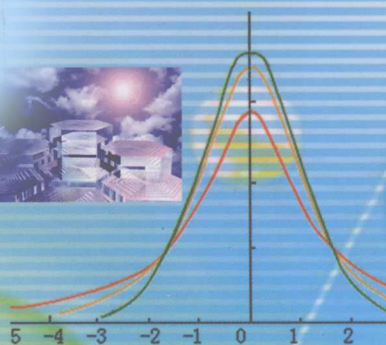


全国高等医药院校规划教材

有机化学实验

(第2版)

王书华 主编



科学出版社

全国高等医药院校规划教材

有机化学实验

(第2版)

主 编 王书华
副主编 谭晓虹 张利民
编 者 (按姓氏笔画排序)
王书华 王治宝 田嘉铭
刘晓河 严春临 张利民
杨 辉 赵永明 梁惠花

科学出版社

北 京

· 版权所有 侵权必究 ·

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303(打假办)

内 容 简 介

本书是按照实验教学的要求,专为有机化学实验教学编写的教材。本书内容主要包括有机化学实验的基础知识、天然有机化合物提取分离技术、有机化合物的合成、物理常数的测定、色谱分析及有机化合物性质试验等。本书将有机化学反应原理、有机化合物合成分离、天然有机化合物的提取、有机化合物物理常数测定以及相关实验方案设计等内容融为一体,具有简明生动、应用性强等特点。

本书不仅可以作为医学、药学各专业学生有机化学实验教学用书,亦可以作为有机化学实验工作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验 / 王书华主编. —2 版. —北京:科学出版社,2011

(全国高等医药院校规划教材)

ISBN 978-7-03-030458-2

I. 有… II. 王… III. 有机化学-化学实验-医学院校-教材 IV. 062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 035918 号

责任编辑:周万颢 / 责任校对:刘小梅

责任印制:刘士平 / 封面设计:范璧合

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 华 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2011 年 3 月第 二 版 印张:6 3/4

2011 年 3 月第三次印刷 字数:152 000

印数:9 001—13 000

定价:15.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

为适应高等院校医药学教育的发展,提高医药学有机化学实验的教学质量,根据高等医学院校“有机化学”教学大纲的要求,结合我们多年实验教学和科研工作的实践,配合《有机化学》理论教材的教学,我们编写了这本《有机化学实验》。

本教材力求从加强学生的基本操作训练,提高学生分析和解决问题的能力,培养学生严谨的科学态度和学风入手,将有机化学实验知识与相应的具体实验融为一体。为避免和纠正学生在实验过程中容易出现的错误和问题,我们采用注释的方式对具体实验的关键内容给予详尽的说明。

本教材包括六部分的内容:第一部分为有机化学实验的一般知识;第二部分为有机化合物物理常数的测定;第三部分为有机化合物的分离提纯技术;第四部分为有机化合物色谱分析;第五部分为有机化合物的合成;第六部分为有机化合物的性质实验;最后为附录。另外,本教材涉及的有机化合物的名称,均采用学名和俗名共用的方式列出,以方便学生的学习和记忆。

实验教材是实验教学的集体总结。本教材参加编写的同志有:王书华,王治宝,田嘉铭,刘晓河,严春临,张利民,杨辉,赵永明,梁惠花,谭晓虹。

由于我们水平有限,虽经集体讨论和多次校阅,错误和不妥之处在所难免,恳切希望读者给予批评指正。

编 者
2010年12月

目 录

前言

第一部分	有机化学实验的一般知识	(1)
第二部分	有机化合物物理常数的测定	(8)
实验一	有机化合物沸点的测定——半微量法	(8)
实验二	有机化合物熔点的测定——毛细管法	(11)
实验三	液体化合物折光率的测定	(14)
实验四	有机化合物旋光度的测定	(18)
第三部分	有机化合物的分离提纯技术	(21)
实验五	苯甲酸的提纯——重结晶法	(21)
实验六	从乙酸水溶液中回收乙酸——萃取	(24)
实验七	从茶叶中提取咖啡因	(27)
实验八	从残液中回收乙醇——常压蒸馏	(30)
实验九	高沸点有机化合物的分离——减压蒸馏法	(33)
实验十	从橙皮中提取柠檬烯——水蒸气蒸馏法	(37)
实验十一	烟碱的提取——水蒸气蒸馏法	(41)
第四部分	有机化合物色谱分析	(43)
实验十二	染料混合物的分离——柱色谱	(43)
实验十三	绿色叶子中色素的分离——薄层色谱	(48)
实验十四	氨基酸的分离及鉴别——纸色谱	(52)
实验十五	测定 APC 药材中的有效成分——高效液相色谱法	(56)
实验十六	大黄中蒽醌苷元的提取、分离和检识(设计性实验)	(58)
第五部分	有机化合物的合成	(60)
实验十七	阿司匹林的合成	(60)
实验十八	安息香的制备	(63)
实验十九	香豆素的合成	(64)
第六部分	有机化合物的性质实验	(66)
实验二十	有机化合物元素定性分析	(66)
实验二十一	有机化合物溶解度试验	(71)
实验二十二	烃、卤代烃、醇和酚的性质	(74)
实验二十三	醛、酮、羧酸和羧酸衍生物的性质	(77)
实验二十四	含氮化合物的性质	(79)
实验二十五	脂类化合物的性质和胆固醇含量测定	(82)
实验二十六	碳水化合物的性质	(85)
实验二十七	氨基酸和蛋白质的性质	(88)
附录		(91)

