

医学化学实验

下 册

明哲 主编 朱长喜 陈明 副主编



13-33

2

东南大学出版社

内 容 提 要

本书根据卫生部颁发的高等医学院校《医用化学教学大纲》及《高等医学院校五年制医学专业学生基本技能训练项目》的要求编写。全书分上、下两册。

上册内容包括医学院校所需的无机、分析及物理化学等有关实验，下册为有机化学实验。书中编写了“实验前的预习和实验后的处理”，“考查实验”，每个实验都列有“预习思考题”等内容，以利于学生独立进行实验。

本书可供医学院校师生使用。

参加下册编写人员（按执笔实验先后为序）

徐秉洳 朱长文 贺 玲 胡智华 蒋立建

周 中 钱以晖 谭湧霞 沈爱宝 谢祖荣

彭震云 刘治宽 许文彬

医学化学实验（下册）

胡智华 朱长文 徐秉洳 等编

东南大学出版社出版发行

南京四牌楼2号

南京铁道医学院印刷厂印刷

开本787×1092毫米1/16 印张5 1/2 字数139千字

1991年4月第1版 1991年第1次印刷

印数：1—3000册

ISBN:7-81023-351-3

R·19

定价：2.40元

目 录

有机化学实验一般知识.....	(1)
一、有机化学实验的重要性和目的.....	(1)
二、有机化学实验须知.....	(1)
三、有机化学实验常用玻璃仪器.....	(2)
基本操作及物理常数测定.....	(5)
实验一 简单玻璃加工和塞子钻孔.....	(5)
实验二 常压蒸馏及沸点测定.....	(9)
实验三 减压蒸馏.....	(12)
实验四 水蒸气蒸馏.....	(15)
实验五 萃取和提取.....	(18)
实验六 纸层析及纸上电泳.....	(22)
实验七 柱层析及薄层层析.....	(29)
实验八 熔点的测定.....	(34)
实验九 旋光度的测定.....	(37)
实验十 折光率的测定.....	(40)
有机合成.....	(44)
实验十一 正溴丁烷的制备.....	(44)
实验十二 乙酸丁酯的制备.....	(46)
实验十三 乙酰水杨酸(阿斯匹林)的合成.....	(48)
实验十四 对-氨基苯磺酰胺的合成.....	(50)
有机物性质及结构.....	(54)
实验十五 烃和卤代烃的性质.....	(54)
实验十六 醇和酚的性质.....	(55)
实验十七 醛和酮的性质.....	(58)
实验十八 羧酸、羧酸衍生物及取代羧酸的性质.....	(59)
实验十九 胺和酰胺的性质.....	(63)
实验二十 脂类的性质及血清胆固醇含量测定.....	(66)
实验二十一 碳水化合物的性质.....	(68)
实验二十二 蛋白质的性质.....	(70)

实验二十三 模型作业.....	(73)
考查实验	(76)
实验二十四 苯甲酸与苯甲醇的制备.....	(76)
实验二十五 乙酸乙酯的制备.....	(78)
实验二十六 黄芪提取液中氨基酸、多肽和糖、多糖的检查及纸层析.....	(79)
附录	(81)
附录一 常用有机溶剂的物理常数.....	(81)
附录二 特殊试剂配法.....	(82)

有机化学实验一般知识

一、有机化学实验的重要性和目的

随着现代科学技术的迅速发展,有机化学理论得到了很大的提高和发展,但到目前为止,有机化学仍是一门实验性的科学,因此有机化学实验是化学学科的一个重要组成部分。

有机化学实验目的:

- 1.较全面地训练学生进行有机化学实验的基本操作及基本技能。使学生掌握有机化合物的简单合成和鉴定的方法及其基本原理。
- 2.验证和巩固理论教学中的基本理论和基本知识。培养学生理论联系实际的工作能力及科学态度。
- 3.培养学生仔细观察、诚实记录、周密思考的科学作风及工作方法,提高分析和解决问题的能力。

二、有机化学实验须知

1.与基础化学实验一样要严格遵守实验室规则。

2.有机化学实验的特殊性是要高度重视和正确消除实验室事故,保证实验室的安全。

有机化学实验中使用的化学药品,有的是易燃、易爆的,有的具有刺激性和腐蚀性及剧毒。有机化学实验有时需高温、高压,有时在低压或真空中进行。在有机化学实验中,由于对试剂理化性质掌握不好,或对仪器性能了解欠缺,或违背操作规程,或操作中的大意疏忽等,均可能引起着火、爆炸、中毒、腐蚀、触电等不幸事故。因此,实验前的认真预习,掌握基本知识,实验中严格遵守操作规程(基本操作及基本技能)是防止事故发生、保证实验安全的关键。一旦事故发生,冷静沉着的作风和正确、迅速的科学方法,是处理和阻断事故的保证。

