

# 高等医药院校实验教材

(供医学、儿科、口腔、卫生专业用)

# 医学化学实验指导书

(教师用 有机化学部分)

第 一 版

西安医学院 安徽医学院 昆明医学院  
青海医学院 贵阳医学院 蚌埠医学院  
湛江医学院 新疆医学院 遵义医学院

化学教研室编写

一九八五年六月

## 前 言

根据1983年4月长春全国高等医学院校化学教材定稿会议、1984年5月南京全国高等医学院校《基础化学》教材讨论会的精神，按照高等医学院校化学教学大纲的要求，并配合《基础化学》第二版和《有机化学》第二版新教材，我们九院校化学教研室编写了这套医学化学实验教材。

本教材包括六个分册，即《基础化学实验指导》、《基础化学实验报告》、《有机化学实验指导》、《有机化学实验报告》、《基础化学实验指导书》和《有机化学实验指导书》

为了体现高等医学化学实验教学的要求和特点，本教材编写时注意了以下几个方面：

一、加强基本操作训练，凡学习医学化学及相关后继课程中需要熟练掌握的化学基本操作，都分别在实验中作了安排。

二、加强基础实验，注重理论的验证、各种类型的实验方法的实践和常见仪器的使用，对无机化学、定性、定量分析化学、有机化学和物理化学及胶体化学等领域进行一些基础实验。在内容取材上尽可能考虑学科发展，又要打好较坚实的基础，而重点是放在打好基础上，我们也注意与中学教学的衔接和提高。

三、注重培养学生观察实验现象和思维的能力，加强启发性。编写各个实验时，尽量注意引导学生认真观察实验现象并积极思维。为此教师进行启发性的提问是必要的。每个实验后都附有几个思考题，便于针对性的预习和实验后引导学生进行小结。

四、实验内容较广泛。本教材选列实验较多，其中有基本操作理论验证、理化常数的测定、物质的定性鉴定和定量测定、化合物的性质、制备等等实验都有一定比例，使学生得到多方面的具体实

践。

五、我们还探索性的试编了《医学化学实验指导书》，以便于各教师在平行班级管理实验时易于取得一致要求，同时也为青年教师更快地熟悉管理实验工作提供参考教案。

使用本教材应根据各校的实际情况，具体安排实验教学。我们认为：(1)不要受实验编排顺序的限制，(2)有关具体实验内容的选定更应视各校学时数、学生素质、实验室设备等实际情况，不强求一律，但要注意根据高等医学院校化学教学大纲的要求。本教材因系九院联编，每个实验的原理部分有的叙述较为简炼，有的较为详尽可根据需要自行增补或删除。

本教材的审编是于仲辰（新疆医学院）、王振亚（青海医学院）、王铎安（贵阳医学院）、邢志东（遵义医学院）、金闻博（安徽医学院）、曹毓英（西安医学院）、蒋国昌（湛江医学院）。

本实验教材由安徽医学院和遵义医学院化学教研室发起并组织编写，在编写过程中，自始至终得到遵义医学院和安徽医学院各级领导的大力支持，安徽医学院承担了大量具体工作。许多兄弟院校的老和同志们对本教材的编写给予了极大的关怀和热情鼓励，特别是医学化学同仁中的多位专家学者对初稿作了仔细审阅，提出许多宝贵的意见，给予我们很大的鼓舞和支持，在此表示衷心地感谢！

由于编写时间仓促，我们的水平有限，失误之处一定不少。我们恳切地希望兄弟院校的老和同学在试用后提出宝贵的意见和建议。

西安医学院	安徽医学院	昆明医学院	化 学 教 研 室
青海医学院	贵阳医学院	蚌埠医学院	
湛江医学院	新疆医学院	遵义医学院	

# 目 录

## 前言

实验一	常压蒸馏及沸点测定 .....	( 5 )
实验二	熔点测定 .....	( 12 )
实验三	模型作业 .....	( 20 )
实验四	萃取 .....	( 34 )
实验五	水蒸气蒸馏 .....	( 37 )
实验六	减压蒸馏 .....	( 42 )
实验七	旋光度和折光率的测定 .....	( 47 )
实验八	纸层析和纸上电泳 .....	( 50 )
实验九	柱层析和薄层层析 .....	( 52 )
实验十	有机合成 .....	( 56 )
实验十一	有机物的化学性质 .....	( 59 )





