

严燊和 刘次伯 主编

有机化学实验

供医学·儿科·口腔·卫生专业用

人民卫生出版社



TJ114.11/6

高等医药院校教材
供医学儿科口腔卫生专业用

有机化学实验

严榮和 刘次伯 主编

编者(按执笔项目先后为序)

丁维功 邱宗荫 陈月容 卫永第
王洪存 陈伯毅 丁时培

人 民 生 活 出 版 社

(京)新登字081号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学实验 / 严榮和刘次伯主编. —北京: 人民卫生出版社, 1994
ISBN 7-117-02025-3

I. 有…

II. 严…

III. 有机化学-实验

IV. 062-43

有机化学实验

严榮和 刘次伯 主编

人民卫生出版社出版
(北京市崇文区天坛西里 10 号)

三河市宏达印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米16开本 8.4印张 191千字

1994年4月第1版 1994年4月第1版第1次印刷

印数: 00 001—2 000

ISBN 7-117-02025-3/R·2026 定价: 7.85元

【科技新书目 313—189】

前 言

根据1985年全国高等医学院校有机化学教学讨论会的建议,我们受当时的卫生部医学专业教材编审委员会医用化学编审组的委托,编写了这本有机化学实验教材。

全书实验内容包括基本操作和技术、各类有机化合物的性质、制备实验、天然有机化合物的分离和提取以及生物分子等五个部分共四十个项目,模型作业作为第六部分列于最后。选编这些项目的依据是考虑到有机化学实验技术的发展,医学专业学生的需要,目前国内的情况,同时也参考教学大纲的要求。全部内容较多,各院校可根据实际情况自行取舍。

鉴于分离分析有机化合物的新技术已在医学和生物科学中得到广泛应用,在基本操作和技术部分对色谱和某些波谱技术作了扼要介绍并在其后的实验中加以运用。各类有机化合物的性质尽量以对比区别的方式编写,同时还插入未知物的鉴定以及少数反应常数测定的实验。制备实验为数不多,着重在基本操作的训练并注意到内容的实用性和趣味性。天然有机化合物的分离主要是药用植物中有效成分的分离和提取,使常用的分离技术得到基本的训练。为了突出组成生物体基本物质的重要性,将脂类、糖、氨基酸、蛋白质和核酸的实验列为第五部分名叫生物分子。至于模型作业则偏重于帮助学生建立有机分子的立体概念。

本书编写过程中自始至终得到重庆医科大学和西安医科大学领导的支持和关怀;有机化学主编徐景达教授、基础化学主编丁绪亮教授以及上海第二医科大学姚天荣教授的热情指导;白求恩医科大学魏俊杰教授,扬州医学院医疗系孙映芬副主任在出版和组织会议等方面的大力帮助。1986年8月在江苏扬州,在编审组正、副组长的主持下,召开了审稿定稿会,邀请上海第二医科大学姚天荣教授,新疆医学院于仲辰,山东医科大学王慧才,华西医科大学孙振贤,中山医科大学陈道香,中国医科大学商维邦等副教授以及扬州医学院孙映芬副主任参加,对本书进行认真审阅并提出许多宝贵意见,在此一并表示感谢。

参加本书编写和实验校核工作的有丁维功(上海第二医科大学)、刘次伯、陈月容(西安医科大学)、王洪存(泰山医学院)、卫永第(白求恩医科大学)、丁时培(大连医学院)、陈伯毅、邱宗荫、严燊和(重庆医科大学)。全书插图由何显庭同志(重庆医科大学)绘制。由于编者都承担着繁重的教学或其他任务,时间仓促,加之水平有限,错误和不足之处请读者指正。

编写本书时,正是卫生部组织编写有机化学第三版的时候,现在三版有机化学已于1991年4月出版,本书作为三版的配套教材在人民卫生出版社的大力支持下与读者见面。近年来有些兄弟院校来信询问本书出版时间,没有及时作答并说明情况,特致歉意。

编 者

1993. 10.

致 同 学

实验是有机化学赖以形成和发展的基础，是有机化学课程必不可少的组成部分。通过实验同学们可得到基本操作和技术的训练，为有机化合物的制备、分析以及结构测定提供必要的手段；可验证有机化合物的性质和有关理论，从而对它们有进一步的理解；还可以通过自己动手操作、仔细观察、认真思考及如实记录培养独立工作、分析问题、解决问题的能力和严谨的科学态度。因此，无论从学习专业知识和技能还是从提高个人素质的角度来说，都必须重视实验，做好实验。

做好实验，首先要预习实验教材。了解实验的基本原理和操作要点，明确实验要得到的结论和目的。如果忽视预习，事先未作准备，来到实验室，只是“按方抓药”式地做完操作，对整个实验不甚了解，既白费了宝贵时间，又浪费了药品试剂，收获不大。只有认真预习，做到心中有数，才会得到应有的效果。

操作是达到实验目的的具体步骤，认真地严格地按实验指导操作，注意实验室安全，是做好实验的必要保证。特别是有些关键操作步骤，稍有差错，可能导致实验完全失败，就要从头再做，有时甚至发生着火、爆炸等严重事故。操作贵重和精密仪器，更要胆大心细，应严格遵守操作规程，一不小心，可能损坏仪器，造成重大损失。操作过程中所遇到的问题应及时同教师商讨并提出自己的见解，但最后应尊重教师和其他工作人员的指导。

