

有机化学实验讲义

衡阳医学院有机化学教研室编

一九八八年十月

目 录

实验一	熔点测定.....	朱国清 刘传湘
实验二	常压蒸馏及沸点测定.....	朱国清 刘传湘
实验三	有机化合物的元素定性分析.....	陈寿生
实验四	萃取.....	陈寿生
实验五	减压蒸馏.....	成宏 刘传湘
实验六	水蒸气蒸馏.....	成宏 刘传湘
实验七	旋光度的测定.....	肖新荣
实验八	折射率的测定.....	肖新荣
实验九	纸色谱分析法.....	刘传香 陈集浩
实验十	柱层分析法.....	陈寿生
实验十一	薄层色谱分析法.....	陈寿生
实验十二	模型作业.....	谢富筠
实验十三	几类有机化合物的性质.....	谢富筠
实验十四	碳水化合物的性质.....	谢富筠
实验十五	有机合成.....	谢富筠

实验一 熔点的测定

〔实验目的〕

- 1、掌握有机化合物熔点的测定方法
- 2、初步学会泰利管 (Thiele) 操作方法

〔药品器材〕 待测熔点的未知物试样, 泰利管 (又称b形管) 表面皿, 2尺长的玻璃管, 毛细管数支, 橡皮垫圈, 温度计, 酒精灯, 单孔橡皮塞 (切成楔形) 角匙, 铁架台, 铁夹, 水 (传热介质)

• 熔点的测定 •

赶空气泡

基本原理: 固体物质在大气压力下加热熔化时的温度, 称为熔点, 然而熔点的严格定义, 应为固液两态在大气压下成平衡时的温度, 纯粹的固体有机化合物一般都有固定的熔点, 物质自开始熔化至熔化完毕的温度范围称为熔程 (熔距), 一般熔程不超过 $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$, 当物质含有杂质时, 其熔点比纯粹物质要低, 且熔化时的温度范围 (熔程) 也比较大, 这是因为纯粹物质的蒸气压被降低的缘故, 固体有机物的熔点是极为重要的物理常数, 由于大多数有机物熔点在 400°C 以下, 较易测定, 同时根据熔程长短又可定性看出该化合物的纯度。

测定熔点的方法很多, 较为常用的为泰利 (Thiele) 管法, 本实验介绍的就是这种方法。

操作方法: 一样品的装入

取 $0.1 \sim 0.2\text{g}$ 样品置于干净的表面皿或玻片上, 用玻璃钉

或干净的角匙把它研成粉末，聚成小堆。然后取一端已熔封，直径1~2 mm的毛细管将开口端插入粉末中，使粉末进入管中，将毛细管颠倒（开口向上，轻轻地在桌面上敲击数次，取一根竖立的两尺长的玻璃管，垂直于表面皿上，将熔点管从玻璃管上端自由落下，熔点管开口端向上）重复以上数次，至有2~3 mm样品粉末紧密装于管底为止。试去管外的粉末，同一样品要装好两管。

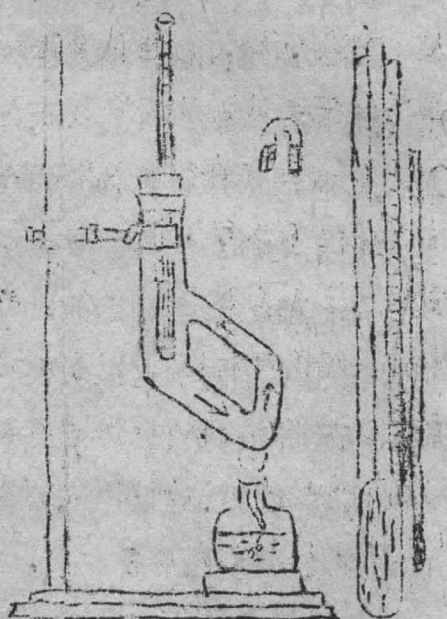
二、仪器的装置

将泰利管夹在铁架台上（如图），倒入传热液，液面须高于侧管0.5 cm左右，熔点测定管管口配一缺口单于L软木塞，用于固定温度计。把装好样品的毛细管借一根橡皮圈固定在温度计旁，使样品紧贴于温度计水银球的中部。温度计的水银球应在熔点管两侧管口连线的中点偏下。