(1)防火、防中毒、防触电:

①操作易燃液体(如乙醚、丙酮、苯、石油醚等)及气体(H_2 , Cl_2 等)要远离火源。禁止将易燃溶剂放在敞口容器内或直接在火上加热。切勿将易燃溶剂倒入水槽或废物缸中,而应回收。

②点燃过的火柴棒不得乱丢,而应放在废物杯中。

③回流或蒸馏液体前应加沸石。若加热后才发现未加沸石,必须停止加热且等稍冷后再补加。

④反应或蒸馏装置必须正确,且不能造成密闭的加热系统,以防爆炸。

⑤使用或反应中产生有毒气体及液体的实验,应在通风橱内进行。有时须采用气体吸收装置以除去产生的有毒气体。

⑥使用电器设备,应先检查接线是否完好,防止人体与电器导电部分直接接触,实验完毕

及时拔去电源插座。

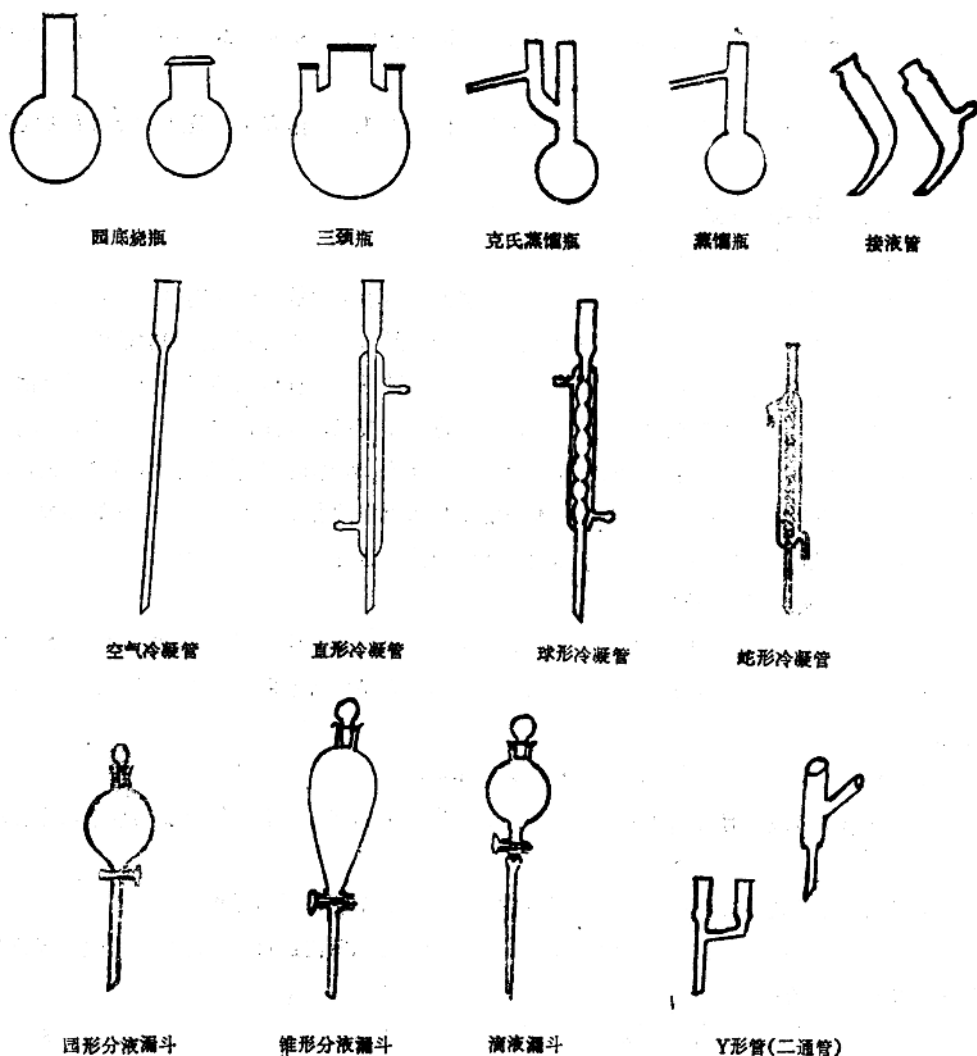
(2)事故的处理:

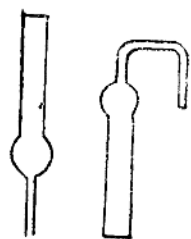
①如发生火灾事故,切勿惊慌,全体人员应积极、有序、正确地参加灭火。首先切断电源、熄灭火源、移去易燃物,以防止火势扩展。再根据不同的起火原因采用不同的灭火措施,有机实验室灭火一般用隔绝空气法,严禁用水灭火,可使用湿抹布、黄沙等覆盖火源;也可用适当灭火器灭火,从火的四周开始、向中心扑灭。衣服着火时,应立即在地上打滚使之隔绝空气而熄灭,切勿乱跑。

②发生触电事故后,应立即关闭电源,患者按情况处理。

三、有机化学实验常用玻璃仪器

(一)一些常规玻璃仪器





干燥管



小型多孔板漏



小漏斗



布氏漏斗



热水漏斗

(二)一些标准磨口玻璃仪器



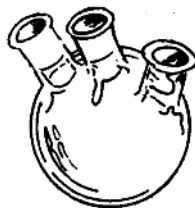
茄形瓶



圆底烧瓶



二颈烧瓶



三颈烧瓶



蒸馏头



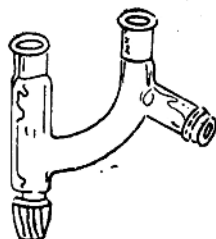
真空接液管



玻璃塞子



接头



克氏蒸馏头



蒸馏弯头



Y形管



干燥管



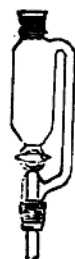
接液管



真空三叉接液管



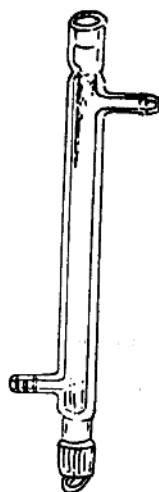
加液漏斗



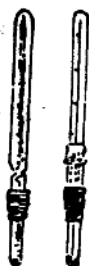
恒压漏斗



分液漏斗



直形冷凝管



温度计

基本操作及物理常数测定

实验一 简单玻璃加工和塞子钻孔

实验目的

1. 掌握简单玻璃工基本操作—切割、弯曲、熔光、拉细。
2. 学会塞子的钻孔技术。

实验概述

在有机化学实验中，常常需要用到一些简单的玻璃用品如滴管、吸管、毛细管，特别在有机制备实验中，如果不是使用标准磨口玻璃仪器，而是使用普通玻璃仪器时，常常要运用到不同规格和形状的玻璃管，因此需要掌握一些简单玻璃工的切割、弯曲、熔光、拉细等基本操作。在有机化学实验中，塞子是不可缺少的连接和密封的配件，因此必须掌握选配塞子的标准，和塞子的钻孔技术。

实验器材

煤气灯（或酒精喷灯）1只，鱼尾灯头1只，石棉网1块，玻璃管数根，塑料帽2只，软木塞1只，锉刀（或砂轮），钻孔器，米尺，量角器，250ml圆底烧瓶1只，带木塞大试管1只。

实验内容

一、基本操作

1. 玻璃管的切割

将玻璃管平放在桌上，用锉刀的边棱（或小砂轮）在需要断裂的位置上朝一个方向锉一稍深的锉痕（图1-1），注意，不可来回锉（否则不但锉痕多，使锉刀或小砂轮变钝，而且断裂面不平整）。两手握住玻璃管，以大拇指顶住锉痕的背后轻轻向前推，同时朝两边拉，玻璃管即平整断裂（图1-2）。为了安全起见，推拉时应离眼睛稍远一些或锉痕的两边包上布再折断。

