

中国矿业大学新世纪教材建设工程资助教材

综合性与设计性 化学实验

主 编 朱 红 朱 英

副主编 吕小丽 赵 炜



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

中国矿业大学新世纪教材建设工程资助教材

综合性与设计性化学实验

主 编 朱 红 朱 英
副主编 吕小丽 赵 炜

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书内容以综合性、设计性化学实验以及微型实验为主,结合科研实践,反映学科前沿知识和先进的研究方法和现代实验技术,以培养学生科学思维 and 创新能力,提高学生综合素质。

本书可作为工科院校本科高年级学生和研究生实验教材,也可作为广大化学、化工工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

综合性与设计性化学实验/朱红,朱英主编. —徐州:
中国矿业大学出版社, 2002. 3
ISBN 7-81070-292-0

I. 综... I. ①朱...②朱... II. 化学实验—
高等学校—教材 N. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 017540 号

书 名 综合性与设计性化学实验
主 编 朱 红 朱 英
责任编辑 褚建萍
责任校对 崔永春
出版发行 中国矿业大学出版社
(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)
排 版 中国矿业大学出版社排版中心
印 刷 中国矿业大学印刷厂
经 销 新华书店
开 本 787×1092 1/16 印张 11 字数 265 千字
版次印次 2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月第 1 次印刷
印 数 1~650 册
定 价 15.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

为深化教学改革,提高学生综合素质,全面培养学生科学思维 and 创新能力,结合应用化学专业的综合化学实验这门必修实验课的教学要求,以及化工和非化工类高年级学生选修课的要求,我们在多年教学实践的基础上,编写了这本实验教材。

综合化学实验课是在学生已有的基础化学实验基础上,单独开设的综合性、设计性实验课,力求提高学生的综合素质。本书内容综合了化学各学科的重要实验方法和技术,所编实验内容尽可能反映各学科的前沿领域和现代科学技术的发展,实验形式以综合性、设计性和研究性实验为主,这样有利于培养学生的创新意识和应用各种实验技术的能力,提高学生分析问题、解决问题的和独立工作的能力。本书分三部分内容,一是实验操作基本技术,是先行实验课中未涉及的而又是化学各学科必须掌握的基本实验技术;二是综合实验,是综合应用多种实验技术和方法来研究化合物制备、分离以及结构测试并且引入了微型实验内容;三是设计实验,由学生独立完成查阅资料,拟定实验方案,独立开展样品制备和性质检测,使学生了解进行化学研究的一般程序,培养和提高学生思维能力以及独立开展研究工作的能力。本书实验内容共安排综合实验 24 个,微型实验 6 个,设计实验 8 个。

本书的特色:

(1) 精选适应教学需要的内容,加强综合性、设计性实验内容,体现综合设计性实验的特色,注重学生创新意识和创新能力的培养。

(2) 在实验内容中,注重反映学科的前沿领域和现代科学技术的发展,使学生了解和学习学科的新知识和先进的研究方法以及现代实验技术。

(3) 在常量实验基础上,引入半微量、微型实验,在实验中充分体现绿色化学的内容,培养学生的绿色意识。

(4) 结合科研实践,增加应用性实验,引入药物、香料、食品添加剂、植物生长剂等的制备、提纯和分析。培养学生分析问题、解决问题的和独立工作能力。

本书可作为工科院校高年级学生、研究生的实验教材。书中编写了较多的实验内容,以供各校根据具体情况选用。

本书由朱红、朱英主编,吕小丽和赵炜为副主编。在编写过程中,参阅了国内外有关教材和研究成果,并引用了相关内容。本书的出版得到世界银行贷款“高等教育发展项目”和中国矿业大学“新世纪教材建设工程”资助,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,错误和疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

2001 年 12 月

目 录

第一部分 实验操作基本技术

1 熔点的测定及温度计的校正	1
2 蒸馏和沸点的测定	7
3 加热与冷却	10
4 搅拌	14
5 干燥及干燥剂	17
6 分馏	20
7 减压蒸馏	23
8 水蒸气蒸馏	28
9 萃取和洗涤	31
10 重结晶和过滤	33
11 升华	37
12 液体有机化合物折光率的测定	39
13 色谱法	42
14 红外光谱法鉴定有机化合物结构	49
15 微型实验装置	56

第二部分 综合实验

实验一 煤中腐植酸的提取	61
实验二 绿色植物色素的提取及色谱分离	65
实验三 从茶叶中提取咖啡因	67
实验四 肉桂酸的制备	71
实验五 营养强化剂 DL-苏氨酸的制备	73
实验六 水热法制备纳米氧化铁材料	75
实验七 超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ 的制备及检测	77
实验八 固体超强碱的制备及其性质测定	82
实验九 大环配合物 $[\text{Ni}(\text{14})_4, 11\text{-二烯-N}_4]\text{I}_2$ 的合成和特性	86
实验十 $[\text{CoSalen}]$ 配合物的制备和载氧作用	89
实验十一 循环伏安法测定配合物的稳定性	93
实验十二 铝的阳极氧化和着色	96
实验十三 塑料电镀	99
实验十四 相转移催化反应——7,7-二氯二环[4.1.0]庚烷的制备	103
实验十五 常压催化氢化	106