认真完成操作步骤并不意味着实验已做好，还应仔细观察实验过程中出现的种种现象，如颜色的改变、沉淀的生成以及发热变冷等。思考它们发生的原因，理解它们的化学本质并及时如实记录各种现象和必要的数字，最后加以综合整理写出报告。做好这些，一定会感到对实验内容的理解以及操作技术等提高了一步，觉得有收获，这样才算真正达到了实验目的，才是真正做好了实验。

实验室是重要的教学场所，有许多同学一起做实验。要使大家都做好实验，每个同学应十分注意公共道德，保持安静整洁的良好环境。公用物品，用后归还原处，以免别人要用时找不到；瓶塞和滴瓶的滴管不要搞错，以免污染药品试剂，影响自己和他人的实验结果；操作时要考虑到别人的安全；低声讲话，以免干扰他人的思考和工作；实验完毕，应清洗仪器，整理桌面，处理废物，清扫地面，检查水电，关好门窗，把一个整洁的实验室留给别人。总之，每个同学在自己做好实验的同时应处处为他人着想，体现出个人的良好作风和社会主义大学生应有的品德。

实验室的安全

有机化学实验常用到许多易燃有机溶剂(如乙醚、乙醇、丙酮、苯和石油醚等)，有

毒和有腐蚀性的药品，如使用不当或操作不慎，会发生着火、爆炸、烫伤、烧伤、灼伤和中毒等事故。因此，必须十分注意安全，切勿麻痹大意。只要熟悉药品、仪器的性能，严格遵守操作规程和规章制度，事故是可以避免的。若发生事故则切勿慌乱，保持镇静，采取必要措施，迅速处理。

1. 着火的预防和处理

着火是最易发生的事故，特别在使用或加热易燃液体时尤应注意。易燃液体应在完好无损的烧瓶上装上冷凝管在传热浴(如水浴)中或在电热套中加热。如在敞口容器中加热，易燃蒸气必然大量外逸，引起着火。如果将塞紧的容器加热，封闭系统中内容物受热膨胀和氧化，轻则冲开塞子，内容物四溅，重则发生爆炸。倾倒易燃液体特别是热的应远离热源。废弃少量易燃液体可倒入水槽用大量水冲走；大量时则要回收处理。实验室的热源常可成为着火的火源，应加注意。若以酒精灯作热源时，用后立即熄灭；注意切勿倒翻，酒精外溢，易成大患。用煤气灯时要注意煤气管阀是否漏气。

实验室发生着火事故，首先立即熄灭所有火源，切断电源，移开未着火的易燃物。如火势不大，可用湿抹布覆盖着火处，使火熄灭，容器内有机物着火，可用石棉板盖住容器口，火即熄灭。如火势较大则应立即启用泡沫灭火器或二氧化碳灭火器，并立即报警，水一般不能用来扑灭有机物的着火。

2. 个人防护和伤害的处理

实验室事故或操作不慎往往造成程度不同的人身伤害，因此要注意个人防护。对眼睛的保护尤为重要，一般做有危险性的实验要戴护目镜，还要戴手套防止手部外露的皮肤受伤。一旦引起伤害要及时处理。下面是学生实验室中容易引起的伤害及其处理方法。