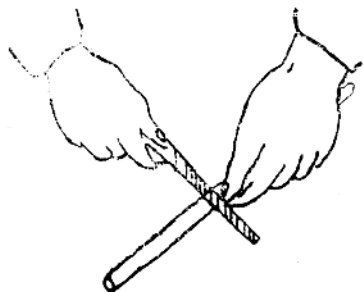


图 1-1 玻璃管锉痕

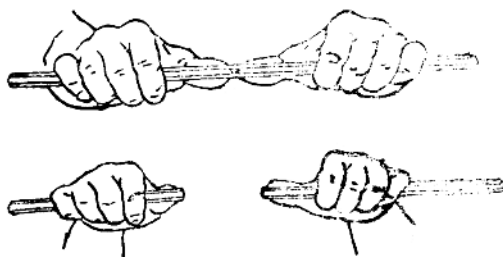
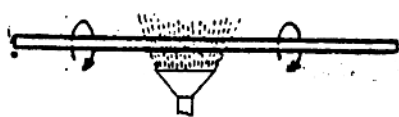


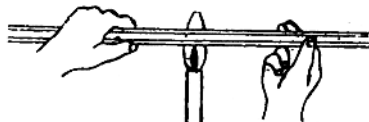
图1-2 玻璃管折断

2. 玻璃管的弯曲

将一洁净干燥的玻璃管在鱼尾灯头或在酒精喷灯的氧化焰中加热(图1-3),受热长度约5cm,为使受热均匀,两手应等速、同方向缓慢转动玻璃管,当玻璃管加热至呈黄红光并变软时,立即移出火焰,两手水平握持并轻轻着力,顺势弯曲至所需要的角度(图1-4)。如果需要弯成较小角度,则需按上述方法分次弯成,即用累积的方式达到所需的角



(a) 用鱼尾灯头加热



(b) 用酒精喷灯加热

图1-3 玻璃管加热



图1-4 弯玻璃管

注意,加热时两手旋转玻璃管的速度必需均匀一致(否则弯成的玻璃管会出现歪扭,不在同一水平面上);切不可在灯焰上弯玻璃管;弯曲时不可用力过猛(否则在弯曲的位置易出现凹陷或纠结)(图1-5)。弯好的玻璃管应及时进行退火处理。退火的方法是趁热在弱火焰中加热一会,然后将其慢慢移出火焰再放在石棉网上冷却到室温。如果不进行退火处理,玻璃管常因骤冷而断裂。

3. 玻璃管的熔光

被切断的玻璃管的切面锐利,容易划伤皮肤或橡皮管,故需熔光后才能使用。把断切面斜置于(约呈 45°)氧化焰边缘,不断缓慢转动(图1-6)玻璃管烧至切面微红即可。注意加热时

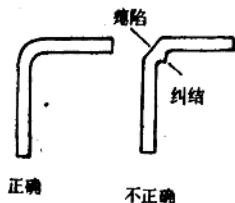


图1-5 弯成的玻璃管

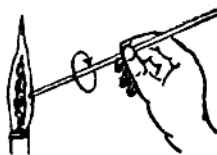


图1-6 玻璃管熔光

间不宜过长以免管口口径收缩。

4. 玻璃管的拉细

将一洁净干燥玻璃管两手持着平放在喷灯的氧化焰中加热，并同方向、同速度地不断的转动，待玻璃管烧红并变软时，立即将玻璃管自火焰中取出，两手向左右平拉（图1-7），开始拉时要慢些，然后再较快地拉长，拉到所需的内径大小时立即停止拉长，而两手仍握着玻璃管两端使其成直线状，稍冷后，再放在石棉网上冷却待用。



图1-7 玻璃管拉细

5. 塞子的选配和钻孔

为了使各种不同的仪器连接装配成套，就要借助于塞子，塞子选配是否得当，对实验影响很大。在有机化学实验中，仪器一般配用软木塞，它的好处是不易被有机溶剂溶胀。但是，在要求密封的实验中，例如抽气过滤和减压蒸馏等就必需使用橡皮塞，以防漏气。

塞子的大小应与所塞仪器颈口相适当，塞子进入颈口部分不能少于塞子本身高度的 $\frac{1}{3}$ ，也不能多于 $\frac{2}{3}$ （图1-8）。所选软木塞还应注意不应有裂缝存在。

