

有机及分析化学实验

王文久 编

彼岸天涯

西南林学院

张金玉

目 录

唐金玉

一、化学实验的一般知识	1
(一) 实验室规则	1
(二) 实验注意事项	1
(三) 事故的处理与急救	1
二、实验内容	
实验一、分析天平的称量	3
实验二、标准溶液的配制与标定	5
实验三、pH 值的测定	8
实验四、分光光度法	9
实验五、蒸馏	11
实验六、分馏	15
实验七、乙酸乙酯合成	18
实验八、油脂提取	20
三、附录	21
(一) 常用的玻璃仪器	21
1. 滴定分析仪与使用方法	21
2. 有机实验常用玻璃仪器	25
(二) 分析天平的使用方法	27
(三) PHS-3C 酸度计的结构与使用方法	33
(四) 722 型分光光度的结构与安装使用和维护	35

一、化学实验的一般知识

(一)实验室的规则

1. 每次实验前,必须充分预习实验教材,了解实验的目的要求,掌握实验所涉及的原理和详细的操作步骤,方可进行操作;

2. 在实验室中应保持安静和遵守纪律。实验时思想要集中、操作要认真、观察要细致、思考要积极。实验要安排好时间,中间不得擅自离开。要如实地、认真地作好实验记录,不准用散页纸记录,以免丢失;

3. 遵从教师的指导,严格按照实验讲义所规定的步骤、药品用量进行操作,学生如有新的见解或建议要改变实验步骤时,须征得教师同意后才可改变;

4. 注意节约,爱护仪器,如仪器有破损应及时登记;

5. 实验过程中,保持桌面整洁。勿将固体的东西,如火柴、滤纸、棉花、沸石等以及酸类等腐蚀物质倒入水槽中,以免堵塞和腐蚀下水道;

6. 保持室内整洁,公共器材如电炉、木块、铁台等用完后整理好放回原处。每次做完实验后,由值日生负责打扫卫生、倒废液缸、关闭水龙头及电门、窗户等。

(二)实验注意事项

进行化学实验,经常使用易燃、易爆、有毒和有腐蚀性的化学药品。如果使用不当,就有可能产生着火、爆炸、中毒等事故。此外,玻璃器皿、电器设备使用处理不当也会发生事故,为了防止事故的发生,必须注意以下几点:

1. 实验开始前应检查仪器是否完整无损,装置是否正确稳妥;

2. 实验进行时经常注意仪器有无漏气、碎裂,反应进行是否正常等情况;

3. 对危险性较大的实验,操作时应使用防护眼镜、面罩、手套等设备,对有毒或有恶臭气体的实验,应在通风橱或室外进行;

4. 将玻管或温度计插入塞中时,应先检查塞孔大小是否合适,管口是否平光,并用布裹住或用水、甘油等润滑后旋转而入,握玻管的手应靠近塞子,防止因玻管折断而割伤;

5. 严禁在实验室内吸烟或吃饮食物,实验结束时,要细心洗手;

6. 使用电器时,应防止人体与电器导电部分直接接触。不能用湿的手或手握湿物接触电插头。为了防止触电,装置和设备的金属外壳等都应连接地线,实验后切断电源,再将连接电源的插头拔下。

(三)事故的处理和急救

1. 火灾

如一旦发生着火,应保持沉着、镇静,立即熄灭附近火源,切断电源,移开附近的易燃物质。化学实验室的灭火常采用使燃着的物质隔绝空气的办法,通常不能用水。小火可用湿布或黄砂盖熄,如果电器着火,必须先切断电源,然后才能用二氧化碳或四氯化碳灭火器去灭火(注意:用四氯化碳灭火,应打开门窗,否则有光气中毒的危险!).绝不能用水和泡沫灭火器去灭火,因为它们能导电,会使人触电甚至死亡。

如果衣服着火,切勿奔跑,用厚的外衣包裹便熄,较严重者应躺在地上,(以免火焰烧向头部)用防火毯紧紧包住直至火熄灭。

总之,当失火时,应根据起火原因和火场周围的情况,采取不同的方法扑灭火焰。无论使用哪一种灭火器材,都应从火的四周开始向中心扑灭。

2. 玻璃割伤

玻璃割伤是常见的事故,受伤后要仔细观察伤口有无玻璃碎渣。若伤势不重,让血流片刻,再用消毒棉花和硼酸水(或双氧水)洗净伤口,涂上碘酒包好;若伤口深,应立即用绷带扎紧伤口上部,以防大量出血,急送医务室。

3. 烫伤

轻伤者涂以玉树油或硼酸软膏。重伤涂以烫伤油膏后送医务室诊治。

4. 药品灼伤

酸:立即用大量水洗,然后用5%碳酸氢钠溶液洗,再涂上油膏。

碱:立即用大量水洗,然后用饱和硼酸溶液或1%醋酸溶液洗,再涂上油膏。

溴:立即用大量水洗再用酒精擦至无溴液存在为止,然后涂上甘油或烫伤油膏。

5. 试剂溅入眼内

酸:用大量水洗,再用1%碳酸氢钠溶液洗。

碱:用大量水洗,再用1%硼酸溶液洗。

溴:用大量水洗,再用1%碳酸氢钠溶液洗。

玻璃:用镊子移去碎玻璃或在盆中用水洗,切勿用手揉动。经急救后送医务室诊治。为了处理事故需要,实验室应备有急救箱,内置以下一些物品:

(1)绷带、纱布、棉花、橡皮膏,医用镊子、剪刀、洗眼杯等。

(2)凡士林、玉树油、硼酸软膏、烫伤油膏等。

(3)2%醋酸溶液、1%硼酸溶液、1%及5%碳酸氢钠溶液,酒精、甘油、红汞、龙胆紫、碘酒等。

二、实验内容

实验一 分析天平的称量练习

一、目的和要求

1. 了解分析天平的构造,学会正确的称量方法。
2. 初步掌握递减称量法(减量法)的称样方法。
3. 了解在称量中如何运用有效数字。

二、仪器与试剂

分析天平、台秤、小烧杯(25 mL 或 50 mL)2 只、称量瓶 1 只、试剂或试样(因初次称量,宜采用不易吸潮的结晶状试剂或试样)。

三、实验步骤

1. 天平称量前都应切实按顺序完成好以下 5 个步骤:

- (1)取下天平罩,叠好放在恰当地方;
- (2)观察天平是否正常,例如天平是否关好,读数转盘是否回至零位,吊耳有无脱落,移位等;
- (3)检查天平是否水平;
- (4)用毛刷刷净 2 个天平盘;
- (5)检查和调整天平的空盘零点(注:这一步操作十分重要,掌握用平衡螺丝(粗调)和拨杆(细调)调整天平零点是分析天平称量练习的基本内容之一)。

2. 递减称量法(俗称差减法)练习

(1)准备 2 只洁净、干燥并编有号码的小烧杯,先在台秤上粗称其质量(准确到 0.1 g)^①,记在记录本上。然后进一步在分析天平上精确称量,准确到 0.1 mg(为什么?)。

(2)取一只装有试样的称量瓶,粗称其质量,再在分析天平上精确称量,记下质量为 m_1 g。然后自天平中取出称量瓶,将试样慢慢倾入上面已称出质量的第一只小烧杯中。倾样时,由于初次称量,缺乏经验,根据此质量估计不足的量(为倾出量的几倍),继续倾出此量,然后再准确称量,设为 m_2 g,则 $m_1 - m_2$ 即为试样的质量。例如要求称量 0.2~0.4 g 试样,若第一次倾出的量为 0.15 g,(不必称准至小数点后第四位。为什么?)则第二次应倾出相当于或加倍于第一次倾出的量,其总量即在需要的范围内。第一份试样称好后,再倾第二份试样于第二只烧杯中,称出称量瓶加剩余试样的质量,设为 m_3 g,则 $m_2 - m_3$ 即为第二份试样的质量。

(3)分别称出两个“小烧杯+试样”的质量,记为 m_4 和 m_5 。

(4)结果的检验:①检查 $m_1 - m_2$ 是否等于第 1 只小烧杯中增加的质量; $m_2 - m_3$ 是否等于第 2 个小烧杯中增加的质量;如不相等,求出差值,要求称量的绝对差值小于 0.5 mg。②再检查倒入小烧杯中的两份试样的质量是否合乎要求(即在 0.2~0.4 g 之间)。③如不符合要求,分析原因并继续再称。

3. 天平称量后的检查

学生每次做完实验后,都必须做好称量后检查。检查的内容主要是:

- (1)天平是否关好,吊耳是否滑落;
- (2)天平盘内有无脏物,如有则用毛刷刷净;
- (3)砝码盒内的砝码是否按数归还原位;
- (4)圈码有无脱落,读数转盘是否回至零位;
- (5)天平罩是否罩好;
- (6)天平电源是否切断。

四、实验报告示例

实验一 分析天平的称量练习

(一)实验日期: 年 月 日

(二)方法摘要:用减量法称取试样 2 份,每份 0.2~0.4 g。

(三)数据记录:

记录项目	I.	II.
(称量瓶+试样)的质量(倒出前)	m_1 17.6549 g	m_2 17.3338 g
(称量瓶+试样)的质量(倒出后)	m_2 17.3338 g	m_3 16.9823 g
称出试样质量	0.3211 g	0.3515 g
(烧杯+称出试样)的质量	m_4 28.5790 g	m_5 27.7175 g
空烧杯质量	28.2576 g	27.3658 g
称出试样质量	0.3214 g	0.3517 g
绝对差值	0.0003 g	0.0002 g

(四)讨论:讨论的内容可以是实验中发现的问题,情况记要,误差分析,经验教训,心得体会,也可以对教师或实验室提出意见和建议等。

五、思考题

1. 为什么在称量开始时,先要测定天平的零点?天平的零点宜在什么位置?如果偏离太大,应该怎样调节?
2. 为什么天平梁没有托住以前,绝对不许把任何东西放入称盘或从称盘上取下?
3. 减量法称样是怎样进行的?增量法的称量是怎样进行的?它们各有什么优缺点?宜在何种情况下采用?
4. 在称量的记录和计算中,如何正确运用有效数字?^①