实验十六	2-甲基-1,3-环己二酮的高压合成	111
实验十七	催化剂活性和选择性的测定	112
实验十八	氨基邻苯二酰肼(鲁米诺)的合成及化学发光	115
实验十九	卤代烃的消去反应动力学研究(微型实验)	118
实验二十	化学反应速率和活化能的测定	121
实验二十一	三苯甲基正离子、负离子和自由基获取及其性质	126
实验二十二	BZ 振荡反应	129
实验二十三	外消旋- α -苯乙胺的拆分	133
实验二十四	库仑法测定有机化合物中微量水	135

第三部分 设计实验

实验一	植物生长调节剂 2,4-D 的合成	138
实验二	二茂铁衍生物的合成、分离和鉴定	139
实验三	希夫碱及其铜配合物合成	142
实验四	以甲苯为原料的三步合成	143
实验五	分子筛的制备及其物性的测定	144
实验六	三元体系有机混合物的分离与鉴定	147
实验七	配合物的磁性及光谱化学序列的研究	150
实验八	金属羰基化合物的取代反应动力学和机理	154

附录

附录 1	常用数据简表	157
附录 2	常用试剂的配制及纯化	163
附录 3	常用压缩气体钢瓶的使用及注意事项	166

参考文献	167
------------	-----

第一部分 实验操作基本技术

1 熔点的测定及温度计的校正

1.1 熔点的测定

熔点是固体有机化合物固、液两态在大气压力下达成平衡的温度,纯净的固体有机化合物一般都有固定的熔点。固、液两态之间的变化是非常敏锐的,自初熔至全熔(称为熔程)温度不超过 $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$ 。

加热纯有机化合物,当温度接近其熔点范围时,升温速度随时间变化约为恒定值,此时用加热时间对温度作图(如图 1-1-1)。

温度不到熔点时化合物以固相存在,加热使温度上升,达到熔点,开始有少量液体出现,而后固—液相平衡,继续加热,温度不再变化,此时加热所提供的热量使固相不断转变为液相,两相间仍为平衡,最后的固体熔化后,继续加热则温度呈线性上升。因此,在接近熔点时,加热速度一定要慢,每分钟温度升高不能超过 2°C ,只有这样,才能使整个熔化过程尽可能接近于两相平衡条件,测得的熔点也越精确。

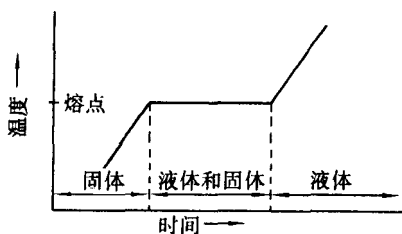


图 1-1-1 相随时间和温度的变化

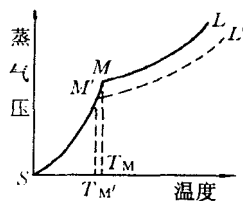


图 1-1-2 物质蒸气压随温度变化曲线

可溶性杂质对于固体有机化合物熔点的影响是使其熔点降低,扩大其熔点间隔。物质的蒸气压随温度的升高而增大,如图 1-1-2 所示。图中曲线 SM 表示固态的蒸气压随温度的变化, ML 表示液态时蒸气压与温度的关系,与 M 点相应的温度为 T_M ,这时固—液—气三态共存,且达到平衡(即所谓三相点)。温度 T_M 定义为该物质熔点。温度大于 T_M ,固态全部转变为液态;反之,温度小于 T_M ,则液态转变为固态。微量杂质存在时,根据拉乌尔(Raoult)定律可知,在一定压力和温度下,增加溶质的物质的量导致溶剂蒸气分压降低,这时的蒸气压—温度曲线是图 1-1-2 中 $SM'L'$, M' 是三相点,相应温度是 $T_{M'}$,它低于 T_M 。这就是有杂质存在的有机物熔点降低的原因。