(1) 试剂或固体异物进入眼睛，应立刻用水冲洗，随即送医疗部门处理。

(2) 被玻璃棱角割伤，先清除玻璃碎片，然后清洗伤口、消毒、止血、包扎。

(3) 外部轻度烫伤或烧伤，用冷水或冰水冲洗或浸泡可减轻痛感。

(4) 被强酸、苯酚或溴等试剂灼伤，先用水冲洗，再用1%碳酸钠洗，最后再用水洗。若被强碱灼伤则可用1%硼酸或稀醋酸处理。

(5) 皮肤或呼吸道接触有毒物质，可引起中毒，应到空气新鲜处休息。

无论割伤、烫伤、灼伤或中毒，严重者都应立即送医疗部门处理。

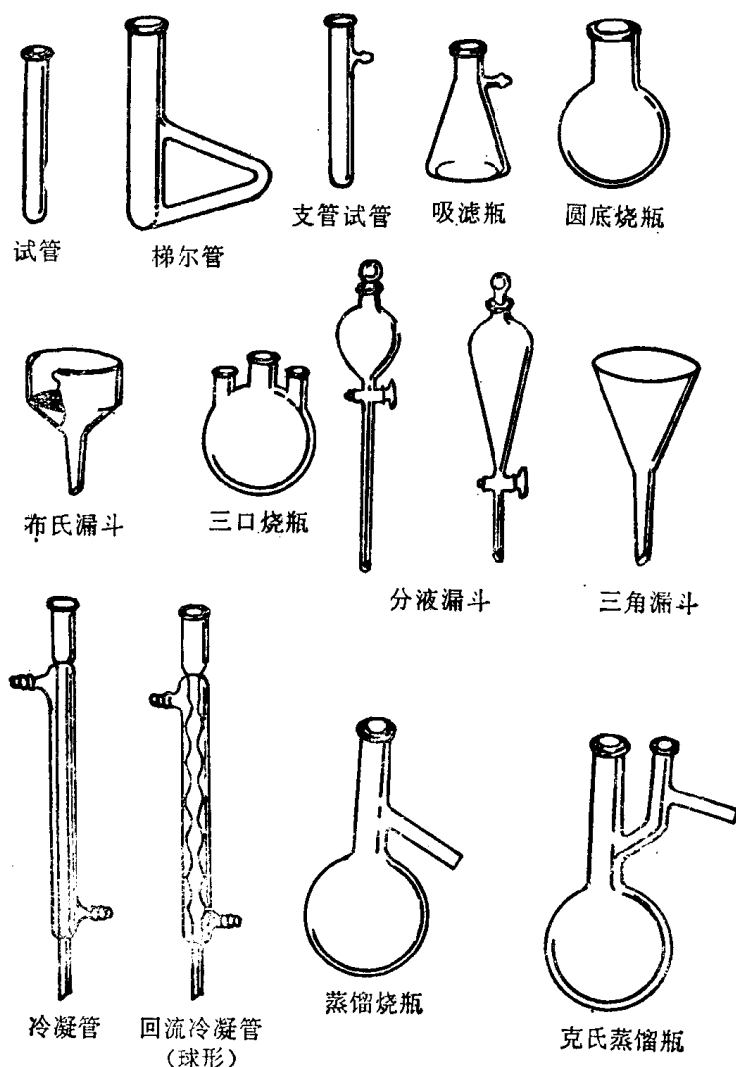
常用玻璃仪器简介

1. 一般玻璃仪器和标准磨口仪器

常用的化学实验仪器多数是玻璃的，少数(如布氏漏斗)是瓷制的。有机化学实验中常用的一般仪器见〔3〕页图。

标准磨口玻璃仪器是磨口有一定大小的玻璃仪器，磨口的大小用号码表示。实验室常用的为14、19、24号磨口，就是磨口最大端的直径分别为14、19、24毫米。一件仪器上有几个磨口时，每个磨口可以相同也可以不同，两件磨口号相同的仪器可以直接相互

连接，口号不相同的仪器，可用两端大小不同的磨口连接管连接起来，就可以不用橡皮塞或软木塞组装成实验所需的装置。磨口玻璃仪器使用方便，价格也不太昂贵，许多实验室已用标准磨口仪器取代口径大小不一未磨口的一般玻璃仪器，常用的标准磨口仪器见〔4〕页图。



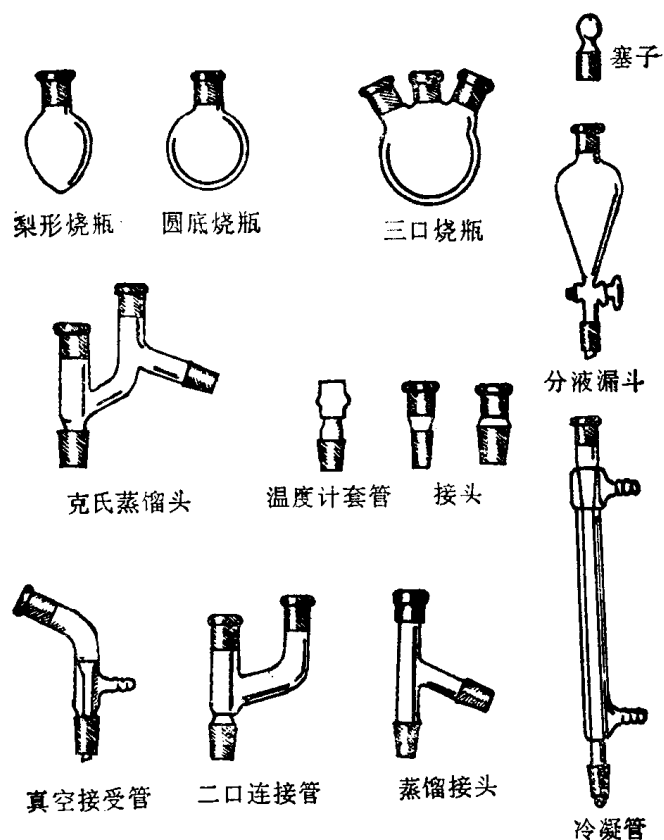
2. 使用玻璃仪器的注意事项

使用玻璃仪器应轻拿轻放，厚壁玻璃仪器如吸滤瓶传热慢，加热时因受热不均而易破裂，不能作为加热容器，锥形烧瓶壁薄，但耐压不均匀，不能用作减压容器。

用磨口仪器安装实验装置，要对准连接磨口，以免受歪斜应力而破裂。反应物中有强碱时，磨口应涂润滑剂，否则磨口被碱腐蚀粘牢而无法拆开。一般情况下，磨口无需涂润滑剂。磨口不得沾有固体物质，以免损坏磨口而不能紧密连接。

3. 玻璃仪器的清洗

清洗仪器常用的方法是先将仪器用水冲洗，再用毛刷和去污剂擦洗，最后用清水冲



洗干净，即可供一般实验使用。有些实验要求用更洁净的仪器，如分析样品的制备，则将用上面方法洗过的仪器，倒置流干后在洗液中浸泡过夜，用清水冲洗，最后用蒸馏水淋洗。切勿把未初步清洗的仪器直接放入洗液，因有机物一般有还原性，可使洗液失效。