^① 考虑到初次使用分析天平,操作不熟练,同时对物体质量的估计缺乏经验,因此可先在台秤上进行粗称。在称量比较熟练的情况下,宜直接在分析天平上进行准确称量。

实验二 标准酸碱溶液的配制与标定

一、目的要求

1. 掌握 HCl、NaOH 等酸碱的近似浓度溶液的配制方法。
2. 掌握 HCl、NaOH 等酸碱准确浓度的确定方法。

二、仪器、试剂

30mL 酸式、碱滴定管各 1 支、10mL 量筒 1 个、250mL 三角瓶 2 个、500mL 细口试剂瓶 2 个。

三、操作步骤

1. 标准溶液的配制

在酸碱滴定法中,用以配制标准溶液的酸有 HCl 和 H_2SO_4 。 HNO_3 不稳定,且易破坏指示剂,故一般不用。碱有 NaOH、KOH 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等,而以 NaOH 最为常用。如果标准溶液必须无碳酸盐时,则用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。酸碱溶液的浓度一般在 $0.01 \sim 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,可根据需要而用不同的浓度。通常配制 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液。

市售酸的浓度不定,碱的纯度也不够,而且常吸收 CO_2 和水蒸气,因此,不能直接配制准确浓度的酸碱溶液。通常先将它们配制成近似浓度的溶液,然后通过标定来确定它们的准确浓度。

由于市售固体 NaOH 中常含有 Na_2CO_3 ,在滴定中会影响测定结果。如果 NaOH 较纯,仅在 NaOH 表面有少量 Na_2CO_3 ,一般分析可以不予考虑,但在精密分析中仍应除去。方法是:将固体 NaOH 用少量无 CO_2 蒸馏水迅速冲洗 1~2 次,以除表面的 Na_2CO_3 。对于不纯的 NaOH 含 Na_2CO_3 较多时,通常是将 NaOH 配制成 50% 左右的浓溶液,由于 Na_2CO_3 不溶于浓 NaOH 溶液中,密闭放置数天后, Na_2CO_3 会沉降在底部,可取澄清溶液使用。

0.1mol·L⁻¹ HCl 溶液的配制 用干净量筒量取浓 HCl(密度 1.19 约 $12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)4.5mL,倒入 50mL 细口试剂瓶中,用蒸馏水稀释至 500mL,盖好瓶塞,充分混合均匀。

0.1mol·L⁻¹ NaOH 溶液的配制 量取 2.8mL 50% NaOH(约 $19\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液(注意不要把沉淀搅起),倒入细口试剂瓶中,用无 CO_2 蒸馏水(新煮沸并冷却的蒸馏水)稀释至 500mL。或称取 2g 无 Na_2CO_3 的 NaOH 于 100mL 烧杯中,加约 30mL 无 CO_2 蒸馏水溶解,然后转移到试剂瓶中,有蒸馏水稀释至 500mL。用橡皮塞塞紧(防止溶液吸收空气中的 CO_2)。

溶液配好后,贴好标签,写明试剂名称、配制日期、专业和姓名,留待以后实验用。

2. 酸碱溶液的比较滴定

酸碱反应到达化学计量点时:

$$C_A \times V_A = \frac{a}{b} C_B \times V_B$$

因此,只要标定其中任何一种溶液的浓度,由比较滴定的结果就可以算出另一种溶液的浓度。但在较精密的分析中,一般都分别直接标定酸和碱溶液,求出它们的准确浓度,而不用比

较滴定的方法求出另一种酸(或碱)的浓度,因此比较滴定和标定的误差,都可能反映到所求的浓度中,不如直接标定更为准确可靠。

$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的比较滴定,是强酸和强碱的滴定,化学计量点 $\text{pH}=7$,突跃范围比较大(4.30~9.7)。因此,甲基红、甲基橙、酚酞、甲基橙-靛胭脂或甲基红-溴甲酚绿混合指示剂,都可以用来指示终点。

如果用酚酞作指示剂,常用 NaOH 滴定 HCl,这样可使酚酞从无色变为粉红色,终点易于观察。

滴定操作和指示剂终点辨认练习 按照附录中“滴定分析仪器与使用方法”中所述方式,准备酸式滴定管和碱式滴定管,分别装入 HCl 或 NaOH 标准溶液。由碱管放出约 20mL NaOH 溶液于三角瓶中,加两滴甲基橙(或甲基橙-靛胭脂混合指示剂),用 HCl 滴定。滴定时不停地旋摇三角瓶,直到加入 1 滴或半滴(液滴在管尖端,用瓶壁碰一下,使之下落)HCl 后,溶液由黄变橙(或由绿色灰色),再加 1 滴 NaOH 溶液又变黄色(或绿色)。如此反复练习,直到正确地辨认出终点颜色,并能比较熟练地掌握边滴边摇,能控制加 1 滴或半滴溶液时,才开始正式滴定。也可以用甲基红和酚酞练习终点颜色的判断。