少数有机化合物,在加热尚未达到其熔点前,即局部分解,分解物的作用与可溶性的杂质相似,因此这一类的化合物没有恒定的熔点。分解的迟早快慢与加热的速度有关,所以加

热的情况决定此类化合物分解点的高低,往往是加热快,测得的分解点较高,加热慢时,则分解点低。

(1) 混合熔点法

在有机化合物的分析和研究工作中,鉴定任何一种新制备的化合物是否为一已知化合物,常用的鉴定方法是用混合熔点法。假设化合物甲根据反应及测定推断可能为已知化合物乙,测定甲的熔点与乙相同或相差甚微,此时可将甲与纯净乙混合后再测熔点,若甲乙并非同一化合物,则乙的作用就相当于杂质,其结果是所测的混合熔点必低于甲或乙各自的熔点,且熔程扩大;反之,如混合熔点并无降低现象,除少数例外情况,可以肯定化合物甲与乙是同一物质。有时也可能观察到熔点升高的现象,这是由于甲与乙互相作用形成一熔点较高的新化合物。此种情况遇到的机会较少,但其结果也表示甲与乙并非同一化合物。

肉桂酸及尿素,尽管它们各自的熔点均为 133°C ,但把它们等量混合,再测其熔点时,则比 133°C 低很多,而且熔点距大。这种现象叫做混合熔点下降,这种试验叫做混合熔点试验,是用来检验两种熔点相同或相近的有机物是否为同一种物质的最简便的物理方法。

(2) 毛细管法

通常晶体物质加热到一定温度时,即可从固态转变为液态,此时的温度就是该化合物的熔点。由于大多数的有机化合物的熔点都在 400°C 以下,较易测定,在有机化学实验及研究工作中,多采用操作简便的毛细管法测定熔点,所得的结果虽然常略高于真实的熔点,但作为一般纯度的鉴定已经可以了。

1.2 实验步骤

(1) 测定熔点的毛细管

通常用直径 $1\sim 1.5\text{ mm}$ 、长约 $60\sim 70\text{ mm}$ 、一端封闭的毛细管作为熔点管。

(2) 样品的填装

取 $0.1\sim 0.2\text{ g}$ 样品,置于干净的表面皿或玻璃片上,用玻璃棒或清洁的小刀研成细粉末,聚成小堆。将毛细管开口一端倒插入粉末堆中,样品便被挤入管中,再把开口一端向上,轻轻在桌面上敲击,使粉末落入管底。也可将装有样品的毛细管,反复通过一根长 40 cm 、直立于玻璃板上的玻璃管,均匀地下落,重复操作,直至样品高约 $2\sim 3\text{ mm}$ 为止。操作要迅速,以免样品受潮。样品中如有空隙,不易传热。

样品:分析纯尿素、分析纯肉桂酸、肉桂酸和尿素等量混合物。

样品一定要研得很细,装样要结实。

(3) 仪器装置

毛细管法测定熔点的装置甚多,本实验采用如下两种最常用的装置:

第一种装置如图 1-1-3(a) 所示,首先取一个 100 mL 的烧杯,置于放有铁丝网的铁环上,在烧杯中放入一支玻璃搅拌棒(最好在玻璃棒底端烧成一个环,便于上下搅拌),放入约 60 mL 浓硫酸作为热浴液体^[1]。其次,将毛细管中下部用浓硫酸润湿后,将其紧附在温度计旁。样品部分应靠在温度计水银球的中部,并用橡皮圈将毛细管紧固在温度计上[如图 1-1-3(b)]。最后,在温度计上端套一软木塞,并用铁夹挂住,将其垂直固定在离烧杯底约 1 cm 的中心处。

第二种装置如图 1-1-4 所示,将 Thiele 管(又叫 b 形管,也叫熔点测定管)夹在铁座架

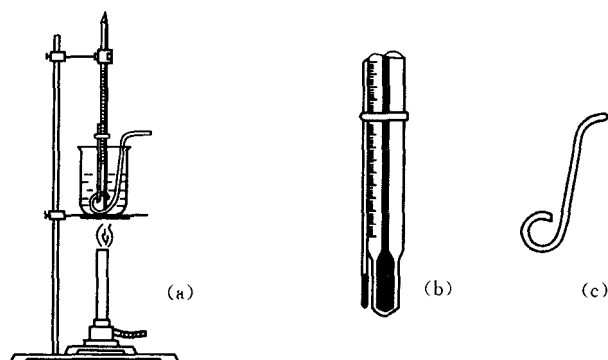


图 1-1-3 毛细管法测定熔点

(a) 毛细管法测熔点装置；(b) 毛细管附在温度计上的位置；(c) 玻璃搅拌棒

上,装入浓硫酸于熔点测定管中至侧管同高度,熔点测定管口配一缺口单孔软木塞,温度计插入孔中,刻度应向软木塞缺口。毛细管如同前述附着在温度计旁。温度计插入熔点测定管中的深度以水银球恰在熔点测定管的两侧管的中部为准。加热时,火焰需与熔点测定管的倾斜部分接触。这种装置测定熔点的好处是,管内液体因温度差而发生对流作用,省去人工搅拌的麻烦。但常因温度计的位置和加热部位的变化而影响测定的准确度。测定熔点的另一种装置如图 1-1-5 所示。

