

1-溴丁烷的制备

一、教学目标：

- 1、使学生学习并掌握以正丁醇、浓 H_2SO_4 和溴化钠制备 1-溴丁烷的原理和方法；
- 2、使学生掌握带有有害气体吸收装置的回流操作；
- 3、巩固分液漏斗的使用方法以及液体产品干燥、蒸馏的基本操作。

教学方法与教学手段：

讲解法、学生实验法、巡回指导法

教学重点与教学难点：

重点：氯代烷的制备原理及方法，有害气体的回收及回收装置的组装和使用

难点：氯代烷的制备方法

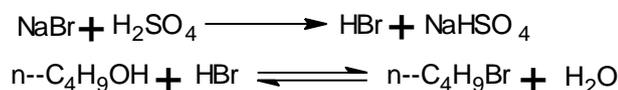
思政元素：结合尾气吸收装置运用的作用，进行环保教育，结合反应过程中硫酸浓度与加热火力大小控制，引导学生进行凡事有度，过犹不及教育，倡导采取科学方法。

思政预期效果：引导学生养成环保意识，注意养成环保意识，废酸废碱和有毒反应物不要随意丢弃，应置于制定容器，统一无害化处理，做事应采取科学方法，凡事有度，过有不及处事方式。

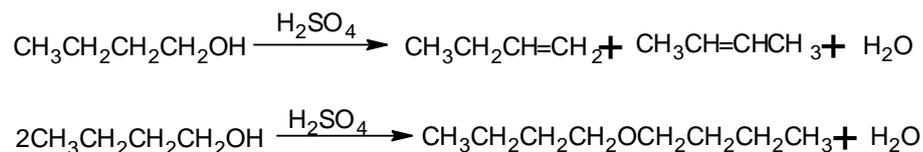
二、实验原理

实验室中，芳卤一般通过芳烃在催化剂作用下直接卤化制备，卤代烷烃一般通过相应的醇与氢卤酸之间的亲核取代反应制备（可逆反应）。溴化钠与浓硫酸反应，放出溴化氢，溴化氢与正丁醇生成 1-溴丁烷。

主反应：



副反应：



硫酸在反应中起催化剂和脱水剂作用

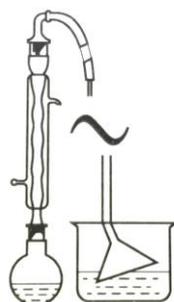
三、实验材料

电热套（带磁力搅拌）、磁转子、圆底烧瓶、球形冷凝管、直型冷凝管、蒸馏头、温度计、温度计套管、尾接管、烧杯、漏斗、分液漏斗、乳胶管、浓 H_2SO_4 、正丁醇、 NaBr 、 NaOH 、无水 CaCl_2 、 NaHCO_3 、沸石

药品及物理常数：

药品名称	分子量	熔点($^{\circ}\text{C}$)	沸点($^{\circ}\text{C}$)	密度 / (g/cm^3)	水溶解度($\text{g}/100\text{ml}$)
正丁醇	74.12	-88.9	117.25	0.8098	微溶于水
溴化钠	102.89				
浓硫酸				1.84	易溶于水
正溴丁烷	137.03	-112	101.6	1.270-1.277	难溶于水，易溶于醇和醚

四、实验装置图



回流(含气体吸收)装置

五、实验步骤

1、组装回馏装置

先下后上，先左后右，依次组装三颈圆底烧瓶、球形冷凝管和溴化氢吸收装置，用稀的氢氧化钠溶液作吸收剂（**注意：倒立的三角漏斗口要恰好接触水面，不能侵入水中，防止倒吸。**）。

2、加样

(1) 取 18mL 水置于小烧杯中，向其中缓慢加入 18mL (约 0.33 mol) 浓硫酸(**注意：加入过程中应边滴加边用玻璃棒搅拌，防治液体飞溅。**)。

(2) 向上述溶液中缓慢滴加 13mL 正丁醇 (0.14 mol) (边加边搅拌)，并将混合均匀的硫酸和正丁醇混合液加入到已经搭建好装置的圆底烧瓶中，并加入 1-3 粒沸石。

(3) 称取 17g 研细的无水溴化钠 (0.165 mol)，从三颈烧瓶侧口加入到硫酸和正丁醇混合液中，立刻塞好烧瓶塞。

3、回流

打开冷凝水，小火加热至沸腾，使反应物保持沸腾，平稳回流 45 min。

4、蒸馏

关掉加热电源，使反应液冷却，卸下球形冷凝管，重新加入几粒沸石，改为蒸馏装置（蒸馏头、温度计套管、温度计、尾接管、盛有 20 mL 蒸馏水的圆底烧瓶），加热蒸馏出粗的 1-溴丁烷直至反应瓶中油层消失而馏出液中无油滴蒸出（可用烧杯盛放清水接一滴馏分，如果没有油膜或油滴现象，表示有机物已经蒸出）。