比较滴定 将酸和碱标准溶液分别装入酸式和碱式滴定管(注意赶气泡和除去管尖悬挂的液滴),记录初读数(估计到小数点后第二位)。由碱管慢慢放出约 30mL NaOH 于 250mL 三角瓶中,加两滴甲基橙(或甲基橙-靛胭脂)用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 滴定。滴定时不停地旋摇三角瓶,使溶液混合均匀,并注意观察溶液的颜色。滴定开始时滴入速度可快一些,但仍应逐滴加入。当接近等当点时(滴入 HCl 后红色消失较慢),则必须每加一滴或半滴后仔细观察颜色变化,如此直至溶液由黄变橙(或由绿变灰近无色)为止。近终点时可从洗瓶中用少量细水流冲洗瓶壁。如果滴定超过终点(溶液变红或变紫),可用 NaOH 回滴至溶液变黄(或绿)色(必须记录体积),再用 HCl 滴至橙色(或无色),记录酸和碱的最终读数。

用酸碱标准溶液再次分别装满滴定管,按上述方法重复滴定一次。根据滴定数据计算酸碱溶液的浓度,二次滴定结果相对相差不应超过 0.3%,否则应重做,并将最后结果取平均值。

3. 酸碱溶液的标定

按上述方法配制的酸碱溶液,它们的浓度是近似的,还必须经过标定来确定它们的准确浓度。经常用来标定 HCl 的基准物质有硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和无水 Na_2CO_3 。

常用来标定 NaOH 的基准物质有草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)。

在我们的实验中,只要求标定其中任意一种溶液的浓度,另一种溶液的浓度由比较滴定的结果算出。

$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的标定 准确称取邻苯二甲酸氢钾二份,每份 0.4~0.6g(四位有效数字),分别放入 250mL 三角瓶中,各加 50mL 无 CO_2 蒸馏水,加温溶解。加 1~2 滴酚酞指示剂,用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至溶液呈粉红色并在半分钟内不褪色为止。计算 NaOH 溶液的物质的量浓度,要求相对相差不超过 0.3%。

标定实验报告示例见表 14-2。

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \times V_{\text{NaOH}}(\text{mL})} \times 10^{-3}$$

$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 的标定 以称量瓶中准确称取硼砂二份,每份重 0.4~0.5g(要求记录 4 位有效数字),分别放入 250mL 三角瓶中,各加 50mL 蒸馏水(水的体积要求准确吗?为什么)。

加甲基红 2~3 滴,用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 滴定至溶液由黄变橙色为止。计算 HCl 的物质的量浓度。要求两次测定结果相对相差不超过 0.3% ($M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 381.42\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$C_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{HCl}} \times 10^{-3}}$$

实验三 电位法测定溶液的 pH 值

一、目的和要求

1. 掌握 pH 计的使用及用 pH 计测定溶液 pH 值的方法。
2. 通过实验加深对用 pH 计测定溶液 pH 值的原理的理解。

二、实验原理

pH 计是用电位法测量溶液 pH 值的仪器,由 pH 指示电极(玻璃电极)和甘汞电极组成的电极对插入被测溶液后,玻璃电极的电位随溶液中氢离子活度而变化,这一变化符合 Nernst 方程,而甘汞电极电位保持恒定。因此,用输入阻抗高的毫伏计测量电池的电动势 E 。

$$E = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_b = \varphi_{\text{SCE}} - \left(K + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \right) = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (1)$$

实际操作时,为了消去常数项的影响,采用同已知 pH 值的标准缓冲溶液相比较,即

$$E_s = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_s \quad (2)$$

(1)(2)两式相减得

$$\text{pH} = \text{pH}_s + \frac{E - E_s}{2.303RT/F}$$

测定时选用的标准溶液的 pH 值应与待测液的 pH 值相接近,以提高测定的准确度。

三、仪器与试剂

pH 计、pH 玻璃电极、公用温度计 1 支、甘汞电极、50mL 塑料小烧杯 4 只、洗瓶 1 只、滤纸屑。

邻苯二甲酸氢钾标准液($\text{pH} = 4.00$)、混合磷酸盐标准液($\text{pH} = 6.86$)、硼砂标准液($\text{pH} = 9.18$)、未知液 1($\text{pH} < 7$)、未知液 2($\text{pH} > 7$)。

四、实验步骤

1. 阅读所用 pH 计的有关说明书,按指导教师指定的 pH 计型号详细了解和掌握仪器上各调节旋钮的功能和使用方法。
2. 测量 $\text{pH} > 7$ 的未知液的 pH 值时用硼砂标准溶液进行定位;测量 $\text{pH} < 7$ 的未知液的 pH 值时用邻苯二甲酸氢钾标准溶液进行定位。
3. 反复测量 3 次,根据 3 次测量结果写出实验报告。
4. 测量完毕后放开读数开关,用蒸馏水冲洗电极,将玻璃电极浸泡在装有蒸馏水的瓶中,将甘汞电极上面的小橡皮塞和下端的小橡皮套分别塞上、套好。

五、思考题

1. 从原理上说明 pH 计的“温度补偿旋钮”和“定位旋钮”的作用。
2. pH 计的“零点调节旋钮”有何作用?
3. 玻璃电极不用时为什么要浸泡在蒸馏水中保存? 如不浸泡在蒸馏水中又将怎样?