三、熔点的测定

用酒精灯在熔点测定管的弯曲支管的底部加热，先试测，每分钟升温可达4~5℃，直至样品熔化，记下温度计的读数，这是粗略的熔点，供精确测定时参考。

粗略熔点测得后，移开火焰，让传热液冷至样品 T_m 以下20℃左右，取出样品管弃去。换入一支新的样品管，缓缓加热，每分钟升温2~3℃至接近熔点5℃时，调节火焰（移开些）使温度每分钟升高1℃，以减少测定中的误差。



泰利管测定装置

此时应特别注意温度的上升和样品软化收缩和熔化的情况，样品明显塌陷，开始熔化并出现小液滴时，这叫初熔。而晶体完全消失呈透明液体时，则表明熔化结束，这叫全熔。记下初熔和全熔时的温度，即样品的熔程，每种样品测两次以上，相差不得超过 1°C 。否则需要继续测定。

实验毕，把温度计取出，让其自然冷却，用废纸擦去传热液，传热液倒回原瓶中，泰利管盛非水传热质后切不可用水洗，因管内常有水珠，则很难除去，下次使用时水珠混入传热液，则受热后不断产生爆鸣，妨碍观测，严重时尚能飞溅伤人。

注(1)为了使测得熔点更加准确，须对温度计进行校正，校正方法可参考，兰大·复旦合编《有机化学实验》61页。

(2)测定易升华物质的熔点时，应将熔点管的开口端烧熔封端，以免升华。

(3)常用的传热介质及其使用温度范围如下

水	100 $^{\circ}\text{C}$ 以下
石蜡油	230 $^{\circ}\text{C}$ 以下
浓硫酸	250 $^{\circ}\text{C}$ 以下
磷酸	300 $^{\circ}\text{C}$ 以下
浓硫酸 7份	325 $^{\circ}\text{C}$ 以下
硫酸钾 3份	
聚有机硅油	350 $^{\circ}\text{C}$ 以下
浓硫酸 6份	365 $^{\circ}\text{C}$ 以下
硫酸钾 4份	

(4)测得所给固体样品的熔点后,依下表查出该样品的名称

药品	乙酰苯胺	α -萘胺	奈	苯甲酸苄酯	间二硝基苯
熔点 T_m	114.3°C	50°C	80.55	71°C	90.02°C

药品	苯甲酸	对苯二酚	萘酚
熔点 T_m	122.4°C	173—	286°C(升华) 174°C

- 思考题: 1、为什么在有杂质存在时有机物的熔点比纯粹物要低
(提示假定两者形成固熔体,应用拉乌尔定律进行分析)
2、测得熔点是否精确与哪些因素有关。

实验二 常压蒸馏及沸点的测定

〔实验目的〕

- 1、掌握常压蒸馏的原理,独立装配常压蒸馏装置及掌握操作方法。
- 2、理解沸点是重要的物理常数的意义,学会常量法和微量法测定有机化合物的沸点。
- 3、进一步了解泰利管的操作方法和用途。

〔仪器、药品〕温度计 克氏蒸馏瓶 三角架 碎石片 水冷凝管
铁架台(带铁夹) 尾接管 橡皮管(通水用) 三角锥瓶 泰利管
毛细管数支 薄壁玻璃管 橡皮垫圈
工业酒精 氯仿

基本原理，沸点是液体表面的饱和蒸气压与外界压强相等而沸腾时的温度。这个外界压强一般为大气压，沸点是检验液体有机化合物纯度的标志之一，纯净的液体有机化合物有恒定的沸点，在沸腾过程中变化很小，一般只有 $0.5 \sim 1.5^{\circ}\text{C}$ ，但具有恒定沸点的有机物不一定是纯净的。因为一些有机物往往能与其它物质组成共沸混合物，它们也有恒定的沸点，测定沸点方法有多种，如样品量较多，则可采用常压蒸馏的方法，读数较为准确。如样品量少于 10ml ，一般就采用微量法，本实验着重考虑用常量法和微量法来测沸点。