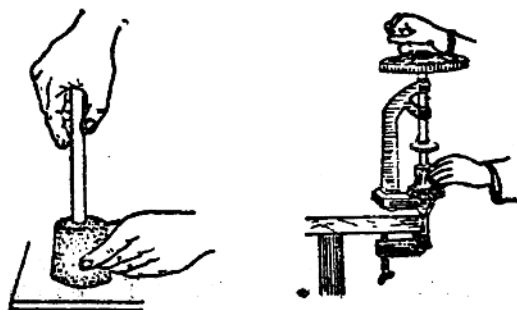


图1-8 塞子的配置

为了在烧瓶上装冷凝管（防止溶剂或反应物挥发）、温度计（控制反应温度）、或加液漏斗（加料）等。常需在塞子上钻孔。软木塞在钻孔前需在木塞滚压器内辗压紧密，以免在钻孔时塞子裂开。所钻孔径大小既要使玻璃管或温度计等能顺利插入，又要保持插入后不会漏气，因此需选择大小合适的打孔器（在软木塞上钻孔，打孔器孔径应比要插入的物体口径略小一点；钻橡皮塞时应选择与插入物管径大致相同的打孔器）。钻孔时，将塞子放在一块小木板上，小的一端向上，打孔器下面先敷些水或甘油以增加润滑，然后左手握紧塞子，右手持打孔器，一面向下施加压力，一面作顺时针方向旋转（图1-9），从塞子的小头一端垂直均匀地钻入，切不可强行推入。为了防止孔洞钻斜，应随时注意打孔器是否保持垂直。当钻至塞子的三分之一或二分之一时，将打孔器一面逆时针方向旋转，一面向上拔出，用细的金属棒捅掉打孔器内的软木或橡皮碎屑，然后再从塞子的另一端对准原来的钻孔位置垂直将孔钻通，可得良好的孔洞。必

要时,可以用小圆锉把孔洞修理光滑或略锉大一些。橡皮塞钻孔时,更应缓慢均匀,不要用力顶入,否则钻出的孔很细小不适用。除用普通手用钻孔器外,还可以用手摇钻孔器钻孔。

当把玻璃管(或温度计)插入塞中时,左手握塞,右手握玻璃管,均匀用力慢慢旋入孔内。握管手不要离塞子太远,否则易折断玻璃管(或温度计)造成割伤事故。在将玻璃管插入橡皮塞时,可以蘸一些水或甘油作润滑剂,必要时可用布包住玻璃管。



(a)普通手用钻孔器

(b)手摇钻孔器

图1-9 塞子的钻孔

二、实验步骤

1. 制作滴管及吸管(图1-10)

两手持长约15cm玻璃管1根,平放在煤气灯外焰,将玻璃管不断地转动,待玻璃管烧红变软后,移出火焰,顺着水平方向,徐徐分拉玻璃管的两端,使玻璃管内径拉细到约1.5mm,待其冷却,用锉刀切断。然后将滴管断口熔光,并将尖嘴管的另一端加热至发软,然后往石棉网上轻压一下,使管口外卷,冷却后,套一个塑料帽即成滴管。

吸管的制法同上,但在玻璃管软化后需拉得细长些,内径约为1mm左右。



图1-10 滴管和吸管

2. 制作测定熔点的毛细管

取直径10mm的薄壁玻璃管拉制成长15cm、直径1mm两端封口的毛细管30根。(将制成的毛细管装入大试管内,备用)。

3. 制作玻璃弯管

用3根直径为7mm的玻璃管制作成 30° 、 75° 、和 90° 的玻璃弯管各1支。

4. 给一个250ml圆底烧瓶配上一个具有双孔的软木塞。

预习思考题

1. 切割、弯曲和拉细玻璃管时应注意哪些问题?

2. 在有机化学实验中, 怎样的情况用软木塞? 怎样的情况必须用橡皮塞? 在使用软木塞和橡皮塞钻孔时各应注意什么问题?

[徐秉洵]

实验二 常压蒸馏及沸点测定

实验目的

1. 掌握常压蒸馏的原理、装置及操作方法。
2. 了解有机化合物提纯的要求。
3. 学会测定有机物沸点的方法。

实验原理

蒸馏是液体物质最重要的分离及提纯方法。最简单的蒸馏是将一种液体在蒸馏瓶中受热至沸腾而产生蒸气, 蒸气通过冷凝器后被冷凝成馏出液, 该过程称为蒸馏。液体沸腾时的温度叫沸点。液体蒸完时与蒸馏开始滴出馏出液时的温度差值叫沸点距(又称沸程)。通常测到的沸点是开始滴出馏出液到液体蒸完时的较稳定的温度范围。