第一部分 有机化学实验的一般知识

一、有机化学实验课的目的

1. 配合课堂教学,验证和巩固课堂讲授的基本理论和基础知识。
2. 通过实验,掌握有机化学基本操作的原理、方法和技能。
3. 培养正确观察、积极思维、分析和解决问题的能力,以及诚实记录的科学态度和良好的实验工作习惯。

二、有机化学实验规则

1. 实验前应认真预习实验指导,以及相关的教材内容并查阅有关材料,明确实验目的要求,熟悉实验的基本原理、方法和步骤。
2. 实验室是进行实验教学与科学研究的场所,我们应保持室内整洁,不准大声喧哗,不准将饮食餐具带入室内;严禁将火柴杆、毛细管、废纸、废液、碎玻璃、沸石及其他废物丢入水槽内或扔到地上,上述物品要放入指定容器内。
3. 要穿实验服进入实验室,随身携带实验指导、记录本、笔和尺子,认真听从教师的讲解和指导,严格按照实验步骤进行操作,仔细观察实验现象,实事求是地做好实验记录。
4. 爱护仪器,节约药品。仪器使用前按要求清点检查自己的仪器是否完好,并熟悉仪器性能、使用方法和注意事项后方可操作,如果损坏仪器要办理赔偿与补领手续。
5. 实验完毕要整理好仪器、药品,值日生要做好值日,检查水、电、火源及门窗是否关闭,经教师允许后方可离开实验室。

三、有机化学实验室的安全

(一) 安全规则

有机化学实验时,要经常使用易燃、易爆、有毒和具有腐蚀性的药品,需要使用各种热源、电器、玻璃仪器等;如若使用不当,可能发生火灾、爆炸、触电、烧伤、割伤或中毒等事故。因此,实验时要提高警惕,严格遵守实验操作规程,为了预防实验事故,应熟悉实验室安全常识。

1. 如果使用溶剂如乙醚、乙醇、丙酮等时,应远离火源,不能直接加热。易燃溶剂禁止放在敞口容器内,处理大量可燃性液体时或反应进行中生成有毒、有害气体的实验,应在通风橱中进行。
2. 实验中一些有机物(如乙炔、乙醚)与空气形成的混合物,乙醇与浓硝酸混合,金属钠遇水等都会引起爆炸,所以严禁将药品任意混合,并且要保持室内空气流通,严禁明火,实验残渣不准乱丢,应放入指定的容器中。
3. 使用有毒药品必须十分小心,勿使有毒药品直接接触及皮肤,必要时戴上防护器

具,操作后立即洗手,清洗所用器皿,有毒残渣必须妥善处理。

4. 回流或蒸馏液体时,应放入沸石防止暴沸,其装置要与大气相通,否则会因系统内压增大而发生爆炸。减压实验要使用厚壁、硬质玻璃仪器,不然会因系统内外压差过大引发内向爆炸。

5. 使用电器时,应防止人体与电器导电部位接触,不可用湿手或手握湿物接触电源插头,实验完毕关闭电器,并切断电源。

(二) 常见事故的处理

1. 火灾 在烧杯或其他容器中的液体着火时,如系小火,可用玻璃板、石棉板等覆盖即可熄灭;火势较大时,立即关闭室内其他火源,拉断本室总电闸,用细砂、灭火器灭火。电器着火不能用泡沫灭火器或水扑救,因其导电性会发生触电事故,可用二氧化碳或四氯化碳灭火器(用后注意通风以防中毒)。扑灭燃烧的钠或钾时,千万不能用水、四氯化碳灭火器,因它们与钠、钾剧烈反应发生爆炸,而应用细砂覆盖灭火。

2. 割伤 一般轻微割伤及时用消毒镊子取出碎片,用蒸馏水洗净伤口,用 75% 乙醇溶液或碘酒消毒,贴上创可贴或用绷带包扎伤口。如果重度割伤应立即送医院救治。

3. 烫伤或烧伤 轻微的烫伤可涂烫伤油膏。若酸碱等试剂灼伤皮肤,先用大量清水冲洗,酸灼伤用 5% 碳酸氢钠溶液洗涤;碱灼伤可用 1% 醋酸溶液或 5% 硼酸溶液洗涤。溴水造成的损伤,应立即用大量清水冲洗,再用乙醇擦至无溴液为止,然后涂油膏。