## 实验一 常压蒸馏和沸点的测定

### 一、目的要求：

通过本次实验使学生掌握纯净液体有机物沸点测定方法和蒸馏装置顺序及其操作。

### 二、提问的主要问题及参考答案：

1. 对沸点这个术语下一定义。大气压对液体的沸点会产生什么样的影响？

沸点就是当液体的蒸气压与外界压力相等时的温度，随着大气压的变化，液体的沸点也随之变化，一般讲，当压力在760毫米汞柱附近时，改变1毫米汞柱压力沸点可改变 $0.03-0.06^{\circ}\text{C}$

2. 在蒸馏装置里，为什么冷却水从冷凝器下端夹套管进入而从 upper 端流出？

这样能使整个冷凝器夹套里装满水，巧使蒸馏出的大量气体全部冷却，如果于上而下，进入的冷却水全部流出，夹套内是空的，起不到冷却作用，大量蒸气冲出，易出事故。

3. 在蒸馏操作开始时，为什么不能让蒸馏瓶装入的液体量超过其容量的 $2/3$ 呢？

超过此量，在沸腾时溶液雾滴有被蒸气带至接受系统的可能，同时，沸腾强烈时，液体可能冲出。

4. 为什么蒸馏时最好控制出液滴的速度为每秒钟1—2滴？如果蒸馏速度太快，蒸馏烧瓶中和冷凝器上部的蒸气超过大气压，以致将上二处的塞子冲开甚至将烧瓶爆裂，使大量蒸气逸出。还可将被蒸馏物的过热分解。

5. 蒸馏时加入沸石的作用是什么？如果蒸馏前忘加沸石，能

否立即将沸石加至接近沸腾的液体中？当重新进行蒸馏时，用过的沸石能否继续使用？

加沸石的作用是提供“气化中心”，避免液体暴沸。忘加沸石不能立即将沸石加至接近沸腾的液体中，需立即停热，待液体稍冷后，再补加沸石。

用过的沸石不能继续使用。如果重新蒸馏时，需再另加沸石。

### 三、原理提示要点

所谓沸点就是当液体的蒸气压与外界压力相等时的温度。沸点又是表示每一种物质的纯度一致性的重要常数。液态物质的沸点高低与物质的分子量、分子结构、分子间的吸引力有关。影响沸点测定准确性的主要因素可分三点。

(1)大气压的影响 (2)温度计的准确性 (3)过热现象。

下面将分别加以讨论。

#### (一)沸点与结构的关系：

物质的沸点与其结构关系很大。从实际观察可以得出某些规律虽不能应用于所有的情况，但其应用仍然很广，例如可能事先推出将要合成的物质的沸点。

已知脂肪族及芳香族<sup>族</sup>的同系列化合物在分子内引入一个次甲基—CH<sub>2</sub>，一测沸点上升19—21° C。

分子内的氢原子被下列的基团所取代，其沸点的改变如下：

取代基	F	Cl	Br	I	OH
沸点升高° C	20—60	60左右	80—85	105—115	100左右

酚类及其结构相当的芳香族胺沸点很相近。复合酸酐的沸点可由所形成的两种酸的沸点之和减去100—120° C而得。

饱和脂肪烃脂肪酸化合物与其结构相当，含有一个双键的化合

物其沸点相差甚微，但含三键化合物的沸点约升高  $19 - 20^{\circ}\text{C}$ 。

化合物的异构体的沸点也不同。脂肪族化合物中，直链的沸点最高，碳侧链越多则沸点越低。芳香族中邻位异构体沸点最高。

能缔合的分子沸点高。反之沸点低。如乙醇的沸点  $78.5^{\circ}\text{C}$  而乙醚的沸点则只有  $34.6^{\circ}\text{C}$ 。

(二) 沸点与压力的关系 (参考实验讲义)

(三) 过热现象与压力的关系 (参考实验讲义)

