

二氯乙烷—双(三氟甲基)溴苯相图的测定

李菊清 茅建

(杭州应用工程技术学院 生化系 杭州 310012)

摘要 用气相色谱分析,测定1,2-二氯乙烷—3,5-双(三氟甲基)溴苯二元液系的 t - x - y 图和 x - y 相图,证实该二元液系为近似理想的二元双液系。

关键词 1,2-二氯乙烷—3,5-双(三氟甲基)溴苯 相图 理想溶液

中图分类号 O657.⁺¹;TQ222.2⁺¹

3,5-双(三氟甲基)溴苯为无色液体,沸点 $b.p.$ 90-94℃/11-14KPa ($b.p.$ 153-154℃^[1]),它是一种多用途高活性的有机合成中间体,当进一步合成3,5-双(三氟甲基)溴苯的镁试剂、锂试剂和铜试剂等中间体后,又可进行一系列具有合成价值的反应^[1]。所以它的质量好与坏就显得非常重要。

在以3,5-双(三氟甲基)苯为原料合成目标产物3,5-双(三氟甲基)苯甲酰氯的研究中,从原料经溴代得到3,5-双(三氟甲基)溴苯时,采用1,2-二氯乙烷作萃取剂,从反应产物中萃取该产品,要想得到高纯度的3,5-双(三氟甲基)溴苯,精馏分离就显得非常必要。为作精馏设计计算需测定1,2-二氯乙烷—3,5-双(三氟甲基)溴苯体系的汽液相平衡数据,得到沸点—组成图(t - x - y 图)及汽液平衡组成的相图(x - y 相图)。

1 1,2-二氯乙烷—3,5-双(三氟甲基)溴苯二元液系相图的测定实验

1.1 1,2-二氯乙烷—3,5-双(三氟甲基)溴苯二元液系相图的测定实验原理

由3,5-双(三氟甲基)溴苯的合成实验知,在反应所得产物中副产物1,2-二溴-3,5-双(三氟甲基)苯和1,4-二溴-3,5-双(三氟甲基)苯的含量一般不超过1.2%和0.7%。因此,可以认为在萃取剂萃取之后,液相组成基本为1,2-二氯乙烷和3,5-双(三氟甲基)溴苯,其它杂质及副产物可忽略不计。

测定相平衡数据实验参照文献^[2],电热丝放在玻管内以保持溶液清洁。蒸馏瓶上的冷凝器使平衡蒸汽凝聚在小玻璃槽中,然后从中取样分析气相组成。汽液相混合物的组成由气相色谱—面积归一化法定量分析测得。

1.2 实验仪器与试剂

GC-8A气相色谱仪及色谱工作站一台;色谱柱:5%SE30填充柱:3mm×2m;检测器:FID;蒸馏瓶一个;0~200℃温度计1支;接触调压器0~250V1台;变压器1台;导线若干;长短取样管各1支。

1,2-二氯乙烷(AR);3,5-双(三氟甲基)溴苯(经在填料塔减压精馏得含量在 99% 以上);各种组成的 1,2-二氯乙烷—3,5-双(三氟甲基)溴苯混合试验溶液。

1.3 实验步骤

(1)用分析天平准确称取一定量的 1,2-二氯乙烷与 3,5-双(三氟甲基)溴苯配成各种组成的混合试验溶液。配制混合液组成应考虑作图所需点的合理分布,以适当减少实验次数。

(2)依次将配好的溶液放入蒸馏瓶中,盖好瓶塞,温度计水银球刚与液面接触,冷凝器中通自来水,以 24V 电压与电热丝接通,让溶液沸腾。

(3)温度基本恒定后,将长取样管上端插入冷凝收集小槽中,缓缓挤压皮头以搅拌回流混合物,搅完后取出取样管,使其在不断通气的条件下烤干,放置冷却后,准备取气相冷凝液样。待温度读数恒定,液平衡到达后,记下沸点温度,停止加热。由小槽中取出气相冷凝液分析样于样品管中。同时用另一短取样管从磨口处取出少量液相混合物于样品管。注意:磨口在取样及加入溶液后应即盖好,防止蒸发损失。

(4)待溶液冷却后将混合物从磨口倒回原试剂瓶中,继续取另一混合液进行实验。

(5)在下列色谱操作条件下:载气:氮气(40KPa);氢气:50KPa;空气:30KPa;温度:80~180℃;程序升速度:5℃/min;衰减:8;气化温度:200℃;进样 0.6μL。开机,待仪器稳定后,将样品管中样品进行气相色谱定量分析,由面积归一化法定量计算得到实验数据(注:为质量百分含量)。