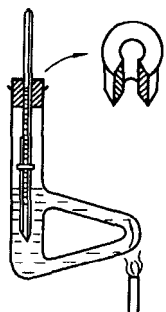


图 1-1-4 熔点测定管装置图

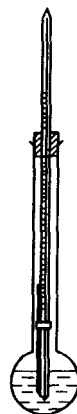


图 1-1-5 特制圆底烧瓶测定熔点装置图

(4) 熔点的测定

上述准备工作完成后,在充足光线下即可进行下述熔点测定的操作。用小火缓慢加热(用第一种装置时还需小心地进行搅拌),以每分钟上升 $3\sim 4^{\circ}\text{C}$ 的速度升高温度至与所预料的熔点尚差 15°C 左右时,减弱加热火焰,使温度上升速度每分钟约 1°C 为宜,此时应特别注意温度的上升和毛细管中样品的情况。当毛细管中样品开始塌落和有湿润现象,出现小滴液体时,表示样品开始熔化,是始熔,记下温度,继续微热至样品微量的固体消失成为透明液体时,是全熔,记下温度,此时即为样品的熔点^[2]。

实验完,把温度计放好,让其自然冷却至接近室温才能用水冲洗,否则,容易发生水银柱

断裂。

测定未知物的熔点时应先将样品填装好三根毛细管,然后迅速地测得其中一根未知物的熔点的近似值,待热熔的温度下降约 30°C 后,再用第二和第三根样品管仔细地测定。

进行混合熔点的测定至少测定三种比例(1:9,1:1,9:1)。

注释

[1] 用浓硫酸作热熔时,应特别小心,不仅要防止灼伤皮肤,还要注意勿使样品或其他有机物触及硫酸,所以,装填样品时,沾在管外的样品须擦去。否则硫酸会变成棕黑色,妨碍观察。如已变黑,可加少许硝酸钠(或硝酸钾)晶体,加热后便可褪色。

[2] 这样测出的熔点可能因温度计的误差而不准确。所以,除了要校正温度计刻度之外,还要将温度计外露段所引起的误差进行读数校正,才能够得到正确的熔点。

读数的校正,可按下式求出水银线的校正值:

$$\Delta t = K n (t_1 - t_2)$$

式中 Δt ——外露段水银线的校正值;

t_1 ——由温度计测得的熔点, $^{\circ}\text{C}$;

t_2 ——热浴上的气温, $^{\circ}\text{C}$ (用另一支辅助温度计测定,将这支温度计的水银球紧贴于露出液面的一段水银线的中央);

n ——温度计的水银线外露段的度数;

K ——水银和玻璃膨胀系数之差。

普通玻璃在不同温度下的 K 值:

$$t_1 = 0 \sim 150^{\circ}\text{C} \text{ 时} \quad K = 0.000158$$

$$t_2 = 200^{\circ}\text{C} \text{ 时} \quad K = 0.000159$$

$$t_3 = 250^{\circ}\text{C} \text{ 时} \quad K = 0.000161$$

$$t_4 = 300^{\circ}\text{C} \text{ 时} \quad K = 0.000164$$

例:浴液面在温度计的 30°C 处测定的熔点为 190°C (t_1),则外露段为 $190^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C} = 160^{\circ}\text{C}$,这样辅助温度计水银球应放在 $160^{\circ}\text{C} \times \frac{1}{2} + 30^{\circ}\text{C} = 110^{\circ}\text{C}$ 处,测得 $t_2 = 65^{\circ}\text{C}$,熔点为 190°C ,则 $K = 0.000159$,按照上式则可求出:

$$\begin{aligned} \Delta t &= 0.000159 \times 160 \times (190 - 65) \\ &= 3.18 \approx 3.2 \end{aligned}$$

所以,校正后的熔点应为 $190 + 3.2 = 193.2^{\circ}\text{C}$

1.3 温度计的校正

普通温度计的刻度是在温度计的水银线全部均匀受热的情况下刻出来的,但我们在测定温度时常仅将温度计的一部分插入热液中,有一段水银线露在液面外,这样测定的温度当然会比温度计全部浸入液体中所得的结果稍为偏低。因此,要准确测定温度的话,就必须对外露的水银线造成的误差进行校正,这就是所谓温度计的读数校正,其校正方法详见本实验的注[2]。此外,普通温度计常因毛细管的不均匀或刻度不准确,加上使用过程中,反复地受热和冷却,亦会导致温度计零点的变动而影响测定的结果,因此也要进行校正,这种校正称为温度计刻度校正。在生产和科学实验中,如要得到准确的温度数据时,所用的温度计就必须进行上述两种校正。