实验四 铁的吸光光度法测定

一、实验目的

1. 了解 722 光栅式分光光度计的原理和使用
2. 掌握分光光度法测铁的原理和方法

二、原理

实验室常采用邻二氮菲法和磺基水杨酸法测定铁的含量，本实验采用后者。

在 $\text{PH}=8\sim 11.5$ 的氨性溶液中， Fe^{3+} 与磺基水杨酸可生成黄色的三磺基水杨酸铁配合物：



该配合物很稳定，试剂用量及溶液的碱度略有改变时均无妨碍。 F^- 、 NO_3^- 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 等离子大量存在时影响测定。由于 Fe^{2+} 在碱性溶液中易地被氧化，故本实验测定的是溶液中铁的总含量。

在碱性溶液中，磺基水杨酸铁配合物在 420nm 波长处有最大吸收，故选 $\lambda = 420\text{nm}$ 作为入射光的波长。

三、仪器和试剂

1. 仪器：722 型光栅式分光光度计，1cm 比色皿、50ml 比色管 7 只（带比色管架）、10ml 移液管（或吸量管）一支、10ml 小量杯一个，洗瓶一个。

2. 试剂：（1）2%磺基水杨酸溶液（贮于棕色瓶中）；（2）1:10 氨水（1 份浓氨水加 10 份蒸馏水混匀）；（3）铁待测液（注意：实验中 1[#]样和 2[#]样取用量不同）；（4）100 $\mu\text{g/ml}$ 铁标准溶液（准确称取 0.4318g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中，加入 100ml 水，30ml 3mol/L H_2SO_4 溶解后，定量转移至 500ml 容量瓶中，定容，混匀）；（5）10% NH_4Cl 溶液。

四、操作步骤

1. 工作曲线的绘制

用 10.00ml 的吸量管吸取 100 $\mu\text{g/ml}$ 铁标准溶液 0.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00ml，分别放入六只 50ml 的比色管中，各加 4ml 10% NH_4Cl 溶液和 2ml 2%磺基水杨酸显色剂（用小量杯加即可），滴加 1:10 氨水使溶液由紫色变为黄色后，再加 4ml 氨水，加蒸馏水稀释至 50ml 刻度，混匀，在比色管架上放置 15~20 分钟，用标准管（0.00ml）作参比液，在 $\lambda = 420\text{nm}$ 处调节透光率 $T=100\%$ ($A=0.00$)，依次测定其它标准管的吸光度（重复两次读数）。以吸光度为纵坐标。铁含量为横坐标，绘制工作曲线图。

2. 试液中铁含量的测定（与标准管同时制作）

吸取待测试液置于 50ml 比色管中，加入 4ml 10% NH_4Cl 溶液，2ml 2% 磺基水杨酸后，滴加 1:10 氨水至黄色后，过量 4ml 氨水，用蒸馏水稀释至刻度后，混匀。在 $\lambda = 420\text{nm}$ 波长处测定其吸光度（重复读数两次）。从工作曲线上查得待测液的铁含量。

五、记录及计算

溶 液	标 1	标 2	标 3	标 4	标 5	标 6	待测
浓度 ($\mu\text{g/ml}$)							
吸光度							

待测液中含铁量 ($\mu\text{g/ml}$) = 从工作曲线上查到的待测液浓度 ($\mu\text{g/ml}$) $\times$ 稀释倍数

六、讨论

计算测定的相对相差

七、思考题

1. 为什么标准管和待测管要同时制作？
2. 为什么要用 1:10 氨水调节溶液的 PH 值？氨水过量对测定结果有无影响？
3. 如果待测液中含有干扰离子，应如何处理？
4. 吸光光度法中，参比溶液的作用是什么？

(7) 铁含量 = $8.00 \times \frac{50}{7} = \frac{400}{7} = 57.143 \mu\text{g/ml}$

实验五 蒸 馏

一、目的要求

1. 初步掌握蒸馏的基本操作。
2. 了解蒸馏是提纯物质和分离混合物的一种方法。

二、原 理

蒸馏是分离和纯化液态物质的最重要的方法。最简单的蒸馏是通过加热使液体沸腾,产生的蒸气在冷凝管中冷凝下来成为液体(即馏出物),并将此馏出物收集在另一个容器中的过程中。

在二元混合物的蒸馏中,假定混合物是二组分理想溶液,所谓理想即是指组分在混合时无热效应产生,体积没有改变,遵守拉乌尔定律的溶液。则两组分在气相的分压 P_A 和 P_B 分别为:

$$P_A = P^\circ X_A$$

$$P_B = P^\circ X_B$$

P_A° 、 P_B° 分别为纯 A 和纯 B 的蒸汽压, X_A 和 X_B 分别为 A 和 B 在溶液中的物质的量分数。

由于在二元混合物 $X_B = 1 - X_A$, 故两组分在气相的分压比可表示为:

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{P_A^\circ X_A}{P_B^\circ X_B} = \frac{P_A^\circ X_A}{P_B^\circ (1 - X_A)}$$