操作方法：

一、蒸馏装置及安装

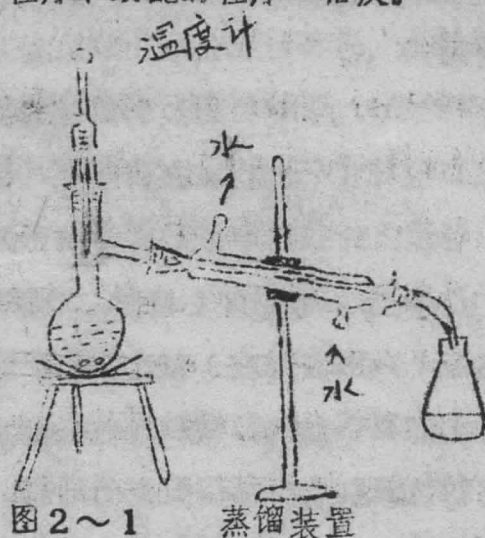
蒸馏瓶(1)是一带有侧管的圆底烧瓶，在其上口塞一有孔软木塞，软木塞孔中插一支温度计，温度计水银球的上端恰好对着蒸馏瓶侧管底边所在的水平线上，蒸馏瓶的侧管用软木塞与冷凝管(2)相连，冷凝管两端处各有一通口，下口接橡皮管的进水端，使自来水从下口流入套管再自上口经橡皮管流出。在内管中气体冷凝为液体，沿管壁流下，经接引管流入接收器中（通常为锥形瓶）

安装的顺序一般是先从热源处（电炉、酒精灯等）开始，然后由下到上，由左到右（或由右到左）依次放置三角架或铁圈、石棉网（或水浴、油浴）和蒸馏瓶，蒸馏瓶用铁夹垂直夹好，安装冷凝管时，应先调整它的位置使之与蒸馏瓶支管同轴，然后松开冷凝管铁夹，使冷凝管沿此轴移动和蒸馏瓶相连，这样才不致折断蒸馏瓶支管。铁夹不应夹得太紧或太松，以夹住后稍用力尚能转动为宜。铁夹内应垫橡皮等软性物质，以免夹破仪器，整个装置要求准确端

正垂直所有铁夹和铁架都应尽可能放于仪器的背部。无论从正面或侧面观察，全套仪器中各个仪器的轴线都要在同一平面内。

二、蒸馏操作

全部蒸馏装置装好后，将待蒸馏液体通过漏斗倒入蒸馏瓶中，或把蒸馏瓶取下，略为倾斜使其支管向上，把液体直接倒入蒸馏瓶里，然后加入几粒沸石或碎瓷片，插好温度计，通冷凝水，即可开始加热(3)(4)。当温度逐渐上升到达沸点时，液体开始沸腾，其蒸气上升，由侧管进入冷凝管中，因遇冷而凝成液体，流入接收器中。在液体沸腾期间，需控制火焰，保持适当温度，使液体处处于平稳沸腾状态，以每秒蒸出1~2滴为宜，温度计水银球^上常见有被冷凝液体，此时温度计所指的温度即为液体的沸点，必要时应分别收集不同温度时蒸馏出的液体。蒸馏完毕时，应先停火，然后停止通水，再拆卸仪器，其程序和装配的程序相反。



三、微量法测沸点

1、装样 取一直径2~4 mm，长6 cm 的薄壁玻璃管，在酒精灯火焰上封闭一端，内放入待测样品 CHCl_3 约2滴，把一支长

约90mm直径约1mm的毛细管(内管)封口向上、开口向下,插入盛有样品的外管。内外两管之间要保持较大空隙(如下图2~2)。

2、测定 将沸点管用橡皮圈固定在温度计上,样品应在水银球中,插入泰利管中,加热。由于毛细管内空气不断膨胀,不断有小气泡逸出,接近沸点时气泡增多。此时应放慢加热速度,当达到沸点时即有成串气泡连续逸出,立即移去热源(5),停止加热,使温度自行下降,气泡出现速率变慢。这时全神贯注毛细管,观察最后一个气泡出现欲逸出。但由于温度降低又欲缩回,停留在内管管口瞬间的温度,此即该液体的沸点。