4. 眼部伤害 药品溅入眼中应立即以大量清水冲洗,后用 1% 碳酸氢钠溶液、1% 硼酸溶液冲洗,再以清水冲洗,重伤者初步处理后送医院。

5. 触电 立即切断电源,进行人工呼吸,严重者马上送医院急救。

四、常用玻璃仪器洗涤和干燥

有机实验时经常使用各种玻璃仪器,因此洗涤玻璃仪器不仅是实验前必须做的准备工作,也是一项技术工作,且实验仪器的干净程度直接影响实验结果的准确度和精密程度。因此,要学会洗净、干燥仪器的方法,并养成每次实验完毕后立即洗涤仪器的习惯。

(一) 洗涤玻璃仪器的一般步骤

1. 用水刷洗 用毛刷蘸水刷洗,在洗刷试管和烧杯等仪器时用毛刷在管内、杯内上下刷或左右旋转,但要注意不能用秃顶的毛刷,也不能用力过猛,否则会戳破仪器。用水洗涤既可冲去可溶性物质,又可刷去附着在仪器的灰尘和难溶物质,但洗不去油污和有机物。

2. 用去污粉、肥皂或合成洗涤剂刷洗 使用去污粉洗涤时,先把仪器用水润湿,洒入少量去污粉,然后用毛刷擦洗。去污粉是由碳酸钠、白土和细砂等混合而成的。碳酸钠是一种碱性物质,去污力强,而细砂的磨擦作用以及白土的吸附作用则增强了仪器清洗的效果。合成洗涤剂则用以洗涤标准磨口仪器以及比色皿等器皿,它有较强的去污力,还可以避免对仪器造成磨损。

洗净的玻璃仪器倒置时,以水流出后器壁不挂水珠为标准,至此可用少量蒸馏水淋洗三次,洗去自来水带来的杂质,即可使用。

(二) 各种洗液的使用

针对玻璃仪器沾污物的性质,采用不同洗液能有效地洗净仪器。常用的洗液有:铬酸洗液、酸碱洗液、碱性高锰酸钾洗液、有机溶剂等。仪器经洗液浸泡后进行冲洗,但应注意用洗液洗涤不能使用刷子,不能用洗液洗涤含有乙醚的仪器,否则会引发猛烈的爆炸。使用洗液洗涤的玻璃仪器用水冲洗完后,再用蒸馏水冲洗。

(三) 玻璃仪器的干燥

1. 晾干 洗干净且不急用的玻璃仪器,用清水淋洗后在无尘处倒置流去水分,然后置于干燥处自然干燥。蒸馏烧瓶、三角烧瓶和量筒等倒置于仪器架上晾干即可。

2. 加热烘干 洗净的玻璃仪器流去水分,放在烘箱或用玻璃仪器干燥器烘干。带塞子的器皿则拔去塞子,才能放入烘箱烘干,带刻度的量器不可放于烘箱内烘。硬质试管还可在火焰上进行烘干。

3. 使用有机溶剂干燥 体积小的仪器或带刻度的仪器干燥时可采用此法。因有些有机溶剂可以和水互溶,从而达到干燥仪器的目的;最常用的是乙醇或乙醇与丙酮按体积 1:1 混合,如在仪器内加入少量的乙醇,把仪器倾斜转动,仪器壁上的水即与乙醇混合,然后倾出乙醇,留在仪器内的乙醇经挥发致仪器干燥。

五、有机化学实验常用仪器和装配

(一) 常用玻璃仪器

常用玻璃仪器包括:圆底烧瓶、平底烧瓶、蒸馏瓶、克氏蒸馏瓶、布氏漏斗、过滤瓶、熔点测定管、接液管、空气冷凝管、球形冷凝管、直管冷凝管、圆形分液漏斗、锥型分液漏斗、干燥器等。(图 1-1)。

(二) 玻璃管的处理操作及塞子打孔

1. 玻璃管的处理

(1) 玻璃管洁净和切割:玻璃管加工前,首先要洗净。玻璃管内的灰尘用水冲洗就可洗净。如果管内附着油污等污物,可用洗液浸泡然后用水冲洗。洗后玻璃管要干燥。

玻璃管切割时把玻璃管平放在实验桌上,左手按在截口的左旁,右手持三角锉,用锉棱用力锉要截的部分,用锉要一个方向拉,锉出的凹痕应与玻璃管垂直。然后双手持玻璃管凹痕向外,用拇指在凹痕的对面轻轻加压,同时食指向外拉,以折断玻璃管(图 1-2)。

(2) 熔烧玻璃管的截断面:玻璃管的截断面很锋利,容易把手划破,且难插入塞子的孔内,所以必须在氧化焰中熔烧。把截面斜插入氧化焰中,随时缓慢地转动,直到熔烧到圆滑为止(图 1-3)。灼烧后的玻璃管,应放在瓷盘中冷却,不要用手去摸,以免烫伤。