利用蒸馏可以将沸点相差较大的液体混合物分开, 沸点较低者先蒸出, 沸点高的后蒸出, 不挥发的留在蒸馏器内, 这样可以达到分离及提纯的目的。蒸馏是分离液态有机化合物的常用方法之一, 是重要的基本操作, 因此要熟练掌握。要注意的是某些具有恒定沸点的液体不是纯净物质, 而是共沸混合物, 如95.6%的乙醇及4.4%的水的混合物(即95.6%酒精)共沸点是78.2℃; 再者, 含水8.83%的苯水混合物共沸点是69.25℃。共沸混合物是由某些化合物与特定物质按一定比例组成。具有共沸点的物质需采用特殊方法才能得到纯品。

各种纯物质在常压下一有一定的沸点, 所以沸点是物质的重要常数之一。沸点的测定常用于鉴定液态有机物。纯物质沸点距很小, 一般为1℃左右, 液体不纯时沸点距长, 根据此可判断样品的纯度。根据溶液用量, 沸点测定方法分为常量法和微量法两种, 当溶液的量在10ml以上时, 可按常压蒸馏方法测定沸点; 当样品为数滴时, 则采用微量法测定。为了保证沸点测定的准确性, 温度计需要标化及校正。

实验器材

1. 仪器

125ml蒸馏烧瓶1只, 直形冷凝管1只, 接液管1只, 250ml锥形瓶1只, 100℃温度计1只, 100ml量筒1只, 内径 ϕ 4mm毛细管1支, 内径 ϕ 1mm毛细管1支, 泰勒管1只。

2. 试剂

工业乙醇或苯。

3. 其它用品

水浴锅1只, 加热装置(煤气、酒精灯或电炉)。

实验内容

一、蒸馏装置的安装

将蒸馏烧瓶、冷凝管、接液管、接受器、温度计及本实验适合热源按图2-1所示安装, (如果是标准口仪器则按图2-2所示安装)。安装的顺序一般从热源处开始, 由下而上, 从左到右。仪器的规格大小及塞子应配套。要求整套装置横向竖向都成一平面。固定仪器的铁夹松紧适度。蒸馏瓶口配有温度计以软木塞密封(如标准口仪器用温度计套管)。要求温度计的汞球上端恰好位于蒸馏瓶支管底边的水平线上如图2-3所示。常压蒸馏要求与大气相通, 接液管与接受器之间不要加塞子。

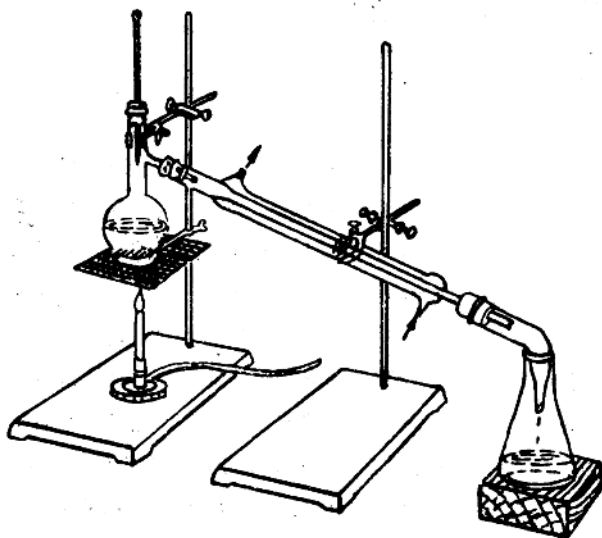


图1-2 普通蒸馏装置(普通玻璃仪器)

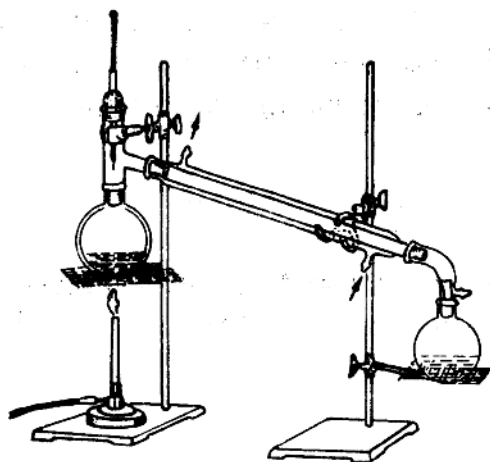


图2-2 普通蒸馏装置(标准接口玻璃仪器)