关于温度计刻度校正的方法有两种:

第一,比较法。选用一支标准温度计与要进行校正的温度计比较。这种方法比较简便。

第二,定点法。选用若干纯有机物,测定其熔点作为校正的标准,若用本法校正的温度计,则不必再作外露水银线校正(即读数校正)。

(1) 用标准温度计校正普通温度计刻度

把要校正的温度计和标准温度计并排放入石蜡油或浓硫酸的浴液中(见热浴),两支温度计的水银球要处于同一水平位置,加热浴液,并用玻璃棒不断搅拌,使浴液温度均匀,控制温度上升速度约为 $1\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (不宜过快)。每隔 5°C 便迅速而准确地记下两支温度计的读数,并计算出 Δt :

$$\Delta t = \text{被校正温度计的温度 } t_2 - \text{标准温度计的温度 } t_1$$

并列表,见表 1-1-1。

表 1-1-1

被校正温度计的温度 $t_2/^{\circ}\text{C}$	50	55	60	65	70
标准温度计的温度 $t_1/^{\circ}\text{C}$	50.6	55.5	60.3	64.7	69.8
$\Delta t/^{\circ}\text{C}$	-0.6	-0.5	-0.3	+0.3	+0.2

然后,用校正的温度计温度 t_2 对 Δt 作图,如图 1-1-6 所示。从图中便可得出被校正的温度计的正确温度差值。例如,假设温度计测得的温度读数 t_2 为 81°C 时,从图中便可求出校正后的正确读数 t_1 为:

$$\Delta t = +0.8^{\circ}\text{C}$$

$$t_1 = t_2 - \Delta t = 81^{\circ}\text{C} - 0.8^{\circ}\text{C}$$

$$= 80.2^{\circ}\text{C}$$

即当从被校正的温度计上读数为 81°C 时,实际温度应为 80.2°C 。

(2) 用纯有机化合物的熔点作温度计刻度校正

选择数种已知准确熔点的标准样品(见表 1-1-2),测定它的熔点,以观察到的熔点 t_2 作纵坐标,以熔点 t_2 与准确熔点 t_1 之差 Δt 作横坐标作图,如图 1-1-7 所示。如同前法一样,从

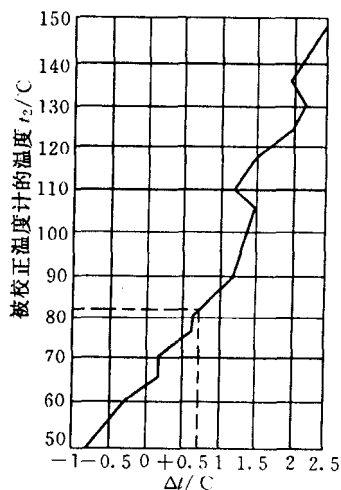


图 1-1-6 温度计刻度校正示意图

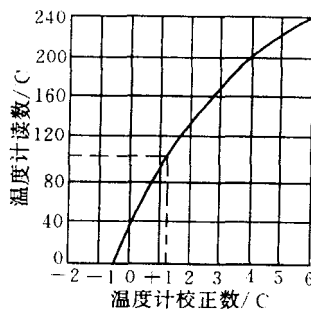


图 1-1-7 定点法温度计刻度校正示意图

图中求得校正后的正确温度误差值,如测得的温度为 100°C ,则校正后的温度应为 101.3°C 。

表 1-1-2 一些有机化合物的熔点

样品名称	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	样品名称	熔点/ $^{\circ}\text{C}$
水—冰	0	水杨酸	159
对二氯苯	53.1	D-甘露醇	168
对二硝基苯	174	对苯二酚	173~174
邻苯二酚	105	马尿酸	188~189
苯甲酸	122.4	对羟基苯甲酸	214.5~215.5
		萘	216.2~216.4

1.4 思考题

(1) 加热的快慢为什么会影响熔点?在什么情况下加热可以快一些?而在什么情况下加热则要慢一些?如果搅拌不均匀时会产生什么不良结果?

(2) 是否可以使用第一次测熔点时已经熔化了了的有机化合物再作第二次测定呢?为什么?