(3) 玻璃管的弯曲:将玻璃管加热至一定温度,即逐渐变软,可按要求弯成一定的角度。方法如下:先用布把玻璃管擦净,再用小火预热一下。然后双手持玻璃管,把要弯曲的地方斜插入氧化焰内(图 1-4)以增大玻璃管的受热面积。缓慢而均匀地转动玻

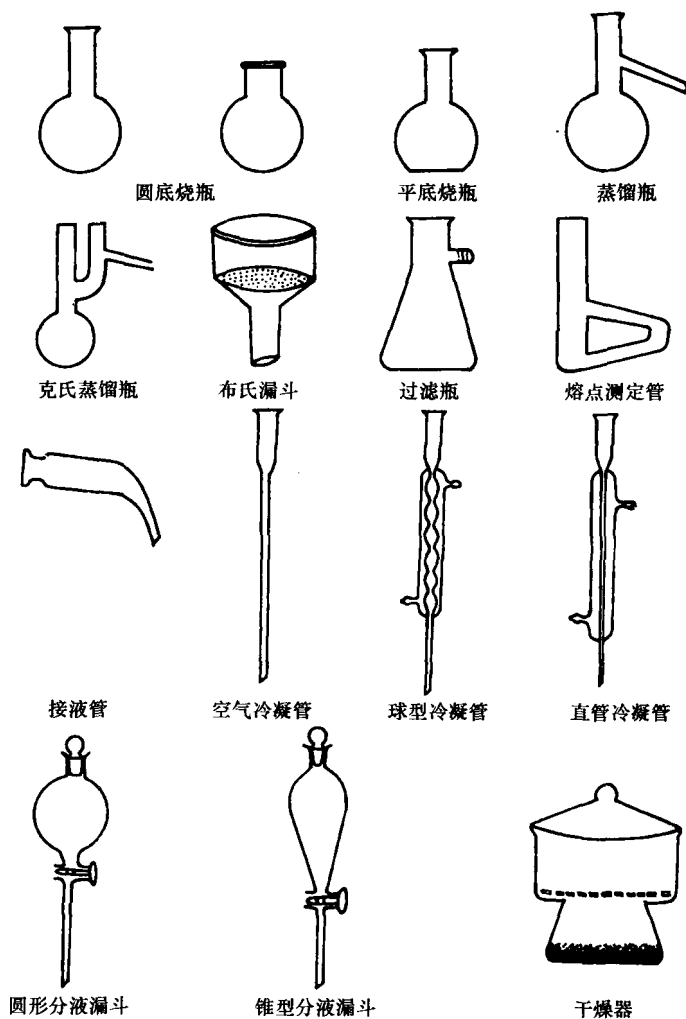


图 1-1 有机化学实验常用玻璃仪器

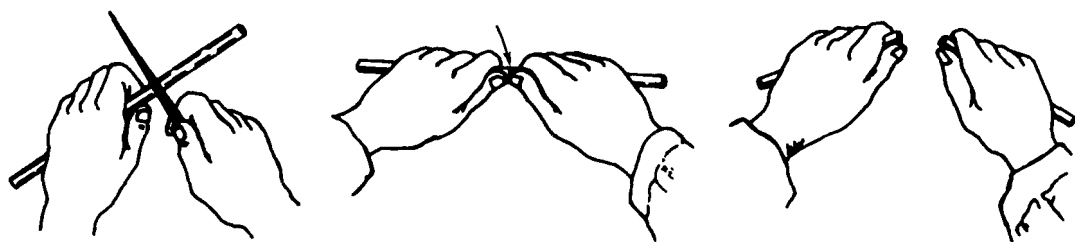


图 1-2 玻璃管的折断

璃管,两手用力要均等,不能让玻璃管在火焰中扭曲。当玻璃管烧成黄色,而且足够软时,即可自火焰中取出。稍等一两秒钟后,准确地把它弯成一定的角度。弯管时不能着急,切忌加热不均匀,用力过猛(图 1-5)。

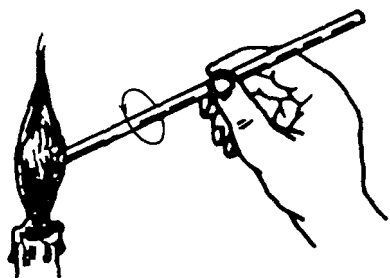


图 1-3 熔烧玻璃管的截断面

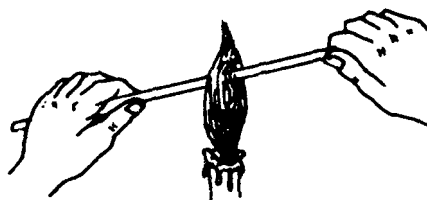


图 1-4 玻璃管的灼烧

120°以上的角度,可以一次弯成。较小的角度,可分几次弯成:先弯成 120°左右,等玻璃管稍冷却后,再加热弯成较小的角度(如 90°),但是玻璃管第二次受热的位置应较第一次受热位置略偏左或偏右一些。当需弯成更小的角度(如 60°或 45°)时,则需要进行第三次加热和弯曲的操作。

