

高等医药院校实验教材

(供医学、检验、口腔、卫生等专业用)

有机化学实验

罗一鸣 徐光保 刘世勤 尹鲁生 范俊源编

湖南医科大学有机化学教研室

编 者 的 话

有机化学实验,除了进一步加强和巩固课堂所学知识以外,其主要任务,是使学生熟悉和掌握基本的有机化学实验技术和操作方法,并通过观察、思考和总结实验中所产生的各种现象和结果的锻炼,培养学生动手和科学思维能力。这无疑是一项重要任务,因而忽视和削弱实验课的做法都是不妥的、有害的。所以应该重视实验课的教与学。

像以往一样,在上述精神的指导下,借这次重印的机会,对有机化学实验进行了部分修订,具体分工为:范俊源(前言,第一部分,实验十、十一和十七);刘世勤(实验一至五);徐光保(实验六至九);罗一鸣(实验十二至十六和二十);尹鲁生(实验十八、十九和附录);最后由罗一鸣编排归总并校核全文。

不妥和错误之外,望不吝赐教。

编 者

1994、9、20

目 录

第一部分 有机化学实验的一般知识	(1)
一、实验室规则	(1)
二、实验室的安全	(2)
三、事故处理	(2)
四、常用仪器	(3)
第二部分 基本操作技术	(5)
实验一、玻璃管(棒)的简单加工	(5)
实验二、熔点的测定	(9)
实验三、蒸馏和沸点测定.....	(11)
实验四、水蒸气蒸馏.....	(14)
实验五、减压蒸馏.....	(16)
实验六、折光率的测定.....	(19)
实验七、萃取.....	(22)
实验八、柱层析.....	(25)
实验九、薄层层析.....	(27)
实验十、纸层析.....	(29)
实验十一、纸上电泳.....	(32)
实验十二、模型作业:构造异构和构象异构	(35)
实验十三、模型作业:顺反异构和对映异构	(37)
第三部分 有机化合物的性质与制备	(39)
实验十四、烃、卤代烃、醇和酚的性质.....	(39)
实验十五、醛、酮、羧酸及其衍生物的性质.....	(40)
实验十六、苯胺、尿素和糖类的性质	(43)
实验十七、乙酰苯胺的制备.....	(45)
实验十八、阿斯匹林的制备.....	(48)
实验十九、乙酸异戊酯的制备.....	(50)
实验二十、习题课.....	(51)
第四部分 附录	(55)
一、试剂的规格和保管.....	(55)
二、常用试剂的配制.....	(56)
三、干燥与干燥剂.....	(56)
四、英汉名词术语对照表.....	(58)

第一部分 有机化学实验的一般知识

一、实验室规则

为了保证实验的正常进行和培养良好的实验室作风,学生必须遵守下列实验规则:

1、按照教研室公布的实验进度表进行实验,实验前必须预习实验内容,明确实验目的、原理和操作方法,做到实验前心中有数,没有预习则不得进行实验,实验结果不好须重做。

2、每人一套常用仪器,平时放入柜中,临时性的增补仪器放在台面上,各班同学轮流使用。每次实验前要加以检查清点,如有缺少或破损应立即报告老师登记,并申请补发或更换,共同维持完整的一套仪器。

3、按照实验指导规定的手续,以严肃、认真的态度进行实验。不得擅自更改实验内容和试剂用量。实验时,要求在老师的指导下独立操作,认真观察和记录实验现象和结果,思考现象产生的原因,检查结果是否与预期的相符,培养独立思考和独立工作的能力。

4、养成良好的实验习惯,合理布局实验台上的仪器(高的仪器如铁支台、量筒等,应放在实验台的远端,矮小仪器可放在近端)做到有条不紊,随时保持台面整齐清洁。书包应挂妥,不得放在台上。

5、实验室内不得高声喊叫或谈笑喧闹,保持环境安静。

6、实验时,不得做与本实验无关的事情,不准擅自离开实验场所。

7、用过的酸碱应倒入指定的磁缸中,不得倒入水槽内。火柴梗与废纸也不能丢入水槽或地面上,应放在实验台一固定处,实验后一齐清除丢入字纸篓或废物缸中。

8、小心使用各种仪器,如有破损,应主动请求老师补发并酌情赔偿。实验仪器和药品不准私自带出实验室。

9、实验做完后,要将仪器洗净,点齐放还原处,并把实验台收拾清洁、经老师认可后才能离开实验室。

10、实验报告内容,包括实验名称、日期、目的、简要操作,反应方程式,实验结果,实验中的现象以及对现象的解释或结论。按时认真写好报告,交老师批阅。报告要求字迹工整,条理分明,概念清楚,不合格的报告,必须重写。