2 蒸馏和沸点的测定

当液态物质受热时,蒸气压增大,待蒸气压大到和大气压或所给压力相等时,液体沸腾,即达到沸点。每种纯液态有机化合物在一定压力下具有固定的沸点。利用蒸馏可将沸点相差较大(如相差 10°C)的液态混合物分开。所谓蒸馏就是将液态物质加热到沸腾变为蒸气,又将蒸气冷凝为液体这两个过程的联合操作。如将沸点差别较大的液体蒸馏时,沸点较低者先蒸出,沸点较高的随后蒸出,不挥发的留在蒸馏器内,这样,可达到分离和提纯的目的,故蒸馏为分离和提纯液态有机化合物常用的方法之一,是重要的基本操作,必须熟练掌握。但在蒸馏沸点比较接近的混合物时,各种物质的蒸气将同时蒸出,只不过低沸点的多一些,故难以达到分离和提纯的目的,只好借助于分馏。纯液态有机化合物在蒸馏过程中沸点范围很小($0.5\sim 1^{\circ}\text{C}$),所以,蒸馏可以用来测定沸点,用蒸馏法测定沸点的方法叫常量法,此法用量较大,要 10 mL 以上,若样品不多时,可采用半微量法。

为了消除在蒸馏过程中的过热现象和保证沸腾的平稳状态,常加入素烧瓷片或沸石,或一端封口的毛细管,因为它们都能防止加热时的暴沸现象,故把它们叫做止暴剂,或叫做助沸剂。

在加热蒸馏前就应加入止暴剂。当加热后发觉未加止暴剂或原有止暴剂失效时,千万不能匆忙地投入止暴剂。因为当液体在沸腾时投入止暴剂,将会引起猛烈的暴沸,液体易冲出瓶口,若是易燃的液体,将会引起火灾,所以,应使沸腾的液体冷却至沸点以下后才能加入止暴剂,切记。如蒸馏中途停止,后来需要继续蒸馏,也必须在加热前补添新的止暴剂才安全。

2.1 蒸馏

(1) 蒸馏装置和安装

实验室的蒸馏装置主要包括下列三个部分:

① 蒸馏烧瓶——为容器,液体在瓶内受热汽化,蒸气经支管进入冷凝管。支管与冷凝管靠单孔塞子相连,支管伸出塞子外约 $2\sim 3\text{ cm}$ 。

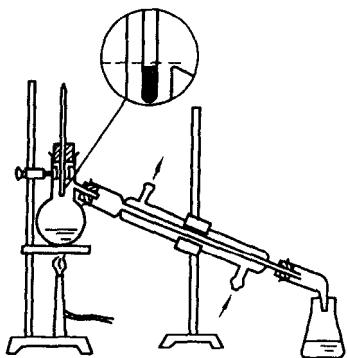


图 1-2-1 蒸馏装置

② 冷凝管——蒸气在冷凝管中冷凝成液体。液体的沸点高于 130°C 时用空气冷凝管。低于 130°C 时用水冷凝管。冷凝管下端侧管为进水口,用橡皮管接自来水龙头,上端的出水口套上橡皮管导入水槽中,上端的出水口应向上,才可保证套管内充满水,冷凝管的种类很多,常用的为直形冷凝管,用冷水冷却。

③ 接收器——常用接液管和锥形烧瓶,两者之间不可用塞子塞住,应与外界大气相通。

蒸馏装置如图 1-2-1 所示。

取一个干燥的 60 mL 的蒸馏烧瓶,瓶口配一个

塞子,钻一个孔,插一支 150℃ 的温度计,把这个配有温度计的塞子塞入瓶口,调整温度计的位置,务必使在蒸馏时水银球完全被蒸气所包围,才能正确地测得蒸气的温度,通常是使水银球的上缘恰好与蒸馏瓶支管接口的下缘位于同一水平线上,见图 1-2-2。

再选一个适合于冷凝管口的塞子,钻一孔,孔径的大小能紧密地套进蒸馏烧瓶的支管为宜。然后,把此塞子轻轻地套入蒸馏烧瓶的支管上,用铁夹夹住瓶颈并固定在铁座架上,一般是夹在支管以上的瓶颈。

选一个适合于接液管口的塞子钻孔,孔道恰好套进冷凝管下端,在另一个铁座架上,用一个铁夹夹住冷凝管的重心部位(约中上部),调整固定器的位置(即使铁夹的位置上下移动),使冷凝管和蒸馏烧瓶的支管尽可能在同一直线上。然后松开冷凝管上的铁夹,使冷凝管在此直线上移动与蒸馏烧瓶相连,蒸馏烧瓶的支管伸入冷凝管上端的木塞外约 2~3 cm。再装上接液管和容器(如锥形烧瓶)。

各个塞子孔道尽量做到紧密套进有关的部件。各处铁夹不要夹得太紧或太松,以免损坏仪器。

整套装置要做到准确端正,不论从侧面或背面看上去,各个仪器的中心线都要在一直线上。

(2) 蒸馏操作

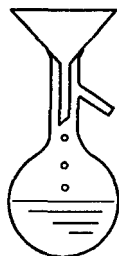


图 1-2-3 向蒸馏烧瓶中加入液体的操作

① 加料——把长颈漏斗放在蒸馏烧瓶口,经漏斗加入待蒸馏的液体(本实验用 30 mL 苯)(见图 1-2-3),或者沿着面对支管的瓶颈壁小心地加入。否则,液体容易从支管流出。加入数粒止暴剂。在蒸馏烧瓶塞上带有温度计的塞子,再仔细检查一遍装置是否正确?各仪器之间的连接是否紧密?有没有漏气?^[1]