至于测定沸点时的过热现象，在使用半微量测定法时一般是不存在的，当用蒸馏方法测定时，最后三分之一至四分之一部分馏出时，可能出现一些过热现象。因此沸点的测定，可取自蒸馏开始后温度不再变动一段时间内读数。

#### 四、实验操作：

##### (一) 仪器的安装

在安装仪器前首先选择合适规格的仪器，配妥各连接处的木塞安装时使水银球的上限应和蒸馏烧瓶支管的下限在同一水平线上

(见液体沸点测定装置图)。蒸馏烧瓶的支管通过软木塞和冷凝管相连，支管口应伸出软木塞  $2 - 3$  厘米左右。安装冷凝管时应先调整它的位置，使与蒸馏烧瓶同轴，然后松开冷凝管铁夹，使冷凝管沿此轴移动和蒸馏烧瓶相连，这样才不致折断烧瓶支管。(各铁夹不应夹得太紧或太松，以夹住后稍用力尚能转动为宜)。冷凝管下端的支管用橡皮管与自来水龙头连接，上端的支管接上橡皮管通入水槽。冷凝管下端通过软木塞和接引管相连。接引管下端伸入作为接受馏液使用的锥形瓶中。

##### (二) 沸点的测定。

###### 1. 蒸馏法测沸点：



### (1)、加料

在干燥的蒸馏瓶中装入15毫升的待测液体。要注意不使液体从支管流出。加入几粒助沸物。塞好带温度计的塞子。再检查仪器的各部分连接是否紧密和妥善。

### (2)、加热

用水冷凝管时，先由冷凝管下口缓缓通入冷水，自上口流出引至水槽中，然后开始加热。加热时可以看见蒸馏瓶中蒸气逐渐上升，温度计读数也略有上升。当蒸气的顶端到达温度计水银球部位时，温度计读数就急剧上升。这时应适当调小火焰，使加热速度略为下降，蒸气顶端停留在原处使瓶颈上部和温度计受热，让水银球上液滴和蒸气温度达到平衡。然后再稍稍加大火焰，进行蒸馏。控制加热，调节蒸馏速度，通常以每秒蒸出1—2滴为宜。在整个蒸馏过程中，应使温度计水银球上常有被冷凝的液滴，此时的温度即为液体的蒸气平衡时温度，温度计的读数就是液体（馏出液）的沸点。蒸馏时加热的火焰不能太大，否则会在蒸馏瓶的颈部造成过热现象使一部分液体的蒸气直接受到火焰的热量，这样由温度计读得的沸点会偏高；另一方面，蒸馏也不能进行得太慢，否则由于温度计的水银球不能为馏出液蒸气充分浸润而使温度计上所读得的沸点偏低或不规则。

在加热前，至少要准备两个接受器，因为在达到需要物质的沸点之前，常有较低的液体先蒸出，这部分馏液称为“前馏分”或“馏头”。前馏分蒸完，温度趋于稳定后，蒸出的就是所需的物质。这时应更换一个洁净干燥的接受器接受。记下这部分液体开始馏出时和最后一滴时的温度数，即是该馏分的沸程（沸点范围）。一般液体中或多或少含有一些高沸点杂质，在所需要的馏分蒸出后，如

再继续升高加热温度，温度计读数会显著升高；为维持原来加热温度，就不会再有馏液蒸出，温度会突然下降，这时就应停止加热。即使杂质含极少，也不要蒸干，以免发生意外事故。液体的沸程常可代表它的纯度。纯粹液体的沸程一般不超过  $1 - 2^{\circ} \text{C}$ 。

### (3) 仪器的拆除：

蒸馏完毕，先应停水，然后停止通水，拆下仪器，拆除仪器的程序和装配的程序相反，先取下锥形瓶，然后拆下接引管、冷凝管和蒸馏烧瓶。

## 2. 微量法测沸点：

### (1) 沸点管：

用破试管拉成内径约为 3 毫米的细管，截取长约 6 - 8 厘米的一段、将其一端封闭，作为装试料的外管。另取长约 8 厘米，内径约 1 毫米的毛细管，封闭其一端，作为内管。