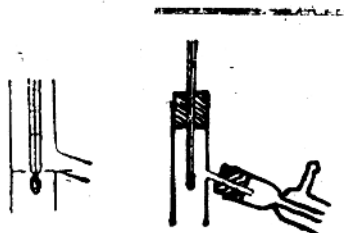


图2-3 蒸馏装置中温度计的位置

二、蒸馏和常量法测沸点

1. 用量筒取80ml工业乙醇, 通过长颈漏斗缓缓加入125ml蒸馏瓶中(液体占瓶体积约1/2~2/3), 并加入几块沸石(如小瓷片, 以防暴沸)^[1], 塞好带温度计的软木塞(不能漏气), 然后把蒸馏瓶放入水浴锅中(瓶底不能触及锅底; 水浴锅中水高度应稍超过被蒸液液面)。

2. 开启冷却水, (冷凝器下端为进水口, 上端为出水口), 待水流平稳进入冷凝管后, 再加热水浴开始蒸馏。开始时加热速度可稍快些, 当沸腾后, 应调整热源使蒸馏速度为每秒钟1~2滴。记录第一滴馏出液滴入接受器的温度。

3. 收集: 当温度计读数上升至约77.5℃时, 此时有大量液体馏出, 换另一个干燥锥形瓶作接受器, 收集77.5~79℃的馏分。当蒸馏瓶中只剩下少量液体, 在不变的加热速度下, 温度计读数会突然下降, 说明蒸馏可停止, 记下此时的温度。

4. 蒸馏停止时, 先停火后停水。取下接受瓶, 将乙醇量体积后倒入回收瓶中。拆下仪器, 拆仪器的顺序和安装时相反。

5. 计算回收率(V/V)。记录本实验用工业酒精的沸点及沸点距。

三、微量法测沸点:

取一根内径为5mm, 长为8~9cm的薄壁玻璃管, 用小火封闭其一端, 作为沸点管的外管。加3mm高度的欲测沸点的样品(如无水乙醇), 在此管中倒插入一根长5~6cm、内径为1mm的上端封闭的毛细管(即开口处没入样品中), 把这种微量沸点测定管用橡皮圈附在温度计的水银球旁^[2], (如图2-4), 然后装入泰利管中(热浴用水)^[3], 加热观察管内现象^[4], 开始时内管中断断续续有小气泡逸出, 随着温度的升高, 被测液沸腾而有大量气泡从毛细管末端连贯而出, 这时达到样品的沸点。但由于有时加热较快, 往往这一温度确定不准, 所以改为在大量气泡快速连贯而出时移去热源, 当温度下降至毛细管末端最后一个气泡出现而刚欲回缩至毛细管口时的温度则为此液体的沸点。重复测定一次。



【注1】若加热后才发现未加沸石, 须立即停止加热, 待稍冷后再补加。

【注2】沸点管底部与温度计水银球底部相平。

【注3】橡皮圈不能浸入载热液体中; 载热体在泰利管中体积为其液面略高于侧管上口; 温度计插入开一缺口的软木塞中; 水银球位于泰利管侧管上下两叉管管口中间。整个装置见实验八图8-1。

【注4】加热部位为泰利管的侧管底部。

图2-4 微量法测定沸点

预习思考题

1. 蒸馏时加热太快或太慢对沸点有何影响?
2. 为什么温度计水银球上端必须在蒸馏瓶侧管口部的下部?
3. 怎样才能准确测定样品的沸点?

4. 收集77.5~79℃馏分的原因是什么？

[朱长文]

实验三 减压蒸馏

实验目的

1. 了解减压蒸馏的原理和应用。
2. 认识减压蒸馏的仪器设备，掌握仪器安装和操作方法。

实验原理

液体的沸点是指的蒸汽压等于外界大气压时的温度。液体沸腾的温度是随外界压力的变化而变化的。如果降低液体表面的压力，即可降低液体的沸点。这种在较低压力下进行蒸馏的操作称为减压蒸馏。它特别适用于那些高沸点有机物或在常压蒸馏时未达沸点即已受热分解、氧化或聚合的物质。提取溶剂沸点超过70℃的中草药提取液的浓缩一般应采用减压蒸馏方法。许多液态有机物的沸点当压力降低到 $1.333 \times 10^5 \sim 1.9995 \times 10^3 \text{ Pa}$ (10~15mmHg)，可以比其在常压下的沸点降低80~100℃。