② 加热——加热前,先向冷凝管缓缓通入冷水,把上口流出的水引入水槽中。然后加热^[2],最初宜用小火,以免蒸馏烧瓶因局部受热而破裂。慢慢增大大火力使之沸腾进行蒸馏,调节火焰或调整加热电炉的电压,使蒸馏速度以每秒钟自接液管滴下 1~2 滴馏液为好,在蒸馏过程中,应使温度计水银球常有被冷凝的液滴,此时温度计的读数就是馏出液的沸点。收集所需温度范围的馏液。

如果维持原来加热温度,不再有馏液蒸出,温度突然下降时,就应该停止蒸馏,即使杂质很少,也不能蒸干。否则,容易发生意外事故。

蒸馏完毕,先停火,后停止冷凝水。拆卸仪器的过程和装配时相反,即按次序取下接受器、接液管、冷凝管和蒸馏烧瓶。

2.2 微量法测定沸点

取一支直径 3~4 mm、长 7~8 cm 的毛细管,用小火封闭其一端,作为沸点管的外管,放入欲测定沸点的样品 4~5 滴,在此管中放一根长 8~9 cm、直径约 1 mm 的上端封闭的毛细管,即其开口处浸入样品中。把微型沸点管贴于温度计水银球旁,并浸入溶液中,与测定熔点

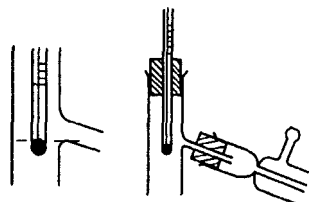


图 1-2-2 蒸馏装置中温度计的位置

的装置相似,加热。由于气体膨胀,内管中有断断续续的小气泡冒出,到达样品的沸点时,将出现一连串的小气泡,此时应停止加热,使热浴温度自行下降,气泡逸出的速度即渐渐减慢,仔细观察,最后一个气泡出现而刚欲缩回至内管的瞬间,为表示毛细管内液体的蒸气压和大气压平衡时的温度,亦就是此液体的沸点。

样品:纯苯。

注释

[1] 装配蒸馏装置时尽量做到紧密不漏气。如果确实漏气,可用熟石膏粉封口,方法是:取少量煅烧过的熟石膏粉,加入少量水混合均匀(像浆糊状,不能太稀也不能太浓),在漏气处薄薄地涂上一层。

[2] 当蒸馏易挥发和易燃的物质(如乙醚)时,不能用明火(如酒精灯,煤气灯)加热。否则,容易引起火灾事故,故要用热浴。一般热水浴就可以了。

2.3 思考题

(1) 在进行蒸馏操作时从安全和效果两方面来考虑应注意什么问题?

(2) 在装置中,若把温度计水银球插至液面上或者插在蒸馏烧瓶支管口上是否正确?这样会发生什么问题?

(3) 将要蒸馏的液体放入蒸馏烧瓶内时,为什么要使用漏斗?如果直接把液体倒入蒸馏烧瓶内,结果会怎样?

(4) 蒸馏时,放入止暴剂为什么能防止暴沸?如果加热后才发觉未加入止暴剂时,应该怎样处理才安全?

(5) 当加热已有馏液出来时,才发现冷凝管未通冷凝水,请问能否马上通水吗?如果不行应怎样办?

(6) 向冷凝管通水是否由下而上,反过来效果怎样?当要把橡皮管接上冷凝管侧管时,怎样才能防止折断其侧管?

(7) 如果加热过猛,测定出来的沸点会不会偏高?为什么?

3 加热与冷却

当有机化合物发生反应时,一般说来,升高反应温度可使反应速度加快。因此,对于在室温下难以进行的、速度慢的反应,常常需要用加热的方法来加快反应速度。此外,有机化学实验中的许多操作,如重结晶、溶样、蒸馏等都需要加热。

然而有些有机物发生反应时,却会产生大量的热,使反应难以控制,易挥发组分大量逸散,使某些物质分解或发生副反应,为了把反应温度控制在最合适的范围内,就需要冷却。再者,有些反应的中间体在室温下是不稳定的,反应必须在低温下进行,需要在反应过程中采取冷却措施。此外,有机化学实验中还有不少的冷却操作,如重结晶冷却饱和溶液以析出晶体,冷却蒸馏出的低沸点液体等都需要冷却。

3.1 加热

加热方式分两种:一种是热源与受热物体间直接进行热交换;另一种是热源与受热物体间通过传热介质进行热交换。前者称为直接加热,后者称为间接加热。在有机化学实验中常采用间接加热的方式,传热介质常选用易导热的液体。