### (2)、加料：

在装试料时，把外管略微温热，迅速地把开口一端插入试料中。这样就有少量液体吸入管内。将管直立，使液体流到管底，试料高度应约为 6 - 8 毫米。

### (3)、加热：

将热浴慢慢地加热，使温度均匀地上升。当温度到达比沸点稍高的时候，可以看到从内管中有一连串的小气泡不断地逸出。停止加热，让热浴慢慢冷却。当液体开始不冒气泡和气泡将要缩入内管时的温度即为该液体的沸点，记录下这一温度。这时液体的蒸气压和外界大气压相等。

## 五、测沸点时注意事项：

1. 通常用蒸馏法测沸点时所用的仪器必须先干燥，最好每次

把仪器洗净后，倒放，使其中水流尽，自行晾干，以备再用。

2. 在开始加热前必须加入沸石或毛细管，这在蒸馏过程中非常重要。作新学者往往由于疏忽或对其意义不够了解而常常造成无谓的损失。因绝大多数液体在加热时，经常发生过热现象，即在液体已经加热到或超过了其沸点温度，仍不沸腾。当继续加热时，液体会突然暴沸，冲入冷凝管中，或者冲掉温度计。为了防止液体发生这种情况，需于加热前加几粒沸石或毛细管。沸石微孔中，吸附着一些空气，于加热时，空气不断跑出成为液体气化中心，即可避免液体暴沸。如已加热到近沸点时，发现未加沸石，需立即停止加热，待液体稍冷后，再补加沸石。遇中途停止蒸馏而不需要再蒸时在蒸馏前仍需再加入沸石（为何？）。

3. 在蒸馏沸点高于  $130^{\circ}\text{C}$  的液体时，需要用空气冷凝管如用水、冷凝管，由于气体温度较高，冷凝管外套接口处因为局部骤然遇冷容易破裂，造成损失。

4. 热源：对于沸点较低而可燃的液体，宜用热水或沸水浴加热，一般沸点在  $80^{\circ}\text{C}$  以下的液体均可用水浴加热。当液体沸点在  $200^{\circ}\text{C}$  以下的采用油浴加热。当液体沸点在  $200^{\circ}\text{C}$  以上的采用砂浴加热。再高者可用直接火加热，但在蒸馏瓶下必须垫一石棉网，否则由于加热不均匀局部过分受热，蒸馏瓶容易破裂。

5. 蒸馏决不能在封闭系统中进行。新学者往往把接引管用塞子和接收器相连形成封闭系统，这样就等于在压力下加热，会产生爆炸事故。

## 六、小结要点：

1. 在装置温度计时，其水银球应和蒸馏瓶支管的下限在同一水平线上。

2. 加热前应先投放沸石。

3. 在液体沸腾期间，一定得控制火焰，保持适当的温度，调节蒸馏速度，以每秒蒸出 1—2 滴为宜。

4. 蒸馏完毕时，必须先停火，再停水。

5. 在微量法测定沸点时，看准最后一个气泡刚欲缩回至内管中的现象，记下此温度。

七. 时间的分配及主要参考书：

本次实验需三个学时。教师讲解约 30 分钟左右，仪器安装 20 分钟，常量和微量的沸点测定操作约 80 分钟。提问 10 分钟左右小结 5 分钟。填写报告 5 分钟。（其中还有 20 分钟下课时间作机动）。

有机化学实验简编〔美〕H. 哈特、R. D. 许茨著。

兰州大学

有机化学实验 化学系有机教研组编。

复旦大学

有机化学实验技术《有机化学实验技术》编写组编。

有机化学实验—复旦大学有机教研组。

有机化学实验操作技术〔苏〕A. Q. 别尔林著。

（蚌埠医学院 鲁江德）

## 实验二 熔点的测定

### 一、目的要求：

1. 了解测定有机化合物熔点的意义。
2. 掌握常用的测定有机化合物熔点的方法。

### 二、提问的主要问题及参考答案：

#### 1. 熔点的定义是什么？

答：当结晶物质加热到一定的温度时，即从固态转变为液态，此时的温度可视为该物质的熔点。但熔点的严格定义应为：结晶物质的固液两态在大气压下成平衡时的温度。

#### 2. 测定熔点的意义是什么？

答：纯粹的固体物质通常都有固定的熔点，且固液两相之间的变化是非常敏锐的，自初熔至全熔（称熔点范围或熔距），温度不超过  $0.5 \sim 1^\circ \text{C}$ 。当混有杂质时，不但使熔点范围增大而且往往熔点降低。因此，熔点的测定常<sup>数</sup>用来鉴定物质和定性地检验物质的纯度。