若仪器中有胶状或焦油状污物，先用玻璃棒或用不锈钢刮刀尽量将污物挖出（小心勿戳破碰破仪器），残留污物根据具体情况加入适当的廉价溶剂或回收的有机溶剂（如灯用酒精等）并晃荡或放置一定时间使之溶解，如仍未溶完，可重复一次，倾出溶剂后按上节方法清洗干净。

洗净的仪器，倒置使水流出，自然晾干，在烘箱中烘干或用热风吹干后备用。

目 录

致同学.....	[1]
实验室的安全	[1]
常用玻璃仪器简介.....	[2]
第一部分 基本操作和技术	1
实验一 熔点测定.....	1
实验二 沸点测定.....	4
实验三 折光率测定.....	6
实验四 旋光度的测定.....	8
实验五 水蒸气蒸馏和减压蒸馏.....	10
实验六 萃取和蒸发.....	14
实验七 柱色谱法.....	17
实验八 薄层色谱法.....	19
实验九 气相色谱法.....	22
实验十 高效液相色谱法.....	26
实验十一 紫外光谱(UV)	29
实验十二 红外光谱(IR)	32
实验十三 核磁共振谱(NMR)	35
第二部分 各类有机化合物的性质.....	39
实验十四 有机化合物的元素定性分析.....	39
实验十五 烃和卤代烃的化学性质.....	41
实验十六 叔丁基氯水解速度常数的测定.....	44
实验十七 醇和酚的化学性质.....	46
实验十八 醛和酮的化学性质.....	49
实验十九 羧酸及取代羧酸的化学性质.....	52
实验二十 酯化平衡常数的测定.....	55
实验二十一 胺和尿素的化学性质.....	56
第三部分 制备实验.....	60
实验二十二 正溴丁烷的制备.....	60
实验二十三 乙酰水杨酸的制备.....	62
实验二十四 乙酰苯胺的制备.....	64
实验二十五 N,N-二乙基-间-甲苯甲酰胺的制备	66
实验二十六 聚甲基丙烯酸甲酯的制备.....	68
实验二十七 尼龙-66的制备	69
第四部分 天然有机化合物的提取及分离	71
实验二十八 茶叶中咖啡碱的提取及分离.....	71
实验二十九 大黄中蒽醌类化合物的提取及分离.....	73
实验三十 丁香油的提取及丁香酚的分离.....	76

实验三十一 薄荷油的提取	78
第五部分 生物分子	80
实验三十二 脂类化合物的性质	80
实验三十三 卵磷脂的提取及其组成鉴定	82
实验三十四 碳水化合物的性质	84
实验三十五 葡萄糖的含量测定	87
实验三十六 氨基酸的纸色谱	89
实验三十七 蛋白质的盐析、沉淀与颜色反应	91
实验三十八 酪蛋白等电点的测定	93
实验三十九 血清蛋白醋酸纤维薄膜电泳	94
实验四十 核酸的分离及其组成的鉴定	96
第六部分 分子模型作业	98
一、碳链的立体状态及单键的可旋转性	99
二、构象	99
三、顺反异构(几何异构)	100
四、旋光异构	100
五、十氢化萘和甾族化合物的立体异构	101
六、碳水化合物	103
附录	
一 各实验的器材、药品和试剂	105
二 一些常见基团的红外特征吸收频率	115
三 质子的典型化学位移	115
四 水的蒸气压力表 (0~100℃)	116
五 元素原子量及酸碱溶液密度和百分组成	117
参考资料	121

第一部分 基本操作和技术

实验一 熔点测定

在有机化合物的鉴定中，通常要测定物理常数，如熔点、沸点等。熔点是有机物的重要物理常数之一。

当晶体物质加热到一定温度时，便从固态熔化而转变成液态。晶体的熔点，是指固液两相在标准大气压下达成平衡时的温度。纯粹的晶体有机物具有固定的熔点，从开始熔化到全部熔融的温度范围一般不超过 $0.5\sim 1^{\circ}\text{C}$ ，此熔融的温度范围称为熔程或熔距。不纯的固体有机物，其熔点降低（较纯物质的熔点为低），且熔程变长，因此测定熔点不仅可用来鉴定有机化合物，而且能判断其纯度。

有些化合物在熔融时发生分解，常用分解点作为一个物理常数以代替实际的熔点。对热不稳定的有机物在低于其熔点时即开始分解，生成的分解产物成为杂质，因此这种有机物的熔点就会降低。

在有机物的鉴定中，常采用测定混合熔点的方法，亦即测定熔点相同的未知物和已知物两者混合物的熔点，若混合物有熔点下降现象或熔程变长，则两者不是同一化合物，如果混合物的熔点不下降，可以认为是同种物质，虽然也有少数例外的情况，但测定混合熔点对于鉴定有机物仍具有实用意义。

测定熔点以毛细管法为最常用，其优点是装置简单，结果也相当正确。此外，尚可采用考弗勒（Köfler）熔点测定仪来测定熔点，此法为一微量熔点测定法。

操作

1. 毛细管法——梯尔（Thiele）熔点测定管

（1）毛细管的拉制：取 15 厘米洁净干燥的玻璃管 1 支，将其中部放在火焰上加热，并不断转动玻管，使之受热均匀。当烧至发黄变软时，从火焰中移出，水平地向两边拉开（见图 1-1），开始时拉得慢些，然后再快速拉长，使之成为 1 毫米内径的毛细管。将毛细管截成 15 厘米左右的小段，两端用小火封端，封端时将毛细管呈 45° 角在小火边沿处加热。使用时从中央割断即得两支熔点毛细管。