玻璃管弯成后,应检查弯成的角度是否准确,整个玻璃管是否在同一平面上。然后把它放在瓷盘中冷却。

(4) 玻璃管抽细拉尖:取玻璃管一段在火焰中转动均匀加热至受热部分发黄变软后,从火焰中取出,拉成需要的细度。拉的时候两手要将玻璃管作同方向旋转,边拉边转动。所拉出的毛细管要和原来的玻璃管在同一直线上,不能歪斜或弯曲(图 1-6),如欲拉成尖嘴,则其受热部分加热时间要比弯管时短,边加热边转动,待软即离火。两手用力轻轻旋转向两边拉开,要拉得直,要掌握得稳。热时慢慢轻拉,稍冷即需快拉,等玻璃管成细长锥状后冷却。冷却后切成适当长度的尖嘴,用小火熔烧至其圆滑。

(5) 微量沸点测定管外管的制作:取直径 4~5mm,长 50~100mm 的洁净玻璃管,一端在火焰上熔烧至圆滑,冷却后另一端在火焰上熔烧并转动熔至圆球直至全部封闭为止。待半微量法测沸点时用。

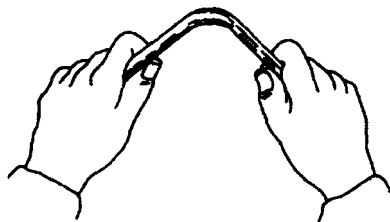


图 1-5 弯玻璃管

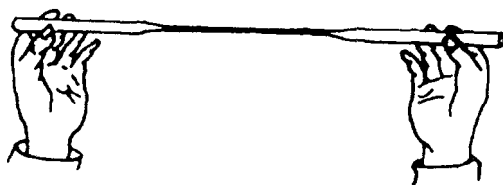


图 1-6 拉玻璃管

2. 塞子选择和钻孔

(1) 塞子的种类及用途:实验室除玻璃塞外,还有常用来连接各种仪器的软木塞和橡皮塞。

1) 软木塞:优点主要是不易被普通的有机溶剂所溶胀。但由于木材本身孔隙较多,不宜用于密闭的实验中,如减压蒸馏等;也不能用来塞装有强酸、强碱的容器。

2) 橡皮塞:可把容器塞得严紧些,也可塞装有强碱的容器,但汽油、苯、丙酮、强酸

会侵蚀它。

选用塞子时大小应恰与容器的口颈适合,塞子进入瓶口或管口的部分,不能少于塞子本身高度的 $1/3$,也不能多于 $2/3$ 。

(2) 塞子钻孔:选用软木塞须四周完整少孔,以免漏气。软木塞钻孔前,须在压滚器内压软和压紧。钻孔时所选钻孔器的口径应略小于所插玻璃管或温度计的直径。钻孔时塞子平放于桌面,先从塞子底面(小头),垂直方向均匀旋转钻入(顺时针方向),避免歪斜(见图 1-7),不要用力过大,当钻至塞子的 $1/2$ 时,取出钻孔器,再钻另一面,钻孔器对准底面塞孔垂直钻入,若稍有不适,可用圆锉修整。

橡皮塞钻孔时,选择钻孔器的口径,应比插入玻璃管或温度计的直径稍大一些,钻孔器可先沾一些水或涂一些凡士林,以减小磨擦,使之较易钻入。钻空时将塞子平放在桌子上,底部向上,塞子下面垫一块木板,以免钻通时损坏桌面。然后将钻孔器垂直地依顺时针方向,向塞内转动压钻,直到钻通为止,再依反时针方向转动取出钻孔器。插入玻璃管或温度计时应在其头部加点水作润滑剂,然后旋转插入。应注意在插入时,注意安全,防止玻璃管折断把手割破。

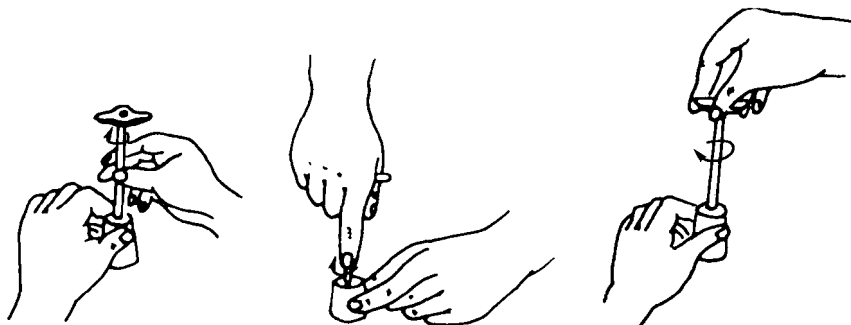


图 1-7 塞子的钻孔

六、实验预习、记录和实验报告

(一) 实验预习

实验前必须作好预习,写出预习笔记。为了减轻学生负担,可以将预习笔记与实验报告相结合,即在预习中写出部分实验内容作为预习笔记,具体要求:

1. 阅读与实验有关的教材,实验指导,明确实验目的要求,了解实验内容和操作步骤,并预计可能出现的现象和问题。
2. 查阅有关资料、手册、记录实验主要试剂、产物的主要物理常数(如熔点、沸点、折光率、旋光度等)。
3. 在预习笔记中写出实验题目、日期、目的要求,简单原理、化学反应、试剂及产物的物理常数,合成实验中的理论产量计算及实验操作要求,并绘出装置图。
4. 根据不同实验内容和要求,合理安排实验的先后顺序,明确每个实验内容的关键问题。精密仪器要明确其仪器原理、构造和操作方法,在有较复杂的仪器装置(如水蒸气蒸馏)实验中要正确安装,安全操作。

5. 预习笔记应力求语言简练,充分运用通用的符号(如 g、ml、 Δ 、 $\uparrow$ 、 $\downarrow$ 等),以及用装置图代替有关的文字叙述。

(二) 实验记录

实验时必须仔细观察,积极思考,实事求是地不间断地做好记录。记录观察到的现象,测得的数据,特别应当记录与预期不同的现象和问题,绝不可求得“好”的实验结果而编造记录,也不能在实验之后凭记忆补写记录。

(三) 实验报告

实验报告是实验的总结,必须认真写出并及时上交。实验报告的格式可以根据实验内容、类型的不同而异,也可以因人的习惯、经验不同而异。一般实验报告应包括以下内容(以烟碱的提取与性质为例):

烟碱的提取及性质

日期: 年 月 日

(一) 目的要求

(二) 原理简述

(三) 实验装置图

(四) 实验记录

1. 操作步骤及蒸出液体积

2. 烟碱的性质

简单操作步骤	现象	反应式	解释

(五) 问题讨论

(王治宝)

第二部分 有机化合物物理常数的测定

实验一 有机化合物沸点的测定——半微量法

一、实验目的

1. 了解测定有机化合物沸点的意义,掌握测定沸点的原理和方法。
2. 了解温度计的校正方法。

二、实验原理

当液体物质受热时,蒸气压增大,待蒸气压增大到和大气压或所给定压力相等时,液体沸腾,此时的温度就是该物质在该大气压下的沸点。每种纯液态有机物在一定压力下具有固定的沸点。

通常我们说的沸点是指在标准大气压下的沸点。即压力在 101.325kPa 下的沸点。但由于地区地势不同以及气候变化的影响,测定沸点时实验室内的气压可能偏高或偏低,所以测得的沸点也会偏高或偏低。因此必须换算成标准大气压下的温度。任意压力下测得的沸点可按下列公式转换为标准大气压 101.325kPa 下的沸点:

$$T_0 = t - (0.2250 + 0.00825/t) \Delta P$$

其中, T_0 为标准大气压下的沸点, t 为测得沸点, ΔP 为测定时大气压力与标准大气压之差(以 kPa 计)。

测定沸点的方法有常量法和半微量法:常量法就是用常压蒸馏的方法测定液体的沸点。此法样品用量较大(10ml 以上,详见实验八)。若样品量较少(甚至几滴)用半微量法测定沸点可以得到满意的结果。半微量法也称毛细管法,本实验用半微量法测乙醇的沸点。

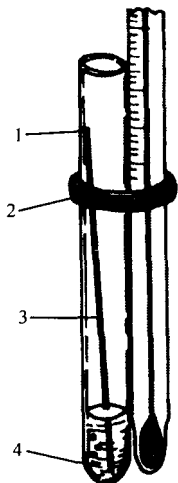


图 2-1 半微量法测沸点装置

1. 闭口端;
2. 橡皮圈;
3. 毛细管;
4. 开口端

三、实验器材

100ml 烧杯, 100~200℃ 温度计, 测沸点小试管(即外管)(长 6~7cm、直径约为 4mm), 酒精灯, 铁架台, 烧瓶夹, 石棉网, 橡皮圈, 毛细管。

乙醇。

四、实验内容

半微量法测沸点, 装置如图 2-1 所示。

将欲测样品乙醇 4~5 滴 置入小试管中(外管), 然后再投入一根直径约 1mm 的一端封闭的毛细管(内管, 开口向

下),然后将外管用橡皮套固定在温度计上,外管的下端与温度计水银球的中部处于同一水平。将温度计连同外管悬在铁架台上,下端放入盛有水的烧杯中,进行加热。加热过程中,毛细管内不断有小气泡放出,当达到一定温度时,大量气泡开始从毛细管末端成串放出。这是由于该温度时,液体的蒸气压已达到外界大气压的数值,因此,这一温度便为试样乙醇的沸点。