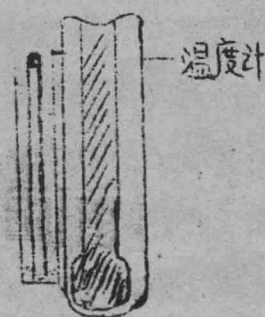


图 2-2

(1)实验中所用仪器容量的大小应与蒸馏物量相适应,一般在开始蒸馏前,液体体积为蒸馏瓶的 $1/2 \sim 1/3$ 左右为宜。如装入液体过多,在加热时,液体可能冲出,太少则有相当量的液体留在瓶内而损失较大。

(2)在蒸馏沸点高于 130°C 的液体时,需要用空气冷凝管。否则则由于温度差距太大,而使冷凝管爆裂。

(3)由于被蒸馏液的沸点不同,采用的热源也不同,一般沸点在 90°C 以下的,可用水浴加热, $90 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 则要用油浴加热

200°C 以上用沙浴或直接加热,直接加热时须垫石棉网,否则因受热不均易引起产品分解或蒸馏瓶破裂,蒸馏极易燃烧的低沸点液体如乙醚时,不能用明火,应用可调节温度的电热板或预热的水来

加热，也可用普通灯泡或红外灯泡加热。

(4) 应注意蒸馏决不能在密封系统中进行

(5) 酒精灯如不立即移开，管内温度继续上升，测沸点管内液体可能蒸干导致实验失败。

思考题：

1、常量法及微量法测得的沸点的准确度有何不同，用来判断液体的纯度时哪种方法更好？

2、减低液面的压力对于液体的沸点有无影响？

实验三 有机化合物的元素定性分析

目的：

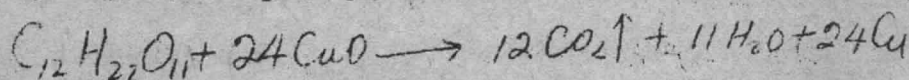
1、掌握用钠熔法对有机化合物进行定性分析的方法。

2、要求同学检出给定的有机化合物中所含有的元素。

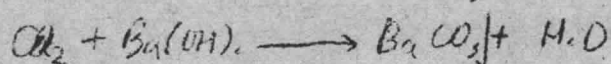
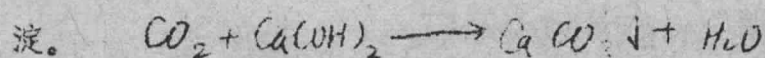
原理：

有机化合物的分子主要含有碳和氢，许多还含有氧，有些则含有氮、硫和卤素等元素。绝大多数的有机化合物以共价键相结合不能直接利用无机分析中的离子反应。因此，对有机化合物的元素定性分析，必须先行处理，使它们变成无机化合物后进行分析。

碳和氢两元素的检定，可将要试验的有机化合物与干燥的氧化铜粉末共热，使试样中的碳氧分别与氧化铜中的氧化合成二氧化碳和水蒸气。以蔗糖为例，则产生下面的反应：

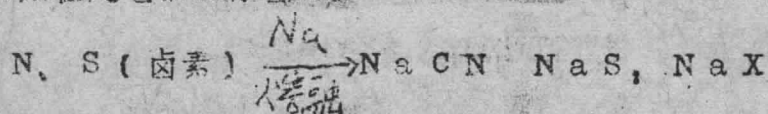


生成的水蒸气在试管壁或导管壁冷凝后水滴，二氧化碳遇石灰水（或氢氧化钡溶液）则与之作用生成 $CaCO_3$ 或 $BaCO_3$ 白色沉



氯的检定比较困难和复杂。它的存在与否通常是根据元素定量分析的结果来判断。

有机化合物中的硫、氮和卤素的检出，是将有机化合物中的硫、氮和卤素变成无机化合物。最常用的方法是将试样与金属钠加热共熔（钠熔法），使它们变成硫化钠、氯化钠，然后用无机分析的方法来检定它们的存在。



有机化合物中的卤素还可以用拜耳斯坦（Beilstein）焰色反应来检定。拜耳斯坦的焰色反应法是沾有试样的铜丝圈在火焰中灼烧，有机化合物中有卤元素存在时，它就能与铜结合成铜盐，后者在高温下挥发，其蒸气可使火焰呈美丽绿色。例如