图 1-1 毛细管的拉制

（2）样品的填装：置 10 毫克研细的样品^{〔1〕}于一洁净干燥的表面皿上，用玻棒将细粉聚成一堆。取一端封闭的毛细管 1 支，将开口的一端插入样品粉末中，轻轻掀压使粉末进入。另取 1 支长约 35 厘米的干燥长玻管，竖立于表面皿上，把装有样品的毛细管开口向上自玻管上端投入，让其自由落下，由于振动，粉末就紧密地填在管底。重复上述操作多次，直至毛细管内装入高 2~3 毫米的紧密样品为止。用纸把粘附于毛细管外的样品

粉末拭去，以免沾污浴液。同一样品需填装两支毛细管备用。

(3) 仪器的装置：取梯尔熔点测定管（又称 b 形管）一支（图 1-2），在其中注入液体石蜡（或浓硫酸）作为传热液（浴液），装至与侧管上口相平即可。管口配一开口的软木塞，其中插入 1 支温度计^[2]，温度计的刻度应面向木塞开口处，便于观察温度。用橡皮圈将装好样品的毛细管固定在温度计的下端，使毛细管的样品部分位于水银球中部，然后将温度计连同毛细管插入梯尔管中，水银球的位置应在侧管上口与下口的中间。橡皮圈不能浸入浴液。

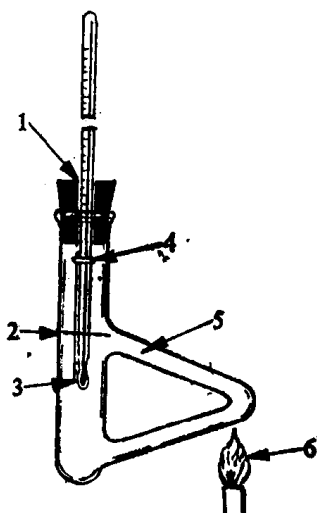


图 1-2 熔点测定装置
1. 切口木塞 2. 室温时浴液液面 3. 熔点毛细管
4. 橡皮圈 5. 浴液 6. 灯

(4) 熔点的测定：仪器装妥后，在熔点管的弯曲侧管底部用小火加热（如图 1-2 所示），利用浴液受热而引起的对流循环，使管内温度均匀上升。对每一样品至少测定两次，先进行粗测，按每分钟 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$ 的速度升高温度，可测得一近似熔点。然后把浴液冷却到近似熔点以下约 30°C ，换一支装有样品的毛细管（用过的毛细管不能再用），再进行精测，开始时升温可以稍快，当温度上升到比近似熔点低 10°C 左右时，调小火焰，使升温速度减慢到每分钟约 1°C ，并仔细观察毛细管中样品的变化。当管内样品开始凹陷，出现小液滴时为初熔，样品全部熔化为全熔，记下这两个温度，即为样品的熔点。

根据上述方法测定纯苯甲酸（或纯尿素）及不纯苯甲酸（或不纯尿素）的熔点。

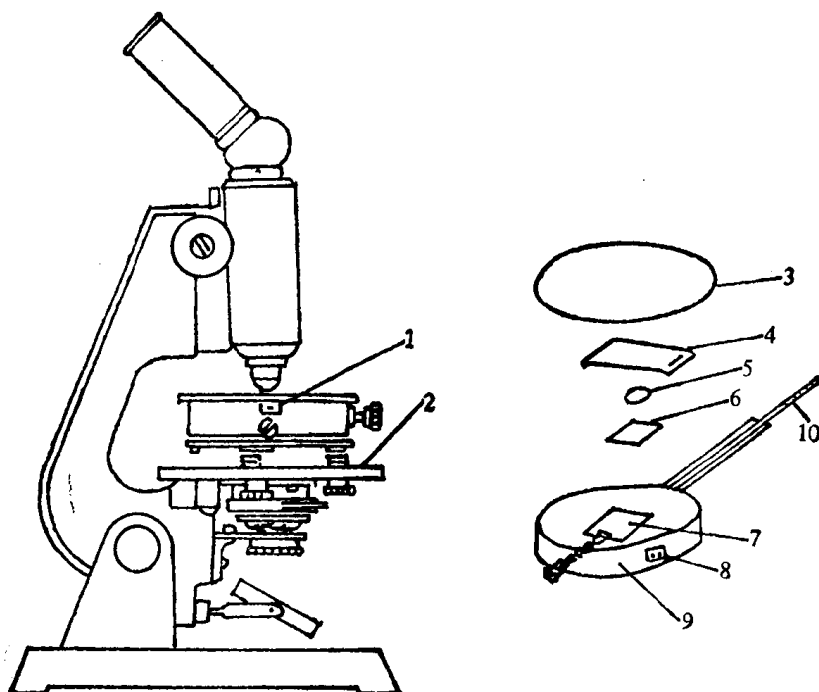


图 1-3 考弗勒熔点测定仪

1. 调节支持器的把手 2. 显微镜台 3. 圆玻璃盖 4. 桥玻璃 5. 盖玻片 6. 载玻片
7. 可移动载玻片的支持器 8. 中有小孔的加热板 9. 与电阻箱相连的接头 10. 校正过的温度计