气相的分压 P_A 和 P_B 也可以通过两组分在气相中的物质的量数 Y_A 和 Y_B 与总压力 P 构成如下关系:

$$P_A = P \cdot Y_A$$

$$P_B = P \cdot Y_B = P(1 - Y_A)$$

代入上式,得:

$$\frac{Y_A}{1 - Y_A} = \frac{P_A^\circ}{P_B^\circ} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}$$

该方程表达了低沸点组分在气相中的相对浓度和在液相中的相对浓度之间的关系。可以看出,当 $P_A^\circ/P_B^\circ > 1$ 时,气相和液相组成不同,在这种情况下就有可能通过蒸馏来分离提纯液体。 P_A°/P_B° 越大,也就是两纯组分的蒸汽压之间的差别越大,在蒸汽中易挥发组分的富集程度便越高,用蒸馏法提纯的可能性就越大。

以上便是简单蒸馏的原理。为了更好地理解蒸馏的原理,可由二组分系统(A + B)典型的沸点组成曲线图来说明。在这个图中横坐标表示组成,纵坐标表示温度,图 5-1 是一大气压下的 A - B 二组分溶液的沸点-组成图。图中上曲线表示蒸汽组成,下曲线表示液体组成。纯 A 在温度 t_A 沸腾,纯 B 在温度 t_B 沸腾,对于纯 A 或纯 B,在沸点处其蒸汽和液体的组成相同。

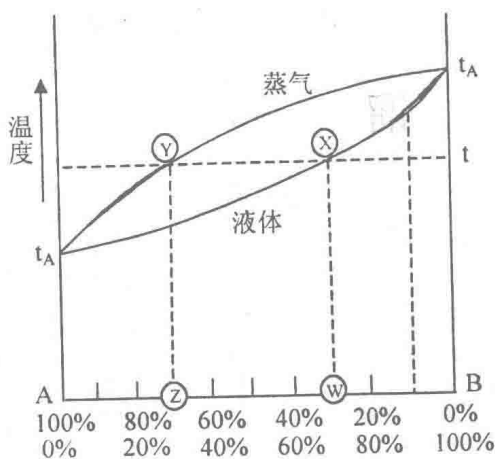


图 5-1 沸点——组成图

加热组成为 W 的液体(由 30% 的 A 和 70% 的 B 组成)时,液体混合物的温度将沿着 WX 线增加,在温度 t 时沸腾,这时和此液体平衡的蒸汽组成为 Y(含 A 70%、B 30%)。换句话说,蒸馏 A 和 B 的混合物所获得的馏出液不是由纯 A 组成,可是比原始混合物中含有更多的 A,但仍含有相当量的高沸点成分 B。这说明使用简单蒸馏的方法不能达到混合物的完全分离。然而,有两种情况可以获得相当纯的成份。第一种情况,如果 A 和 B 沸点相差大于 100°C ,并且小心蒸馏,就有可能获得 A 和 B 的良好分离;第二情况,如果 A 中含有很少量的高沸点成分 B(小于 10%),那么, A 和 B 的合理分离也能实现。当差别不大而又希望得到高纯度的组分时,就必须进行分馏。

我们应该注意到蒸馏组成为 W 的混合物得到的蒸汽比在液体中含有更多的 A,在蒸馏后留下的液体就含有更多的 B。含有 90% 的 B 的混合物(图中右边虚线)的沸点比在 W 处的高。因此,在蒸馏瓶中的液体温度在蒸馏过程中会增高,馏出物的组成也不断在改变。

当蒸馏沸点相差很大的两种组分时,第一个组分蒸出时,温度维持恒定。如果温度恒定,就会蒸馏出相当纯的物质。第一种物质蒸完后,蒸汽的温度就会上升,然后第二种物质蒸出时,温度又再次恒定。图 5-2 表示简单蒸馏过程中三种类型的温度行为,纵坐标为蒸汽的温度(馏出液的沸点),横坐标为蒸馏时间。(1)图表示蒸馏的组分相当纯;(2)图表示蒸馏的是具有相近沸点的两组分混合物;(3)图表示沸点相差很大的两组分混合物的蒸馏。在(1)及(3)的情况下,可达到良好的分离。例如,蒸馏以乙醚(B.P. 为 36°C)为溶剂,含有所需组分 A(B.P. 为 140°C)和少量不需要的组合(B.P. 为 250°C)的反应混合物,乙醚容易在低温时蒸出,纯 A 可以在较高温度下收集,成分 B 通常以残留物留在蒸馏瓶中,不必蒸出,这种情形就是图 5-2-(3)的情况。

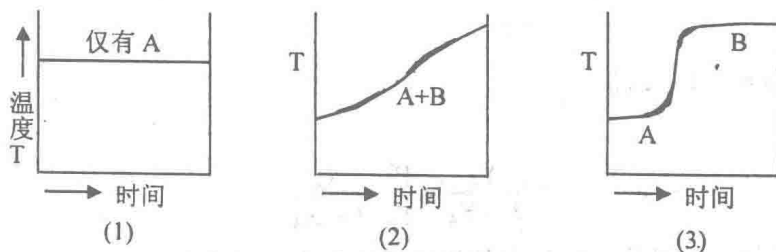


图 5-2 简单蒸馏过程中三种类型的温度行为

三、蒸馏装置和安装

图 5-3 为常压蒸馏最常用的装置,由园底烧瓶、蒸馏头、温度计、冷凝管、接液管和锥形瓶组成。

选用蒸馏瓶时,应使待蒸馏物的体积不超过瓶体积的三分之二,也不要少于三分之一。温度计的水银球应完全为蒸汽所包围,水银球的上端应恰好位于蒸馏头支管底边所在的水平线上(见图 5-3 的右上角放大图)。