#### 3. 在实验室，如何判断二种熔点相似<sup>近</sup>的物质是否为同一物质？

答：可以用测定混合熔点的方法加以判断。如果它们的混合熔点（至少测定三种比例：1:9、1:1、9:1）与任意一种物质单独存在时的熔点相同，则二者为同一物质；如混合熔点下降，且熔点范围增大，则二者不是同一物质。（不过有时因二者生成新的化合物或固熔体，混合熔点并不降低或反而升高，这是例外的，而且情况极少。）

4. 三根管子中分别装有 A、B 和 C 三种白色结晶的有机固体每一种都在  $149 \sim 150^\circ \text{C}$  熔化，一种 1:1 的 A 与 B 的混合物在  $130 \sim 139^\circ \text{C}$  熔化，一种 1:1 的 A 与 C 的混合物在

149—150°C 融化。那么 1:1 的 B 与 C 的混合物在什么样的范围内融化呢？你能说 A、B、C 是同一物质吗？

答：1:1 的 B 与 C 的混合物也应在 130—139°C 的范围内融化。

其中 A 与 C 是同一物质，B 是另一种物质。因为 A 与 B 的混合物不仅熔点降低，且融化范围增大，故 A、B 不是同一物质，而 A 与 C 的混合物熔点未下降，故 A 与 C 是同一物质。

### 三、原理提示

通过《基础化学》有关章节的学习，我们已经知道纯粹的固体物质都有固定和敏锐的熔点，这可以从物质的蒸气压与温度的曲线图来理解。同时，根据拉乌尔定律，我们还知道，含有杂质的固体物质的熔点比相应的纯净物质熔点要低。若以甲、乙两种物质按不同比例组成二元混合物，分别测其熔点，可得一曲线（见图 2-a）上的点为全熔点，C 为最低共熔点。从图中可看出混合物熔点低于其单独成份的熔点。

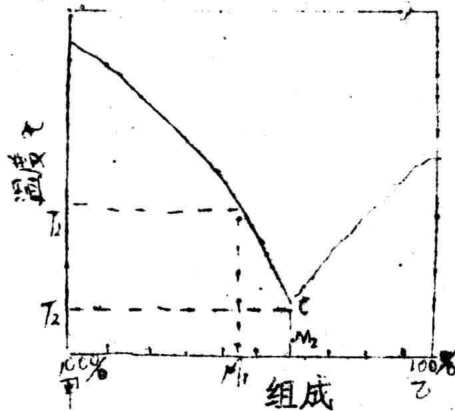


图 2-a 甲与乙的摩尔组成与熔点的关系图



现在我们来讨论一下组成为  $M_1$  的甲、乙混合物在加热时的熔化情况。(设初熔温度为  $\tau_1$ ，全熔温度为  $T_1$ ，乙物质熔点低于甲) 当此  $M_1$  混合物加热到  $\tau_1$  时，乙先熔化，在继续加热熔化过程中，因为甲的不断熔入，液相中的组分不断在改变，即液相中乙的浓度相对地逐渐变低，故固液平衡所需的温度也要随着上升，当温度达  $T_1$  时，全部熔化。所以此混合物的熔点并不是一个温度点，而是有范围的 ( $\tau_1 - T_1$ )，其间固相和液相平衡时的相对量在不断改变。这说明杂质的存在不仅使初熔温度降低，而且使熔化范围变大。因此我们在测定熔点时，一定要记录初熔——全熔的温度而不是一个温度点。但低共熔混合物例外(图 2-a 中组成为  $M_2$ ) 这时的混合物并不是化合物，而是一种均匀的机械混合物，它能和纯粹物质一样在一定的温度时熔化，在熔化过程中液相和固相的组成始终是一致的。