器 材：

钠熔管（或小试管 70 mm × 10 mm）1 支，50 毫升烧杯，尖咀玻璃导管 1 支，铁架 1 支，铁夹 1 只，有柄小铜丝圈 1 支，漏斗 1 只，蔗糖，氧化铜粉末，金属钠，乙醇，10% 硫酸亚铁溶液，6 N 硫酸，10% 醋酸溶液，含有 N、S、X 的有机物，饱和醋酸铅溶液，稀硝酸（1:1），5% 硝酸银溶液，氯仿。

实验方法：

一、碳和氢的检定

取一支干燥的试管，加入约 0.5 克干燥的氧化铜粉末和 0.1 克蔗糖，搅拌均匀混和，然后再在上面加约 0.5 克干燥的氧化铜。

试管口配一穿有弯玻璃管的不漏气的软木塞，并将试管略为倾斜架在铁架上，导管的末端伸入装有澄清石灰水（约2毫升）的试管液面下（如图3~1）。

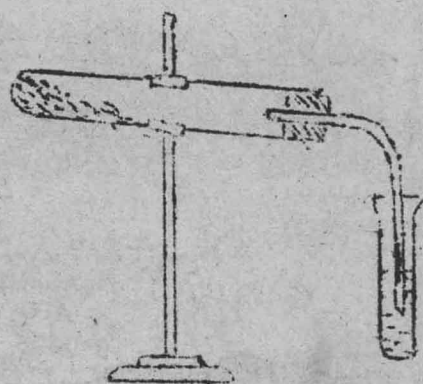


图3~1 检定碳氧的装置

小心将上层氧化铜加热。
〔注一〕。然后再加热下部混合物，观察导管壁或试管壁有无水滴出现，石灰水是否呈混浊现象。根据上面观察，说明蔗糖中含什么元素？

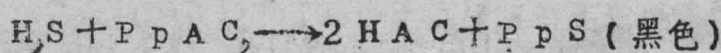
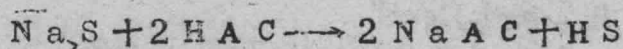
实验完毕后，原先移去石灰水，再将灯火熄灭，以免石灰水被倒吸入试管，致使试管破裂。

二、氮、硫和卤素的检定

取干燥小试管（70毫米×10毫米）一支，用铁夹夹在铁架上，用镊子放入一小块（约赤豆大小）新切开的金属钠（注二），加热小试管至钠蒸气上升约1~2厘米高度时（勿使钠蒸气外逸），移去火焰，立即加入含有氮、硫和卤素的试样（如为固体，仅取约50毫克即可，如为液体，则加数滴即可），加入时，自动放热，反应相当激烈，试验者应稍离试管口，以免发生危险。使分解反应停止后，继续加热至试样完全分解（约5分钟），使其完全冷却后，加入约2毫升乙醇，小心用玻棒搅拌，以除去过剩的金属钠。用10毫升蒸馏水分三次洗出管中物质，倒入一50毫升小烧杯中，加热至沸，滤去不溶解的固体，用滤液进行下面试验。

1、硫的检出

取一毫升滤液于试管中，加10%醋酸溶液使呈酸性，然后加3滴饱和醋酸铅溶液，观察有黑色的硫化铅沉淀产生，即表示有硫的存在。

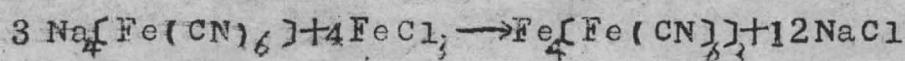
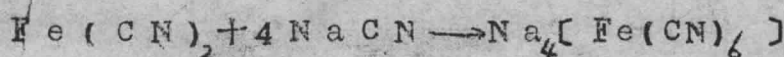
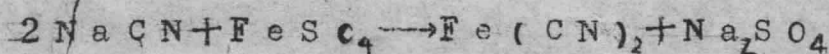