5、洗涤

(1) 将馏出液转至分液漏斗中，加入等体积的水洗涤，除去水层（产物层在哪层？）

(2) 将粗产物转入分液漏斗中，并向其中加入加等体积的浓硫酸洗涤，静置，放出浓硫酸层（产物层在哪层？）

(3) 将上述所得有机层粗产品用等体积的水洗涤，取有机层（产物层在哪层？）

(4) 加入等体积饱和 NaHCO_3 溶液洗涤（产物层在哪层？）

(5) 加入等体积水洗涤（产物层在哪层？）

6、干燥、称重并计算产率

将上述 5 步洗涤得到的有机层样品转移至干燥的窄口瓶（如锥形瓶、碘量瓶等）中，加入适量无水 CaCl_2 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），干燥后转移至称过重的干净烧杯中称重，计算产率。

六、注意事项

- 1、溴化钠要先磨细，再称量，防止结块。
- 2、加料顺序不能改变，尤其要先加水，后加浓硫酸；每次加料，均要搅拌摇匀。
- 3、倒立的三角漏斗口要恰好接触水面，不能侵入水中，防止倒吸。
- 4、正溴丁烷是否蒸完，可以从以下几方面判断：
 - (1) 馏出液是都由浑浊变为澄清；
 - (2) 反应瓶上层油层是否消失；

(3) 可用烧杯盛放清水接一滴馏分，如果没有油珠或油膜出现，表示有机物已经蒸出（蒸馏不溶于水的有机化合物时，常用此法检验）。

5、反应完后要用浓硫酸除去未反应的醇和副反应生成的醚（与硫酸形成复盐），再用水和饱和 NaHCO_3 溶液除去浓硫酸，以防产物碳化。

6、如水洗产物后依旧呈红色，由于浓硫酸的氧化作用生成游离溴的缘故，可以加几毫升饱和亚硫酸氢钠溶液洗涤除去。

七、思考题

1、加料时，能否先使溴化钠和浓硫酸混合，然后再加正丁醇和水？为什么？

答：不能，若先将溴化钠和浓硫酸混合，会立马产生溴化氢气体，会有部分溴化氢气体来不及与正丁醇发生反应，使得产率降低，此外，如果没有正丁醇和水稀释，浓硫酸的氧化性很强，会将溴化钠氧化成溴，发生的不是亲核反应，因此副产物增加。

2、本实验中硫酸的作用是什么？其用量和浓度过大或过小有什么不好？

答：反应物、催化剂。过大时，反应生成大量的 HBr 跑出，且易将溴离子氧化为溴单质；过小时，反应不完全；过小时反应不能进行，或反应不充分。

3、反应后的粗产物中含有哪些杂质？各步骤洗涤的目的何在？

答：可能含有杂质为： $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ， $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ ， HBr ， $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ， H_2O ，丁烯，二氧化硫，溴单质

各步洗涤目的：①水洗除 HBr 、大部分 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ，二氧化硫，溴单质等易溶于水的杂质②浓硫酸洗去 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ ，丁烯，余下的 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ③再用水洗除大部分 H_2SO_4 ④用 NaHCO_3 洗除余下的 H_2SO_4 ⑤最后用水洗除 NaHSO_4 与过量的 NaHCO_3 等残留物。

4、分液漏斗洗涤产物是，在不清楚产物密度时，可采取什么渐变方法加以判别？

答：从分液漏斗中分别取一点上层液或放出一点下层液于一盛水试管中，看是否有分层及油珠出现来判断，若上层有则在上层，反之相反。

5、为什么用饱和碳酸氢钠溶液洗涤前要用水洗涤一次？

答：先用水洗，可以除去一部分硫酸，防止用碳酸氢钠洗时，碳酸氢钠与硫酸反应生成大量二氧化碳气体，使分液漏斗中压力过大，导致活塞蹦出，再用饱和碳酸氢钠溶液洗可进一步除去硫酸，洗涤振摇过程要注意放气。

6、用分液漏斗洗涤产物时，为什么摇动后要及时放气？应该如何操作？

答：在此过程中，摇动后会产生气体，使得漏斗内的压力大大超过外界大气压，如果不经常放气，塞子就可能被顶开而出现漏液。

操作如下：将漏斗下口倾斜向上，朝向无人处，无明火处，打开活塞，及时放气。