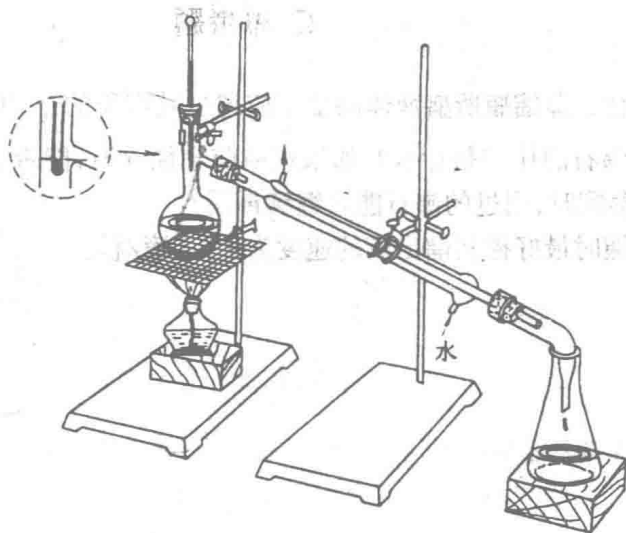


图 5-3 简单的蒸馏装置

安装顺序一般是先从热源(酒精灯或电炉)开始,然后按自下而上、从左到右的原则。即先放好酒精灯,估计火焰高度,然后安放铁圈、石棉网和蒸馏瓶。蒸馏瓶用铁夹垂直夹好。安装冷凝管时,应先调整好的位置使与蒸馏头支管同轴,铁夹夹在冷凝管的上半部。然后松开冷凝管夹,使冷凝管沿同轴移动并和蒸馏瓶支管连接,这样才不致折断蒸馏头支管。这时,铁夹应正好夹在冷凝管的中央部分,再装上接液管和接受器。

冷凝水从冷凝管的下端进入,从上端引出,反过来冷凝管就难被水充满。应记住先通冷凝水,然后才能加热蒸馏。如果被冷凝的蒸汽温度超过 140°C ,则应改用空气冷凝管。

在温度达到收集物的沸点以前,常有沸点较低的液体先蒸出。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,馏出的就是较纯的物质,这时应更换一个洁净干燥的接受器,记下这部分液体开始馏出和最后一滴时的温度,即是该馏分的沸程(沸点范围)。当一化合物蒸完后,若是维持原来的加热温度就不会再有馏液蒸出,温度会突然下降。这时应停止加热蒸馏。即使杂质含量极少,也不要蒸干,以免蒸馏瓶破裂及发生其它意外事故。

液体的沸程可代表其纯度。纯的液体其沸程差不超过 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ 。

蒸馏完毕,先要停火,移走热源,稍待冷却后关好冷却水,拆下仪器。拆除仪器的顺序和装配的顺序相反:先取下接受器,然后拆下接液管、冷凝管和蒸馏瓶。

四、实验步骤

在一个干燥的 50mL 圆底烧瓶内放入 30mL 乙酸乙酯和 1~2 粒沸石或碎瓷片,按照图 5-3 装置好蒸馏装置。接通冷凝水,用酒精灯加热蒸馏。开始时火焰可稍大些,并注意观察蒸馏瓶中的现象和温度计读数的变化。当瓶内液体开始沸腾时,蒸汽前沿逐渐上升,待到达温度计时,温度计读数急剧上升。这时适当调小火焰,使温度略有下降,让水银球上的液滴和蒸汽达到平衡,然后再稍微加大火焰,使从冷凝管口流出的液滴约为每秒钟 1~2 滴。当温度趋于稳定时,用一个已称量过的干燥锥形瓶收集馏分,记录所收集馏分的沸程。当瓶中仅残留少量液

体(约 0.1 ~ 1mL)时,停止蒸馏,称量所收集馏分的重量,并计算回收率。

五、思考题

1. 蒸馏时为什么蒸馏瓶所盛液体的量不应超过其容积的 $\frac{2}{3}$, 也不应少于 $\frac{1}{2}$?
2. 蒸馏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将近沸腾的液体中? 当重新蒸馏时,用过的沸石能否继续再用?
3. 为什么蒸馏时最好控制馏出液的速度为 1 ~ 2 滴/秒?