如果试样含硫量较少，反应液呈褐色，有时也可能仅见溶液呈黄色。

2. 氮的检出

取2毫升滤液，加入5滴5%新配制的硫酸亚铁溶液和4~5滴氢氧化钠溶液，使溶液呈显著的碱性，如前检验有硫存在，此时先将滤液煮沸几秒钟，趁热过滤，滤去硫化铁沉淀，滤液冷却后加2滴5%三氯化铁溶液，再慢慢滴加6N硫酸恰至生成的氢氧化铁全部溶解，即见普鲁士兰沉淀生成，指示有氮存在。有时只有绿色，而不见有沉淀，原因是由于熔融不彻底，有时因为沉淀太少，不易观察，可通过过滤，深兰色细粒沉淀在白色滤纸上，非常显著。

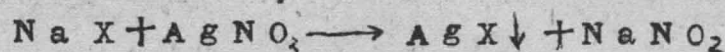
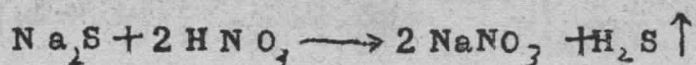
(注三)



3. 卤素的检出

取2毫升滤液于试管中，加稀硝酸（浓硝酸1体积与水1体积混合）使呈酸性，用试纸检验，加热煮沸5~10分钟（不断补充水份，以免蒸干），驱尽可能存在的氰氢酸和硫化氢，驱不尽的话，则得灰黄色沉淀。然后再加5%硝酸银3滴，继续煮沸数分钟。

即有浓集的沉淀生成(黄色或白色沉淀),表示有卤素存在。



三、拜耳斯坦(Bellstein)焰色检卤法(注五)

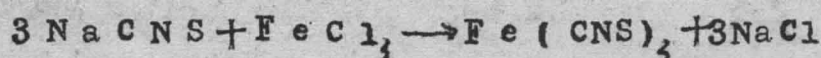
取一有柄小铜丝圈,在火焰中灼烧至不再有绿色火焰为止,趁热在铜丝上沾取氯仿少许,把铜丝放在火焰上加热,注意火焰呈绿色。

注 释

(注一)若不先将氧化铜加热,则当后面的混合物加热时所产生的大量气体会将氧化铜粉末冲入导气管,使操作难以进行。

(注二)金属钠易与空气中的水分和氧气作用发生燃烧爆炸,因此常浸在煤油中,金属钠应用镊子镊取,切勿用手直接取用,取出已切好的小块金属钠应放在滤纸上拭去煤油,然后放入试管中,用过的镊子和滤纸应放在指定的器皿中,切勿与水接触。

(注三)钠熔时,如金属钠较少而试样过多时,就容易生成硫氰化钠,则在检定氮和硫时会得到负结果,此时可取0.5毫升试液加稀盐酸使呈酸性,再加1滴氯化铁溶液,若有红色显现即表明有 CNS^- 存在。



(注四)氯化银呈白色,溴化银呈淡黄色,所以根据析出沉淀的颜色,也可推出此试样中含有何种卤素。

(注五)拜耳斯坦卤素检出法太灵敏,极少量的不洁物就可能

错误的判断，所以必须用钠熔法证实后，才可下一肯定的结论。

思考题：

- 1、有机化合物元素的定性分析的基本方法是什么？
- 2、在进行卤素检出时，加入硝酸银之前，何以需先酸化并加热？氯化氢和硫化氢的存在有何妨碍？
- 3、检定硫时，为什么要把试液酸化，再加醋酸铅？