在有机化学实验中,常将热源分成“明火”与“非明火”两种。明火指的是能直接见到火焰及发光物体的热源;非明火指的是不能直接见到发光发热体的热源。实际应用时,为安全起见,常采用非明火的热源。

(1) 直接加热

① 石棉网上加热

因为玻璃制成的仪器,即使是烧杯、烧瓶等耐热的器皿,在受热不均或温度剧烈变化时,极易破损。所以在实验操作时,所谓直接加热,至少也应在火焰与器皿间隔上一层石棉网,一般不能让火焰与器皿直接接触加热。

煤气灯是实验室中最常用的加热工具之一,最高温度通常可达 1000°C 。多用于加热水溶液和高沸点溶液。当利用煤气灯加热烧瓶等器具时,必须垫有石棉网。使用时,煤气灯的火焰可随着调节空气量的增减而不同。通入适量空气时的火焰是由三部分组成的:内焰——呈绿色圆锥状(甲);中焰——呈深蓝色(乙);外焰——呈淡蓝色(丙);淡蓝色及深蓝色部位为高温区,如图 1-3-1 所示。实验室中,酒精灯和酒精喷灯也是较常用的加热工具,酒精灯的温度通常可达 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$,而酒精喷灯,最高温度通常可达 1000°C 。



图 1-3-1 火焰示意图

通过石棉网加热,器皿受热仍不均匀,因而在回流易燃的低沸点物质以及在减压蒸馏时,仍不宜采用。

② 电加热器加热

电炉——普通的电炉,炉丝是裸露在外的,为使器皿受热均匀,不应让灼热的炉丝直接与器皿接触,而应在炉丝上方盖上一层大小合适的石棉网。

电加热套——目前,有机实验室中常采用各种型号的电加热套,见图 1-3-2。

电加热套的外壳是由金属制成的,内层为碗状,由绝缘的玻璃、石棉等纤维紧密缠绕住的炉丝,顺次排列围绕,内外层间填充有绝缘隔热的石棉絮。

加热套口大小不同,功率不同,通常口大时功率大。接通电源后,指示灯亮。为调节温度,可连接调压变压器使用。如果电加热套本身就有控温装置,只需调节旋钮即可控温,不需连接调压变压器。

由于炉丝外被玻璃等纤维缠绕,再加工成碗形,所以用它加热比用普通电炉、封闭式电炉或电热板加热时均匀。然而也正由于此,应注意不要将有机物洒落在碗中,因为熔化了了的固体物或液体物会透过缠绕物,触及炉丝,造成短路使炉丝烧断。

红外灯——在实验室中常用红外灯加热、烘干固体产品。用作干燥样品时,样品旁应有温度计,通过控制灯的高度调节温度,以免样品因温度过高而熔化。

试验室中常用的电加热器除以上几种外,还可用“热得快”来加热热浴中的溶液。

用电加热器加热甚为方便,但应注意安全用电的各项规定,每使用一种新型号的仪器前,都应认真阅读产品说明书,并按其中有关规定内容进行操作。

(2) 间接加热

为了保证加热均匀,通常选用不同介质的热浴间接加热。下面介绍几种热浴,可根据实际需要选用。

① 水浴

当需要的加热温度在 80°C 以下时,可将容器置入水浴中部,勿使容器触及水浴的底部,控制水温在需要的范围内,并保持水面略高于容器内的物质的液面。

水浴加热时,常采用水浴锅(图 1-3-3)盛水。水浴锅锅盖由一套大小不一的盖圈组成。当加热容器置入水浴时,应配有合适的盖圈,盖在锅上,尽量避免水蒸气的逸散。

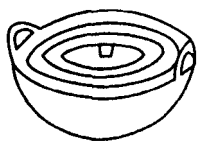


图 1-3-3 水浴锅

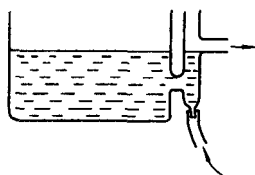


图 1-3-4 附有自动添水装置的水浴

此外,水浴加热时还可用大小合适的烧杯、铝锅等容器盛水,使用这样的水浴,水温应控制在 100°C 以下,不宜烧开。

若需长时间加热,水浴中的水总难免汽化后逸散,为此可采用附有自动添水装置的水浴,见图 1-3-4。

② 油浴

加热温度在 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 时,常采用油浴,油浴中的导热介质为除水以外的液体物,并不是通常意义上的“油”,常用的有以下几种。

甘油浴——可以加热到 $140\sim 180^{\circ}\text{C}$,温度过高易分解,产生刺激性的丙烯醛。用这种浴