2. 微量熔点测定法——考弗勒 (Köfler) 熔点测定仪

考弗勒熔点测定仪如图 1-3 所示。测定时,将少量待测样品的晶体置于洁净干燥的载玻片上,把玻片放入可移动的支持器内,调节支持器使晶体位于加热块的中心空洞上,用盖玻片盖住晶体,放上桥玻璃和加热板的圆玻璃盖,然后开启加热器,控制电阻,使在接近熔点时,温度上升为每分钟约 1°C 。将显微镜的焦点对准晶体,观察晶体的熔化,并从温度计上直接读出熔化时的温度,即为该样品的熔点。

用考弗勒熔点测定仪测定纯苯甲酸或尿素的熔点。

注释

- 〔1〕 被测定样品应放在干燥器或真空恒温干燥器内充分干燥,否则熔点将降低。
- 〔2〕 为了获得精确的熔点值,有必要将温度计加以校正。为此,可用该温度计测定各种标准样品的熔点(见下表),以实测温度对改正值作图,可得温度计校正曲线(如图 1-4 所示实例)。凡用此温度计测得的熔点,都可用此法所得的数值加以校正。

标准样品及其熔点

化 合 物	熔 点($^{\circ}\text{C}$)
水—冰	0
α -萘胺	50
苯甲酸苄酯	71
间二硝基苯	90
乙酰苯胺	114.5
苯甲酸	122.4
苯甲酰胺	128
尿素	132.8
水杨酸	158
琥珀酸	189
3,5-二硝基苯甲酸	205

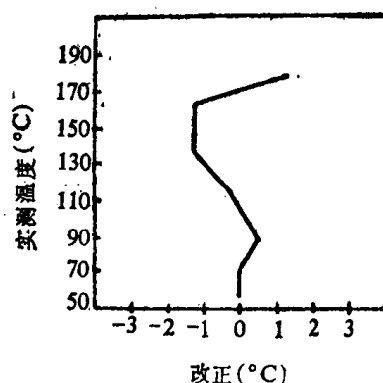


图 1-4 温度计校正曲线

问题

1. 测定熔点时,若温度上升速度太快,将对测定结果产生什么影响?
2. 毛细管中样品填装得过多,对测定结果有何影响?
3. 分别测得样品 A 和 B 的熔点均为 $121\sim 122^{\circ}\text{C}$,将两样品等量混合后,测得混合物的熔点为 $105\sim 113^{\circ}\text{C}$,此测定结果说明什么?

报告格式

1. 毛细管法测定熔点

化 合 物	熔 点 ($^{\circ}\text{C}$)	
	第一次测定	第二次测定
(纯)		
(不纯)		

2. 微量法测定熔点

化 合 物	熔 点 (°C)	
	第一次测定	第二次测定
(纯)		
(不纯)		

(丁维功)

实验二 沸 点 测 定

液体的蒸气压随温度升高而增大，当达到与外界大气压相等时，液体就开始沸腾。液体的蒸气压与标准大气压 (760mmHg) 相等时的温度，称为该液体的沸点。

液体的沸点对于外压是相当敏感的，外压降低时，沸腾时所需的蒸气压也下降，于是液体便在较低的温度下沸腾。沸点随外压而变化有如下经验规律：在 1 大气压附近，当压力每下降 10mmHg 时，多数液体的沸点约下降 0.5°C。在较低压力时，压力每降低一半，沸点下降约 10°C。

纯粹的液体有机物具有一定的沸点，而且沸程很短，一般为 1°C 左右。不纯液体有机物的沸点，取决于杂质的物理性质。如杂质是不挥发的，则不纯液体的沸点比纯液体的高，若杂质是挥发性的，则蒸馏时液体的沸点会逐渐上升（恒沸混合物例外），故沸点的测定也可用来鉴定有机物或判断其纯度。

测定沸点可用两种实验方法：样品数量较多时，可用常量法，即以常压蒸馏装置进行测定；样品量很少时，则可采用微量法，以熔点测定装置来进行。

蒸馏是将液体加热使成蒸气，蒸气经冷凝器冷凝为液体而收集于另一容器中的操作。在常压下进行的蒸馏称为常压蒸馏（装置如图 2-1 所示）。蒸馏是分离和提纯液态有机物的常用方法之一，通过蒸馏可以测定化合物的沸点。

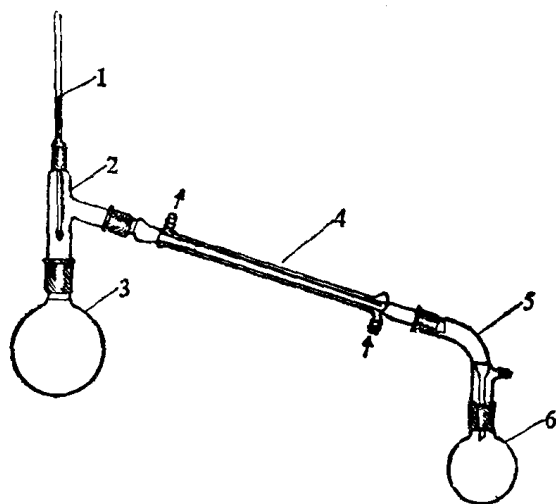


图 2-1 蒸馏装置(标准磨口仪器)