#### 四、操作要点

有机化合物的熔点测定有“毛细管熔点测定法”、“显微镜熔点测定法”、“热表面上熔点测定法”等方法。但通常多采用“毛细管熔点测定法”。

##### 1. 毛细管选择

(一) 毛细管壁要薄而均匀，封闭端无疙瘩，无漏洞；

(二) 内径应为  $3/4 - 1$  毫米，长  $6 - 8$  厘米。

##### 2. 样品的填装

(一) 被测样品应是干燥的，熔点  $135^\circ\text{C}$  以上，可在  $105^\circ\text{C}$  以下干燥；熔点  $135^\circ\text{C}$  以下或受热分解的，可在装有五氧化二磷的干燥器中干燥一夜。

(二) 样品一定要研得极细，以便其紧密地填在毛细管内。

(三) 样品不宜填装过多，否则会影啊样品熔化情况的观察，产生误差。

### 3. 仪器按装

(一) 石蜡油〔1〕应装至齐列管〔2〕侧管上方约1厘米处；

(二) 将毛细管用浴液或小橡皮圈固定在温度计上(小橡皮圈应套在毛细管上端，以免测定时浸入浴液)，使毛细管下端位于温度计水银球中部。

(三) 温度计水银球位于齐列管上下两叉管口中间位置。

注〔1〕 溶液的选择要根据待测样品熔点高低而定：熔点在 $140-220^{\circ}\text{C}$ 时可用浓硫酸，但浓硫酸遇有机物易变黑，可加少许硝酸钾晶体共热使之脱色，此外浓硫酸腐蚀性强，使用时需特别注意安全；熔点在 $220-320^{\circ}\text{C}$ 时，可用7份浓硫酸和3份硫酸钾混合；熔点在 $320-360^{\circ}\text{C}$ ，可用6份浓硫酸和4份硫酸钾混合。〔2〕熔点测定还可在双浴式熔点测定管中进行(装置如图2-b)此装置中：烧瓶内所装浴液量应为烧瓶容量的 $1/2-2/3$ ；毛细管粘附于温度计方法与齐列管中相同；水银球距试管底0.5厘米；试管内若装浴液，其液面高度为插入温度计后与烧瓶内相同，试管内也可不装浴液；试管距瓶底约1厘米处。



图 2-6 双浴式熔点测定器

#### 4. 熔点测定

##### (1) 粗测

按每分钟  $5-6^{\circ}\text{C}$  的速度升高温度，粗略读取该物质的熔点范围，以便正式测定时准确掌握温度。〔1〕

##### (2) 精测

待溶液冷却至距近似熔点约  $30^{\circ}\text{C}$  时，调节火焰，始按每分钟  $5-6^{\circ}\text{C}$  的速度升温。待温度距近熔点  $15\sim 20^{\circ}\text{C}$  时，改用小火，使按每分钟  $1-2^{\circ}\text{C}$  的速度缓慢而均匀地上升。

##### (3) 熔点记录：

用毛细管熔点法测出的熔点不是一个温度点而是一个熔点范围因而测出的熔点数据应记录为：初熔温度——全熔温度。

注：〔1〕如果要获得较准确的熔点数据，必须对温度计加以校正。

一般温度计的刻度是在温度计的汞线全部均匀受热的情况下刻出来的。严格说来，只有当温度计上的汞线全部浸入液体或蒸气中时，它所测得的温度才是准确的。而在实际测定中，温度计的汞线仅有一小部分浸入加热液体中，而大部分是暴露在液面上的，由于未受热部分的汞柱与玻璃毛细管的热膨胀系数不同，使得露出液面的汞线温度较全部浸入溶液中所示温度为低，即实测温度总是低于真实温度，因而必须对温度计加以校正。

校正温度计方法有好几种，如要获得较准确的温度数据，可采用纯粹有机化合物的熔点作为校正的标准。方法是：选择数种已知熔点的纯粹有机物作标准，测定它们的熔点，然后以观察到的熔点作纵坐标，以测得熔点与应有熔点的差数作横坐标，作出校正曲线图。利用校正曲线图即可查得准确温度（图 2-C）