图 1-1 蒸馏装置

蒸馏是一种分离混合物的方法,适用于沸点不同的液体混合物。在蒸馏过程中,液体受热沸腾,产生的蒸气经过冷凝管冷凝后,收集在接收瓶中。蒸馏装置主要由蒸馏瓶、温度计、冷凝管和接收瓶组成。蒸馏时,液体在蒸馏瓶中受热,达到沸点时开始沸腾,产生的蒸气通过温度计进入冷凝管。在冷凝管中,蒸气被冷却水冷却,凝结成液体,然后滴入接收瓶中。通过控制加热温度和冷却水的流量,可以控制馏出液的速度和成分。

蒸馏时,液体在蒸馏瓶中受热,达到沸点时开始沸腾。产生的蒸气通过温度计进入冷凝管。在冷凝管中,蒸气被冷却水冷却,凝结成液体,然后滴入接收瓶中。通过控制加热温度和冷却水的流量,可以控制馏出液的速度和成分。蒸馏是一种常用的分离方法,广泛应用于化学、生物、医药等领域。在实验室中,蒸馏常用于提纯液体、分离混合物等。在工业生产中,蒸馏也是重要的分离手段之一。

蒸馏时,液体在蒸馏瓶中受热,达到沸点时开始沸腾。产生的蒸气通过温度计进入冷凝管。在冷凝管中,蒸气被冷却水冷却,凝结成液体,然后滴入接收瓶中。通过控制加热温度和冷却水的流量,可以控制馏出液的速度和成分。蒸馏是一种常用的分离方法,广泛应用于化学、生物、医药等领域。在实验室中,蒸馏常用于提纯液体、分离混合物等。在工业生产中,蒸馏也是重要的分离手段之一。

思考题

1. 蒸馏时为什么蒸馏瓶所盛液体的量不应超过其容积的 $\frac{2}{3}$, 也不应少于 $\frac{1}{2}$?
2. 蒸馏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将近沸腾的液体中? 当重新蒸馏时,用过的沸石能否继续再用?
3. 为什么蒸馏时最好控制馏出液的速度为 1 ~ 2 滴/秒?

实验六 分馏——由稀酒精制备 95% 的酒精

一、目的要求

1. 了解分馏的原理和意义,分馏柱的种类和选用方法。
2. 学习实验室里常用的分馏操作方法。

二、基本原理

分馏的基本原理是利用溶液中不同组分的挥发性不同,溶液经加热后有一部分气化时,由于各个组分具有不同的挥发性,致使液相和气相的组成不一样;挥发性高的组分,即沸点较低的组分(或称“轻组分”)在气相中的浓度比在液相中的浓度要大;挥发性较低的组分,即沸点较高的组分(又称“重组分”)在液相中的浓度比在气相中的浓度要大。同理,物料蒸汽被冷却后,在此部分冷凝液中重组分的浓度要比它在气相中的浓度高。

多组分溶液经过上述的一次部分气化和部分冷凝过程进行分离的方法,就是简单的蒸馏。如果将蒸馏所得的冷凝液再一次进行部分气化,气相中的轻组分浓度就会更高,这样的部分气化——部分冷凝过程进行多次以后,最终可以在气相中得到较纯的轻组分,在液相中得到较纯的重组分。多组分溶液经过上述的多次部分气化一部分冷凝过程而达到分离的方法,就是分馏。

分馏是利用分馏柱来实现这“多次重复”的蒸馏过程的。分馏柱是一根每隔一定距离就有向内伸入三根向下倾斜的刺状物的玻璃管,或者在空管中填以特殊的填料。目的是要增大液相和气相接触的面积,提高分离效率。当沸腾着的混合物进入分馏柱(工业上称为精馏塔)时,因为沸点较高的组分易被冷凝,所以冷凝液中就有较多较高沸点的物质,而蒸汽中低沸点的成分就相对的增多。冷凝液向下流动时又与上升的蒸汽接触,二者之间进行热量交换。亦即使上升的蒸汽中高沸点的物质被冷凝下来,低沸点的物质仍呈蒸汽上升;而在冷凝液中低沸点的物质受热气化,高沸点的仍呈液态。如此多次的液相和气相的热交换,使得低沸点的物质不断上升,最后被蒸馏出来。高沸点的物质则不断流回加热的容器中,这样就使沸点不同的物质得以分离。

比较普通蒸馏和分馏两过程中苯——甲苯混合物的温度——馏出物体积图(见图 6-1),可以清楚地看出分馏的分离效果要比简单蒸馏好得多。

在蒸馏、分馏过程中,无论把乙醇水溶液蒸馏多少次,都只能得到具有恒定沸点为 78.1°C 和固定组成大约为 96% 乙醇和 4% 水的混合物,即共沸混合物见图 6-2 以组成为 X% 的乙醇-水混合物为例,加热混合物直至沸腾,蒸汽(V_1)将向低沸点成分乙醇方向富集。蒸发冷凝液(L_2)得到 V_2 ,此过程沿着箭头方向向右连续进行,直到获得共沸混合物(V_3),共组成为 96% 乙醇和 4% 水。而瓶中的内容物随着蒸馏过程则不断向高沸点成分的方向富集。这种共沸混合物的行为仿佛是一种纯液体,在 78.1°C 沸腾,而其蒸汽组成不变。它的沸点低于其中任一组分(乙醇 B·P· 78.5°C ,水 B·P· 100°C),这种共沸混合物称为最低沸点共沸物。

如果一种共沸混合物的沸点比其任何一种组成成分的沸点高,那么就称之为最高沸点共