在实验中由于热浴较快,使这一温度的确定不够准确。改良的办法是,除去热源,当温度逐渐下降时,观察毛细管末端不再放出气泡而末端口的最后一个气泡刚欲缩回毛细管的瞬间的温度,即为沸点的温度。

半微量法测沸点,影响测定准确性的主要因素有两个:一是大气压的影响,另一是温度计的影响。大气压的影响可按上述公式换算,温度计的影响需对温度计进行校正(温度计校正见注)。

五、思考题

- 1. 测沸点的意义是什么?
- 2. 半微量法测定沸点的优点是什么?

【注】 温度计的校正

温度计常因毛细管的内径不均匀或刻度模糊,使测得的数值不可靠。所以要校正后使用。

校正方法:用一标准温度计作标准,将欲校正温度计与标准温度计并列放入液体石蜡浴中,机械搅拌,使温度每分钟升高 2~3℃,每隔 5℃ 分别记下二个温度计的读数。将观察的实验值及校正值作一对照表(见表 2-1)或绘制校正曲线(见图 2-2)进行校正。如实验时被校正温度计测得的温度为 25℃,从图中或表中可以求得校正后的正确读数为:

$25^{\circ}\text{C}-\text{校正值或标准温度}=25^{\circ}\text{C}-(-0.1^{\circ}\text{C})=25.1^{\circ}\text{C}$

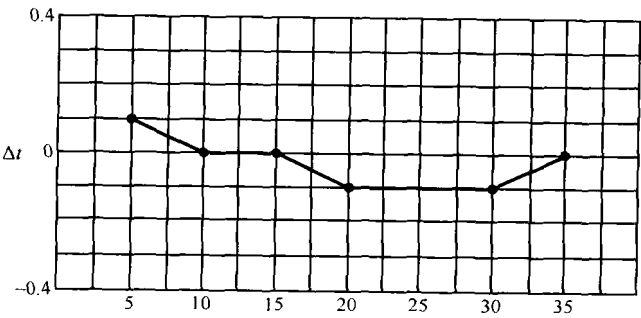


图 2-2 温度计的校正曲线(℃)

表 2-1 温度计的校正值(℃) Δt=校正-标准

校正温度计读数	5	10	15	20	25	30	35...
标准温度计读数	4.9	10	15	20.1	25.1	30.1	35...
校正值(Δt)	+0.1	0	0	-0.1	-0.1	-0.1	0...

倘若缺少标准温度计,也可以通过测定一系列纯化合物的沸点和熔点(熔点测定见实验二)作一对照表或绘出校正曲线进行校正。纯化合物的沸点、熔点可查文献得到。

思考与讨论

1. 设计用测沸点法校正温度计。
2. 温度计为什么要校正后使用?

(田嘉铭)

实验二 有机化合物熔点的测定——毛细管法

一、实验目的

1. 了解测定有机化合物熔点的原理。
2. 学会毛细管法测定有机化合物的熔点。

二、实验原理

固体物质的熔点,是指该物质在一定压力下,固态与液态达到平衡时的温度。对纯物质来讲,在一定压力下,固液二态之间的变化是非常敏锐的:初熔到全熔,温度变化在 $0.5\sim 1.0^{\circ}\text{C}$ 。若混有杂质后,熔点下降,并且熔点范围(称熔程)也延长。因此,利用熔点可鉴定化合物及其纯度。混合物的熔点是否下降,可用来判断熔点相近或相同的两种有机物是否为同一物质^[1]。

熔点是固体有机化合物最重要的物理常数,对有机化合物的研究具有重要的意义。因此,必须准确地测定有机化合物的熔点,在测定熔点的各种方法中,以毛细管法最简便,应用较广泛。显微熔点测定仪较为准确,适应于高熔点物质的测定。本实验是以毛细管法测定两种有机化合物纯品的熔点和它们混合物的熔点。

三、实验器材

提勒熔点测定管,铁架台,烧瓶夹,水银温度计(200°C),酒精灯,毛细管,软木塞,橡皮套,表面皿,长玻璃管(直径 $5\sim 6\text{mm}$,长 $300\sim 400\text{mm}$)。

尿素晶体,苯甲酸,尿素和苯甲酸的混合物,液体石蜡(热浴液体)。

四、实验内容

1. 仪器安装(如图 2-3 装置) 提勒管中加入液体石蜡到弯管与直管相连接处,管口塞一软木塞,塞中打一孔,插入温度计。为使温度计全部刻度可以看见,在木塞的侧面割一切口。温度计水银球在熔点测定管底部和液面的中间。用烧瓶夹将熔点测定管固定在铁架台上。