实验四 萃 取

萃取

一、目的要求：

了解萃取的基本原理，初步掌握萃取的操作技术

二、基本原理

萃取是提取有机物的常用方法之一，通过这一操作，可以提取溶液或固体中所需物质，也可除去不需要的杂质达到分离和提纯的目的。提取方法随着被提取物质形态的不同而不同。

(一) 从液体中提取物质的方法

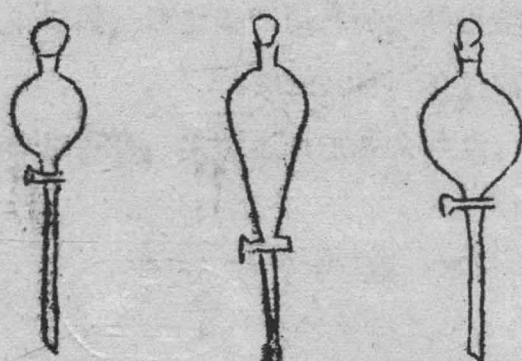
当一种溶剂（溶剂A）与一种和它不相混溶的第二种溶剂B振摇时，溶质将在这两个液相中进行分配，待两相重新分离成明显的二层时，就达到了平衡，此时溶质在每层中的浓度之比为一常数，此常数叫着分配系数K。这种关系就叫做分配定律。数学表达式为：

$$K = \frac{C_A}{C_B}$$

根据分配定律，将一定量的溶剂分多次萃取比一次萃取效果好。

一般 实验中 , 萃取次数为 2~3 次。

从液相中萃取物质时所选用的溶剂必须符合下列条件: 对被提出的物质具有很大的溶解度 , 但不起化学变化 , 且与原溶剂互不相溶。



1 圆形分液漏斗 2 锥形分液漏斗 3 球形分液漏斗

图 4~1

通常用分液漏斗来进行液体中的萃取。见图 4~1 , 必须事先检查分液漏斗的盖子和活塞是否严密 , 以防分液漏斗在使用过程中发生泄漏而造成损失。(检查的方法通常是先用水试验)

在萃取或洗涤时 , 先将液体与萃取用的溶剂 (或洗液) 由分液漏斗的上口倒入 , 盖好盖子 , 振荡漏斗 , 使两液层充分接触 , 振荡的操作方法一般是先把分液漏斗倾斜 , 使漏斗的上口略朝下 , 如图 4~2 所示 , 右手握住漏斗上口颈部 , 并用食指根部压紧盖子 , 以免盖子松开 , 左手握住活塞 , 握持活塞的方式既要能防止振荡时活塞转动或脱落 , 又要便于灵活地旋开活塞。振荡后 , 令漏斗仍保持倾斜状态 , 旋开活塞 , 放出蒸气或发生的气体 , 使内外压力平衡 , 若在漏斗内盛有易挥发的溶剂 , 如乙醚、苯、等 , 或用碳酸钠溶液中和酸液 , 振荡后 , 更应注意及时旋开活塞 , 放出气体。振荡数次后 , 将分液漏斗放在铁架上 (最好把铁环用石棉绳缠扎起来) , 静

置之，使乳浊液分层，有时有机溶剂和某些物质的溶液一起振荡，会形成较稳定的乳浊液。在这种情况下，应该避免急剧的振荡。如果已有乳浊液形成，且一时又不易分层，则可加入食盐，使溶液饱

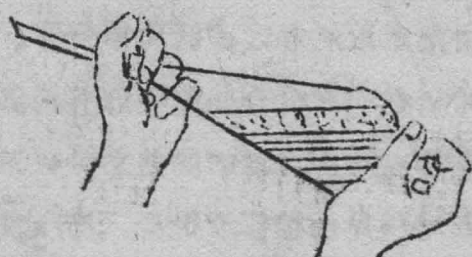


图 4~2 分液漏斗的使用

和，以减低乳浊液的稳定性，轻轻地旋转漏斗，也可使其加速分层。在一般情况下，长时间静置分液漏斗，可达到使乳浊液分层的目的。

分液漏斗中的液体分成清晰的两层以后，就可以进行分离，分离液层时，应永远记住这个规则：下层液体应经活塞放出，上层液体应从上口倒出。如果上层液体也经活塞放出，则漏斗茎部所附着的残液就会把上层液体弄脏。

先把顶上的盖子打开（或旋转盖子，使盖子上的凹缝或小孔对准漏斗上口颈部的小孔，以便与大气相通），把分液漏斗的下端靠在接受器的壁上。旋开活塞，让液体流下，当液面间的界限接近活塞时，关闭活塞，静置片刻，这时下层液体往往会增多一些。再把下层液体仔细地放出，然后把剩下的上层液体从上口倒到另一个容器里。

在萃取或洗涤时，上下两层液体都应该保留到实验完毕时，否则，如果中间的操作发生错误，便无法补救和检查。