1. 温度计 2. 蒸馏头 3. 圆底烧瓶 4. 冷凝管 5. 真空接受管 6. 圆底烧瓶(接受器)

操作

1. 常压蒸馏法测定沸点

在一干燥的 150 毫升圆底烧瓶中^[1]，加入 50 毫升乙醇，投入沸石^[2]二三粒，依次装上蒸馏头、温度计^[3]、直型冷凝管及真空接受管，用另一圆底烧瓶作为接受器，并用橡皮管连接冷凝管的进水口和自来水龙头，出水口的橡皮管则通入水槽。装配好蒸馏装置后，随即开启冷凝水，并用热水浴加热烧瓶进行蒸馏。当瓶内乙醇开始沸腾时，调节火焰，控制每秒蒸出 1~2 滴馏出液。在蒸馏过程中，应使温度计的水银球一直附有冷凝的液滴，此时的温度为液体与蒸气平衡时的温度，温度计的读数^[4]即为馏出液乙醇的沸点。记录所测得的沸点。

蒸馏完毕^[5]，应先移去热源，然后停止通水，依次拆下接受器、真空接受管、冷凝管、温度计、蒸馏头和烧瓶，最后将馏出的乙醇和残留在烧瓶中的乙醇分别倒入回收瓶中。

2. 微量法测定沸点

取一支长约 8 厘米、直径为 4~5 毫米、下端封闭的薄壁玻璃管，在其中加入乙醇 4~5 滴，再在管中插入一支上端密封开口向下的毛细管。用橡皮圈将此沸点测定管固定在温度计的一侧，使乙醇液面与温度计水银球上限平齐，如图 2-2 所示。然后将温度计连同测定管一起置于盛有浴液的梯尔管中，将梯尔管加热升温，温度超过样品沸点时，即有一连串小气泡从毛细管末端放出，此时即可停止加热，让浴液慢慢冷却，由于温度下降而气泡逐渐减少。注意观察毛细管末端不再放出气泡，而液体开始进入毛细管时的温度，此温度即为乙醇的沸点。记录此温度于报告中。

注释

〔1〕 选用烧瓶的大小由所蒸馏的液体的体积来决定，通常液体应占烧瓶容积的 $\frac{1}{3} \sim \frac{2}{3}$ 。

〔2〕 液体加热时，会产生局部过热，当温度超过沸点时，产生的大量蒸气可使液体突然喷出，这种现象叫做“暴沸”。若事前加入二三粒沸石（小碎瓷片）或毛细管束，就可防止暴沸。瓷片具有很多小孔，孔内含有空气，当温度升高时，小孔中空气以小气泡逐渐放出，成为产生蒸气的核心，使沸腾平稳。沸腾停止后重新加热，必须加入新的沸石。

〔3〕 温度计的水银球上端应与蒸馏头支管口下端相平。

〔4〕 常压蒸馏法中温度计的读数往往低于实际的沸点。

因为温度计暴露在空气中的那段汞柱比浸没在蒸气中的汞柱冷，冷汞柱的膨胀程度小于热的汞柱，因此必须改正温度计读数。改正公式如下：

$$\text{实测温度的改正值} = 0.000154(T - t_1)(T - t_2)$$

式中 0.000154 为温度计中汞的膨胀系数； T 为实测温度， t_1 是温度计受热部分结束处的读数， $T - t_1$ 是二者之差，表示温度计暴露在空气中的汞柱高度； t_2 是蒸馏装置外面空气的温度， $T - t_2$ 是实测温度和此温度之差。实际上，在测定高沸点液体的沸点时才

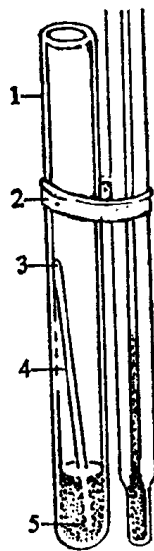


图 2-2 微量法测定沸点

1. 5毫米玻管 2. 橡皮圈
3. 封闭端 4. 毛细管
5. 开口端

需改正，对低沸点液体不需改正。

〔5〕切勿蒸干，以免发生可能的爆炸。

问题

1. 测定沸点时，如果外压小于 1 大气压，将对测定结果产生什么影响？
2. 用常压蒸馏法测定物质沸点时，如果温度计水银球的位置过高或过低，测得的沸点偏高还是偏低？为什么？

报告格式

1. 常压蒸馏法测定沸点

化 合 物	沸 点 (℃)

2. 微量法测定沸点

化 合 物	沸 点 (℃)

(丁维功)

实验三 折光率测定

折光率是物质的一种重要的物理常数，常用于药物或精油的鉴定，并用来检验化合物的纯度。

光从一种透明介质进入另一种透明介质时，由于它在两种介质中的传播速度不同，就会产生折射现象。根据折射定律，在确定的外界条件(如温度、压力等)下，单色光从介质 A 进入介质 B 时，入射角 α 和折射角 β 的正弦之比与这两个介质的折光率 N (介质 A 的) 和 n (介质 B 的) 成反比，即