2. 装样 样品装入毛细管,放入少许研细的待测的干燥样品于表面皿上,堆成一小堆。然后用一根一端封闭的毛细管(内径 1mm ,长 $50\sim 60\text{mm}$)^[2],将开口的一端插入粉末中,使粉末进入毛细管中,再将毛细管开口向上,从一根长约 $300\sim 400\text{mm}$ 的玻璃管中滑落到桌面上或表面皿上,以使粉末在毛细管底部填装紧密,重复以上操作数次,到毛细管内部样品高约 $2\sim 3\text{mm}$ ^[3]。

3. 熔点的测定 将装好样品的毛细管用橡皮套固定在温度计的下部,使样品位于温度计水银球的中部(如图 2-3)。

将装有样品的毛细管同温度计一起小心地插入热浴^[4]中,以小火在图 2-3 所示部位加热。开始时加热速度可稍快,但不要超过每分钟 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$,距熔点 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ 时,将加热速度减慢,使温度保持每分钟上升 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ ^[5]。愈接近熔点,升温速度应愈慢。(掌握升温速度是准确测定熔点的关键)。这一方面是为了保证有充分的时间让热量由管外传

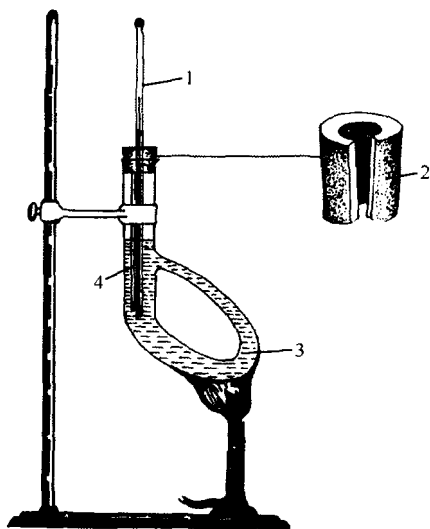


图 2-3 熔点测定装置

1. 温度计; 2. 开口塞子; 3. 提勒管; 4. 毛细管

至管内,以使固体熔化;另一方面因观察者不能同时观察温度计所示度数和样品的变化情况。只有缓慢加热,才能使此项误差减小。记下样品开始塌落并有液相产生时(初熔)和固体完全消失时(全熔)的温度计读数,即为该化合物的熔程。要注意在初熔前样品是否有萎缩或软化、放出气体以及其他分解现象。例如一物质在 120°C 时开始萎缩,在 121°C 时有液滴出现,在 122°C 时全部液化,应记录如下:熔点 $121\sim 122^{\circ}\text{C}$, 120°C 时萎缩。

为准确测定熔点,每个样品可做两次测定,第一次可做粗测,待浴液的温度下降 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$,再装另一毛细管做一次精测。精测时,当接近熔点时,温度上升速度最好控制在每分钟 $0.2\sim 0.3^{\circ}\text{C}$ 。

熔点测定,至少要有两次重复的数据。每一次测定都必须用新的熔点管另装样品,不能将已测过熔点的熔点管冷却,使其中的样品固化后再做第二次测定。因为有时某些物质会产生部分分解,有些会转变成具有不同熔点的其他结晶形式。测定易升华物质的熔点时,应将熔点管的开口端烧熔封闭,以免升华。

【注】

[1] 要确定一未知物与已知结构化合物是否相同,可将两个化合物混合,测定混合物的熔点,若混合物的熔点与已知物熔点相同,可初步断定两物质为同一化合物。

[2] 封毛细管时,要利用酒精灯的外侧火焰,使毛细管与水平面成 30° 角,且边加热边转动,否则易烧弯。毛细管一定要封死。

[3] 毛细管装样的多少直接影响熔点的测定。样品过多,使其熔程变宽,样品过少不易观察。

[4] 为了保证加热均匀,一般常用热浴间接加热。加热温度不超过 100°C 时,最好用水浴加热,加热温度在 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 时,可选择油浴。如甘油可加热到 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$,植物油可加热到 220°C ,液体石蜡可加热到 200°C 。用油浴加热时,要特别小心,防止着火。热浴也常用浓硫酸作溶液,可加热到 $250\sim 270^{\circ}\text{C}$,若加入硫酸钾,加热温度可升高到 350°C 左右,但使用时要特别小心。此外,热浴还有砂浴、空气浴、金属浴等。

[5] 加热速度对温度计影响较大:加热过快,读数偏高;加热过慢,读数偏低。

五、思考题

1. 为什么必须用玻璃壁很薄的毛细管来测定熔点?
2. 测定熔点时,如果样品未经干燥,将发生什么现象?
3. 今有两瓶白色粉末状化合物,一瓶中化合物的熔点为 $148\sim 149^{\circ}\text{C}$,另一瓶中化