11、每次实验后、均由本室同学轮流值日,搞好全室的卫生工作(整理公用仪器、药品;扫地、清理桌面、凳子、水槽等),值日生最后离开实验室时要检查水、电、窗子是否关妥。

二、实验室的安全

有机化合物大多数是易燃、易爆、有毒的。因此实验时,学生必须遵守安全规则,严格执行操作规程,才能预防事故的发生,保证实验正常进行。

1、易燃的有机化合物,特别是挥发性的有机化合物如乙醚、酒精、石油醚、汽油、苯等,应远离火源。

2、在实验室中接触的有机化合物,不少是有毒的(如苯、苯酚、苯胺、硝基苯、氯仿、四氯化碳、溴、2,4一二硝基苯肼),因此切勿让药品不必要的与皮肤接触,不得用口尝试任何药品。实验室要注意通风,尽量避免吸入药品烟雾和蒸气。

3、装置仪器时,应首先选定主要仪器的位置,然后按一定的顺序,逐个地装配其它仪器。玻璃仪器的夹持,必须注意位置恰当,松紧适宜,切忌使仪器的任何部分承受过度的压力或张力。拆卸仪器时,要按装配时相反的顺序逐个拆除。粗心地安装和拆卸,不仅会损坏仪器,导致实验失败,而且可能带来危险,引起外伤。

4、实验开始前应检查仪器是否完整无损,装置是否正确稳妥,要征求指导老师同意后,才可进行实验。

5、实验进行时,不得随便离开岗位,要随时注意反应进行情况和装置是否漏气、破裂等现象。

6、当进行有可能发生危险的实验时,要根据实验情况采取必要的安全措施。

7、严禁在实验室内吸烟或吃食物。实验结束后要洗手。

8、熟悉安全用具如灭火器材、急救药箱的放置地点和使用方法,并妥善保管,不准挪为它用。

9、遵守安全用水、用电规则,防止发生水灾、火灾和触电事故。

三、事故处理

一旦发生事故,室内全体人员应冷静沉着,积极配合指导老师有序地进行应急处理,切不可惊慌失措。

1、酸碱灼伤:如遇浓酸碱灼伤皮肤,应立即在自来水下冲洗,酸灼伤时,水洗后再用3%碳酸氢钠溶液(或稀氨水、肥皂水)处理。碱灼伤时,水洗后用10%醋酸溶液处理,最后用水将余酸或余碱洗净。

2、酸碱溅入眼内:有酸液溅入眼内时,立即用大量自来水冲洗眼睛,再用3%碳酸氢钠溶液洗眼,有碱液溅入眼内时,用大量自来水冲洗眼睛,再用饱和硼酸溶液洗眼,最后用蒸馏水将余酸或余碱洗净。

3、烫伤:不要用水冲洗患处,烫伤不重时,可涂抹甘油、万花油或者用蘸有酒精的棉花包裹伤处。烫伤较重时,立即用满蘸饱和苦味酸溶液(或饱和高锰酸钾溶液)的棉花或纱布贴上。用这种方法通常可以很快止痛,并可防止起泡。再到医务室处理。