1.4 1,2-二氯乙烷-3,5-双(三氟甲基)溴苯二元液系相图的绘制

实验结果分析见表 1。

表 1 实验结果

混合液 编号	混合液近似组成 %(mol)(1,2- 二氯乙烷)	沸点/℃	气相冷凝组成分析		液相组成分析	
			质 量 百分数	%(mol)(1,2- 二氯乙烷)	质 量 百分数	%(mol)(1,2- 二氯乙烷)
1	100.0	83.0				
2	94.2	85.0	96.58	98.85	83.52	93.64
3	87.1	87.0	92.96	97.49	65.78	84.83
4	70.0	91.0	90.15	96.37	36.57	62.68
5	65.5	93.5	76.65	90.62	30.94	56.59
6	50.0	100.0	66.35	85.27	22.16	45.32
7	24.5	120.0	26.80	51.70	4.16	11.21
8	0.00	154.0				

注:以上质量百分数,摩尔分数皆以 1,2-二氯乙烷为基准,质量百分数由气相色谱归一法。

定量分析计算而得,摩尔分数(x)与质量百分数的百分数(a)的转化公式为:

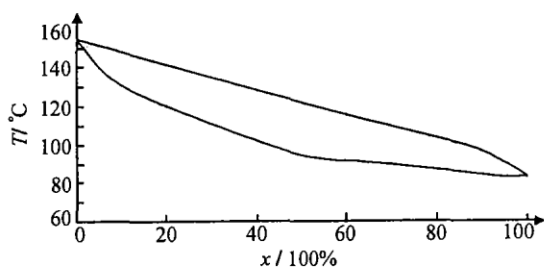
$$x = (a/100.968) / [a/100.968 + (1 - a)/293.1]$$

由上表数据可作图 1 和图 2。

2 结果与讨论

(1) 由图 1 和图 2 知,1,2-二氯乙烷—3,5-双(三氟甲基)溴苯为近似理想的二元双液系。

(2) 由于是 1,2-二氯乙烷、3,5-双(三氟甲基)溴苯及其副产物,均能在 5% SE-30 柱上出峰,并且能完全分离,故能用面积归一化法进行定量。



(A: 3,5-双(三氟甲基)溴苯, B: 1,2-二氯乙烷)

图 1 t - x - y 图

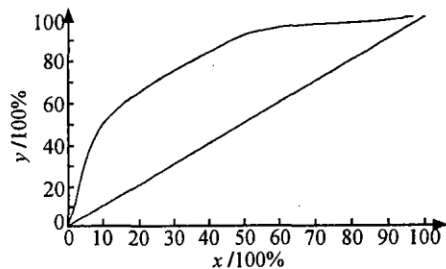


图 2 x - y 相图

(3) 实验所得结果为常压连续精馏塔的设计计算和该项目的中试放大试验提供了良好的理论基础。

(4) 该实验的设计,将仪器分析和物理化学等课的实验内容有机地结合起来,在提高学生综合应用知识能力的同时,又培养了学生的创造能力,着重突出了应用性,使参加的学生得到了实际锻炼,这就是常说的以科研促进教学的一个例子。

参 考 文 献

- 1 Provisiak Jaced, Schlosser Manfred. 1-Bromo-3,5-bis(trifluoromethyl) benzene: A Versatile Starting Material for Organometallic. Chem Ber, 1996, 129: 5 ~ 233
- 2 罗澄源等编. 物理化学实验. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1991. 68 ~ 72
- 3 谭天恩, 麦本杰, 丁惠华. 化工原理. 北京: 化学工业出版社, 1984. 56

Calculation of phase graph from dualistic liquid of dichloroethane and bis(trifluoromethyl) bromobenzene

Li Juqing Mao Jian

(Dept. of Biochemical Engineering, Hangzhou Institute of Applied Engineering, Hangzhou 310012)

Abstract The dualistic liquid phase graph of 1,2-Dichloroethane and 3,5-Bis(trifluoromethyl) bromobenzene is determined by gas chromatography. The result shows it is an ideal dualistic liquid system.

Key words 1,2-dichloroethane-3,5-bis(trifluoromethyl)bromobenzene phase graph ideal solution