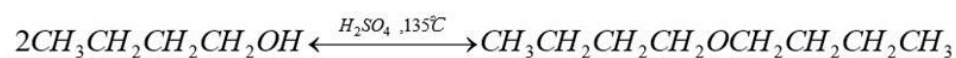
- 1、理解并掌握制备正丁醚的原理和方法；
- 2、学习并掌握油水分离器的原理、使用和安装；
- 3、复习分液漏斗的使用；
- 4、复习固体干燥液体的操作和蒸馏装置的安装和使用。

思政元素： 每组同学在使用相同仪器设备、相同试剂、相同实验方法的情况下，反应体系颜色深浅不一，引入有机化学实验的不可预测性特点。

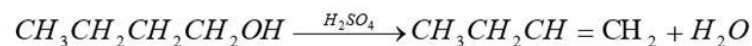
思政预期效果： 培养学生如实记录实验数据，理性看待实验结果，用辩证唯物主义思想去分析问题，反思实验过程。

实验原理：

主反应：



副反应

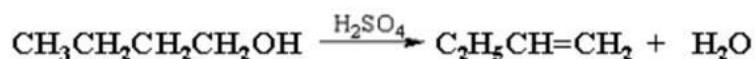


浓硫酸在反应中的作用是催化剂和脱水剂。

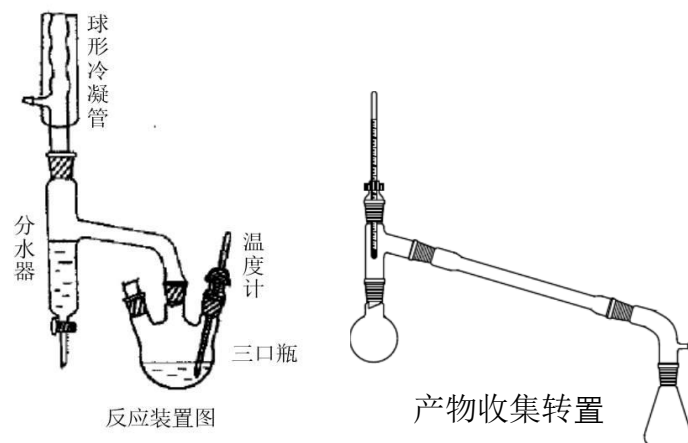


为从可逆反应中获得较好收率，常采用的方法有两种：①使廉价的原料过量；②使反应产物之一生成后立即脱离反应区。本实验不存在第①种方法，只能采用第②种方法使生成的水迅速脱离反应区，故采用一边反应一边蒸出生成水的方法。

副反应：



实验装置：



实验仪器和试剂:

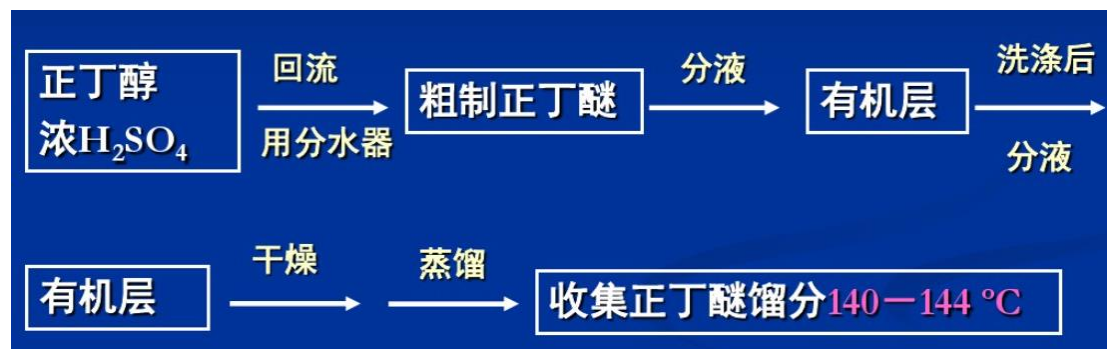
仪器：圆底烧瓶，温度计(250℃)，直型水冷凝管，分水器或油水分离器，锥形瓶，酒精灯，铁架台，分液漏斗

试样：正丁醇(A.R)，浓硫酸，无水氯化钙(A.R)。

实验药品的物理常数

名称	相对分子量	mp/°C	bp/°C	相对密度	折光率	溶解度/ g · mL ⁻¹		
						H ₂ O	乙醇	乙醚
正丁醇	74.12	-89.8	118	0.89	1.3993	溶	溶	溶
正丁醚	130.23	-98	142.4	0.76	1.3992	微溶	溶	溶
浓硫酸	98.08	10.38	340	1.83		溶	溶	溶

实验过程:



1、正丁醚合成

(1) 取 100mL 三颈圆底烧瓶，电炉、石棉网、冷凝管、温度计（注意：温度计插入液面以下）、油水分离器等试验仪器，根据先下后上，先左后右原则，依次组装圆底烧瓶、分水器和球形冷凝管装置。分水器（注意油水分离器搭建前必须检漏）中加入加满水后先从底部放出 **2 mL** 水，水的体积用量筒定量。

(2) 取 31mL 正丁醇（约 0.37 mol）加入到小烧杯中，再向其中缓慢滴加 4.5mL（约 0.08 mol）浓硫酸(注意滴加过程中应边滴加边用玻璃棒搅拌，防治硫酸局部浓度过大氧化正丁醇，如果正丁醇被氧化则溶液将会呈现粉红色)。

(3) 将混合均匀后的正丁醇和浓硫酸混合液（无色透明液体）从三颈烧瓶的侧口加入到 100mL 三口烧瓶中，并加入几粒沸石（1-3 粒，太多后处理时会大量吸附产物影响收率），调节温度计位置（注意：温度计插入液面以下但不碰触烧瓶壁）。

(4) 开启电炉加热，可先开大火加热使蒸汽能在冷凝管回流，再减小火力保持蒸汽在冷凝管处回流分水。当分水器全部充满水时，从分水器下口放出 **1.8 mL** 水，继续反应直到分水器再次全部被水充满或三口瓶中反应液温度可达 134~136℃（反应时间约 1.5h），则立即停止加热并移除热源。若继续加热，则反应液变黑并有较多副产物烯生成。

2、分液、干燥

(1) 将反应液冷却到室温后倒入盛有 50mL 水的分液漏斗中（注意：必须是产物往分液漏斗中的水层倾倒，顺序不能颠倒，此顺序确保浓硫酸往水溶液中加），充分振摇，静置分出有机层，上层为粗产物层，下层为硫酸层弃去。

(2) 粗产物层依次用 30mL 水、15mL 5%的氢氧化钠溶液、15mL 水和 15mL 饱和氯化钙溶液洗涤（共 4 次洗涤和分液），

(3) 将上述洗涤后的粗产品置于干燥的窄口瓶中（如：锥形瓶，碘量瓶等），加无水氯化钙干燥（干燥完全后粗产品溶液变为澄清液体且氯化钙呈分散颗粒状）。

3、蒸馏

将干燥好的产物移至小蒸馏瓶中，蒸馏，收集 139-142℃ 的馏分。

注意事项：

- 1、硫酸加入时必须边搅拌边滴加且滴加速度不能过快
- 2、分水器中放下的水的体积需要预先计算(加水量许计算)，其水面低于分水器回流支管下沿 3~5mm，以保证醇能及时回到反应体系继续参加反应。本实验理论计算失水体积为 3.33ml，故分水器中应放掉约 3.8ml 水，由于一次放出 4mL 水将会使分水器中液面下降过多，暂留正丁醇过多不利于反应，因此采取分 2 次，第一次放出 2ml 水，分水器快满了之后在放 1.8mL 水的方法，注意：只要水不回流到反应体系中就不要放水。
- 3、制备正丁醚的较宜温度是 130 — 140℃，但开始回流时，这个温度很难达到，因为正丁醚可与水形成共沸物(沸点 94.1℃ 含水 33.4%)；另外，正丁醚与水及正丁醇形成三元共沸物(沸点 90.6℃，含水 29.9%，正丁醇 34.6%)，正丁醇也可与水形成共沸物(沸点 93℃，含水 44.5%)，故应在 100—115℃ 之间反应半小时之后可达到 130℃ 以上。
- 4、碱洗过程中，不要太剧烈摇动分液漏斗，否则生成乳浊液，分离困难。一旦形成乳液，可以加入少量食盐等电解质或水，超声等使之分层。
- 5、正丁醇溶于饱和氯化钙溶液中，而正丁醚微溶。
- 6、上层粗产品的洗涤也可以先每次用冷的 30mL 50% 硫酸洗涤两次，再每次用 30mL 水洗涤两次。因为 50% 硫酸能洗去粗产品中的正丁醇，但正丁醚也能微溶，所以产率略有降低。

思考题：

- 1、根据本实验正丁醇的用量计算应生成的水的体积。

答：假设正丁醇全部反应生产正丁醚，则生产水 $0.37/2=0.185\text{mol}$ ，其体积约为 $0.185 \times 18 \div 0.98 = 3.4\text{mL}$

- 2、反应结束后为什么要将混合物倒入 40mL 水中？各步洗涤的目的何在？

答：冷却后打入 40mL 水中是为了分出有机层，除去沸石和绝大部分溶于水的杂质。水洗，除去有机层中大部分酸和醇；碱洗为了中和硫酸；饱和氯化钙洗涤为了除去少量的正丁醇。