在实验中造成真空的方法常用水泵或油泵从仪器系统内抽出空气。水泵效率低，不能达到高度的真空，但装置简单，不怕腐蚀；油泵可使系统抽到只有 $1.333 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ (0.001mmHg)压力的真空度，但装置复杂，需防止腐蚀。

进行减压蒸馏前，需从文献中查出与所选择压力相应的蒸馏化合物的沸点，或从图3-1“压力-温度关系图”来查找。即从某一压力下的沸点近似地推算出另一压力下的沸点。例如，水杨酸乙酯常压下的沸点为234℃，欲在113℃蒸馏，必须减压至多少Pa？可在B线上找到234℃的点，在A线上找到113℃的点，两点连一直线通过C线，交点为 $1.9995 \times 10^3 \text{ Pa}$ (15mmHg)，即必须减压至 $1.9995 \times 10^3 \text{ Pa}$ (15mmHg)压力下进行蒸馏。

实验器材

1. 仪器

150ml克氏蒸馏瓶2只，直形冷凝管1只，温度计1只，蒸馏头1只，温度计套管1只，接液管1只，接液瓶（圆底烧瓶1只），250ml吸滤瓶（上附玻璃活塞及弯玻璃管，用作安全瓶）1只，压力计1只，真空抽气泵1只，长颈漏斗1只，水浴锅1只，凡士林，毛细管，橡皮管1小段，螺旋夹1只。

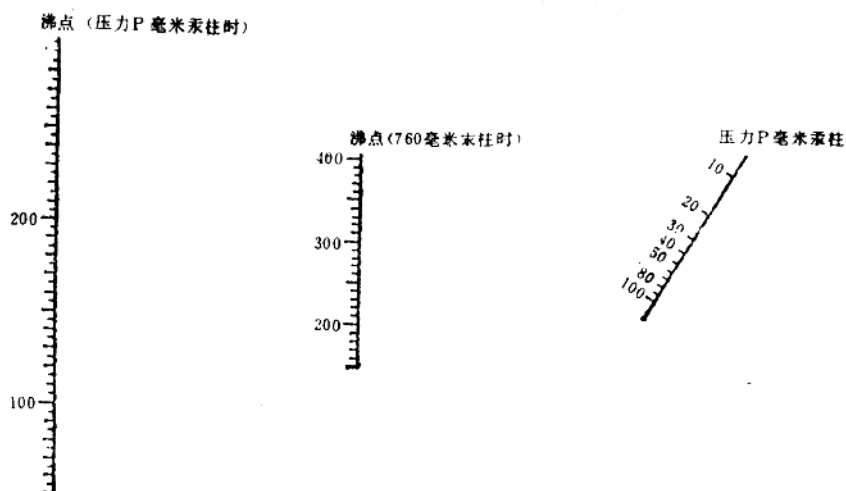


图3-1 液体正常压下的沸点与减压下的沸点的近似关系图(1mmHg=133.3Pa)

2. 药品

苯甲醇或苯乙烯粗品或槐花米乙醇(70%)提取液(实验五制得)。

实验内容

一、仪器装置

图3-2、图3-3为常用减压蒸馏系统。

整个系统可分为蒸馏，减压以及它们之间的保护和测压装置三部分。

1. 蒸馏部分

减压蒸馏用克氏(Claisen)蒸馏瓶，其上有两颈，目的是为了避免减压蒸馏时瓶内液体

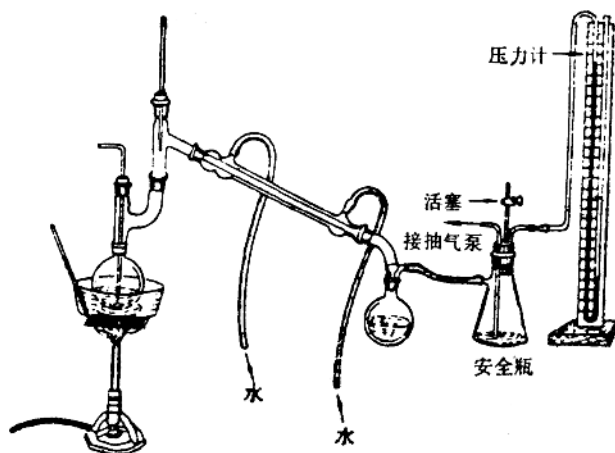


图3-2 减压蒸馏装置