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n}{N}$$

若介质 A 是真空，则其 $N=1$ ，于是 $n=$

$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$ ，此时介质 B 的折光率 n 称为绝对

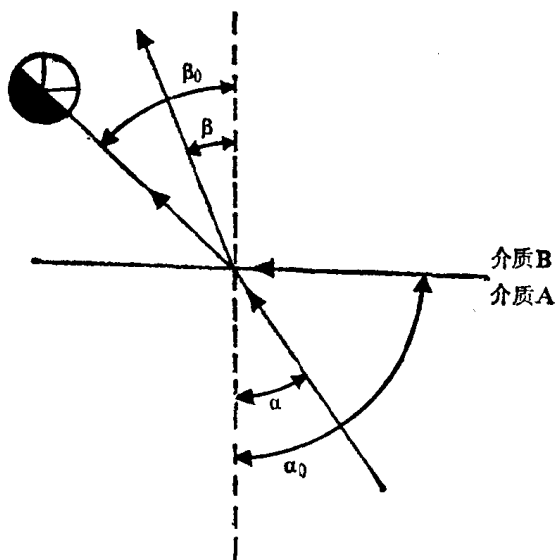


图 3-1 光的折射

折光率。通常测定折光率都是以空气作为比较标准，这是因为空气的折光率几乎等于 1 之故。

若A是光疏介质，B是光密介质，即 $n_A < n_B$ ，则折射角 β 必小于入射角 α 。当 α 为 90° ， $\sin\alpha=1$ ，这时的折射角达到最大值，称为临界角，用 β_0 表示。 β_0 与折光率 n 的关系为：

$$n = \frac{1}{\sin\beta_0}$$

可见，通过测定临界角 β_0 ，就可得到折光率，这就是本实验用阿贝 (Abbe) 折光仪测定折光率的基本光学原理。为了测定 β_0 值，折光仪设计成让单色光自 $0^\circ \sim 90^\circ$ 的所有角度从介质A射入介质B，这样介质B中临界角以内的整个区域都有光线通过，因而是明亮的，而临界角以外的全部区域则无光线通过，所以是暗的。

若在介质B上方用一目镜观察，就可看到分界线十分清楚的一半明一半暗图像 (如图 3-2 所示)。测定样品时，通过调节棱镜位置，使明暗两区的界线与目镜中刻上的“十”字交叉线的交点重合，便可从折光仪的标尺上直接读出已换算而得的该样品的折光率。

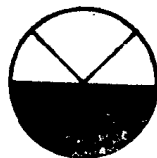


图 3-2 折光仪视野

物质的折光率不但与其结构和光的波长有关，而且还受到温度等因素的影响，因此需注明所用光的波长和温度，通常用 n_D^t 表示。D 表示波长为 $5890 \text{ \AA}$ 的钠光，t 是测定时的温度。许多液体有机物，当温度增高 1°C ，折光率就下降 4×10^{-4} 。在某一温度下测得的折光率可以换算到规定的温度，换算公式如下：

$$n_D^T = n_D^t + 4 \times 10^{-4}(t - T)$$

上式中， n_D^T 为规定温度时的折光率； n_D^t 为实验温度下的折光率；T 为规定温度；t 为实验时的温度； 4×10^{-4} 为温度每增减 1°C 时的校正系数。

本实验所用的阿贝折光仪其结构如图 3-3 所示。

操作

1. 仪器的准备

将折光仪放在光线充足的平台上^[1]，装上配套的温度计，用橡皮管把恒温水浴与折光仪相连接，导入 20°C 的恒温水，待温度平衡后，再进行测定。也可直接在室温下测定，再根据换算公式算出 n_D^{20} 。

2. 读数的校正

打开折光仪的两棱镜，用拭镜纸沾取丙酮或乙醚，顺一个方向轻轻拭净棱镜面。在标准玻块的抛光面上加 1 滴溴代萘，将其贴在折射棱镜的抛光面上，标准玻块抛光的一端应向上。调节反光镜，使两镜筒视场明亮，然后转动棱镜转动手轮，使读数

镜内所示刻度与标准玻块上之数值相同。此时观察目镜内明暗分界线是否在十字交叉线的交点上，若有偏差，则用附件方孔调节扳手转动示值调节螺钉，使明暗分界线调整至交叉点上。在以后测定过程中此调节螺钉不许再动。

3. 样品的测定

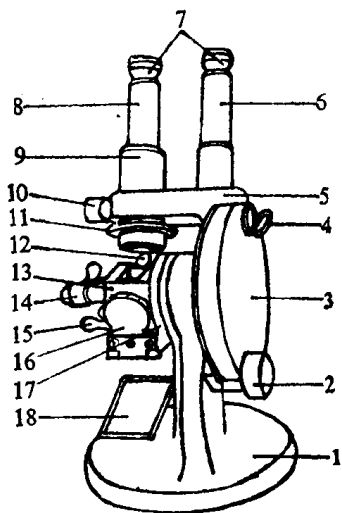


图 3-3 阿贝折光仪结构图

1. 底座 2. 棱镜转动手轮 3. 圆盘组(内有刻度板) 4. 小反光镜 5. 支架
6. 读数镜筒 7. 目镜 8. 望远镜筒 9. 示值调节螺钉 10. 阿米西棱镜手轮
11. 色散值刻度圈 12. 棱镜锁紧扳手 13. 棱镜组 14. 温度计座 15. 恒温计接头
16. 保护罩 17. 主轴 18. 反光镜