4、创伤:有玻璃、铁器等刺伤时,先将伤处碎玻璃等取出,可用双氧水(3% H_2O_2)溶液抹涂,或涂紫药水(红汞碘酒亦可)。

5、火灾:不慎失火时,应立即将电源切断,打开窗户,熄灭附近的明火,将周围可燃性液体移远,同时迅速将火扑灭。

(1)有机溶剂或油类着火时,火势小,可用湿抹布或砂扑灭,切勿用水冲浇。火势大时,可用二氧化碳灭火器或酸碱泡沫式灭火器扑灭。

(2)电着火时,首先切断电源,并用四氯化碳灭火器扑灭。

(3)衣服着火时,不要惊惶乱跑,须镇静,这时若躺在地上打滚,能迅速将火熄灭。

四、常用仪器

图 1—1 是有机化学实验常用仪器图。在无机化学实验中用过的烧杯、试管等均从略。



(1) 平底烧瓶



(2) 圆底烧瓶



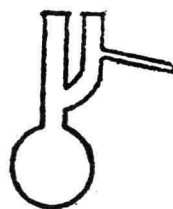
(3) 三颈烧瓶



(4) 三角烧瓶



(5) 蒸馏烧瓶



(6) 克氏蒸馏烧瓶



(7) 直形冷凝管



(8) 空气冷凝管



(9) 球形冷凝管



(10) 蛇形冷凝管



(11) 圆形分液漏斗



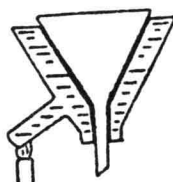
(12) 锥形分液漏斗



(13) 滴液漏斗



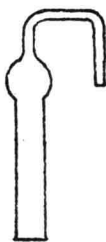
(14) 布氏漏斗



(15) 热滤漏斗



(16) 干燥管



(17) 吸滤瓶



(18) 接液管

图 1—1 有机化学常用仪器

第二部分 基本操作技术

实验一 玻璃管(棒)的简单加工

一 目的

- 1、掌握酒精喷灯(或煤气灯)的使用方法。
- 2、通过动手加工过程学会玻璃管(棒)的切断、弯曲、拉丝、烧圆等操作技术。

二 用品和工具

酒精(或煤气)、镊子一把,酒精喷灯、石棉网、玻璃管三根、玻璃棒一段,橡皮帽 2 只。

三、基本操作

1、加热用的仪器

(1)煤气灯的使用方法 实验室中常用的煤气灯的构造如图 1—2 所示。这种煤气灯不仅能调节空气的输入,并能同时调节煤气的流入量。转动 A 能调节空气的输入,煤气由 C 进入 D 中,旋转 B 就可调节煤气的流入量。

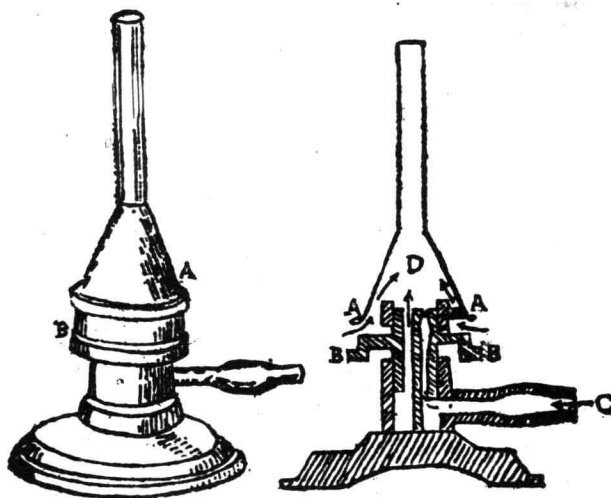


图 1—2 煤气灯

使用煤气灯时,先关闭空气门,点燃火柴、扭开煤气门,在管口上约 3—4 厘米处引火,煤气立即燃着。这时因空气不足,火焰呈黄色,温度较低。逐渐加大空气的流入量,煤气的燃烧就逐

渐完全,此时火焰近于无色或淡蓝色。在煤气火焰中各部分的近似温度如图 1—3 所示。煤气灯调节好以后,如要减小火焰,应先把空气门调小,然后再调小煤气门。关灯时,关闭煤气笼头即可。有些煤气灯的煤气调节螺旋装在管底或灯座上边圆柱体的一侧,在使用前务必弄清楚。

(2)酒精喷灯的使用方法 在没有煤气灯的地方常用酒精喷灯(或酒精灯),酒精喷灯用于温度高的实验(如玻管的弯曲、拉丝等),酒精灯用于温度不需太高的实验(如毛细管的封底)。

酒精喷灯的构造与煤气灯类似,只多了一个贮存酒精的空心灯座(或吊筒)和一个燃烧酒精用的预热盆如图 1—4 所示。使用前,先在预热盆内注入一些酒精,点燃酒精使灯管受热,待预热盆内酒精接近烧完时,打开开关使酒精从灯座(或吊筒)内进入灯管而受热汽化,并与来自空气进入孔的空气混合,用火柴点燃,可得到煤气灯一样的高温。实验完毕时只要关闭开关,就可熄火。

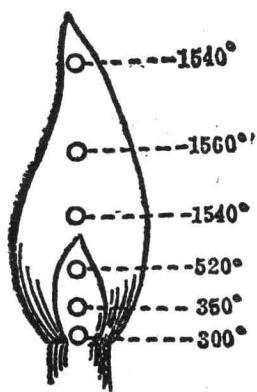


图 1—3 火焰的温度

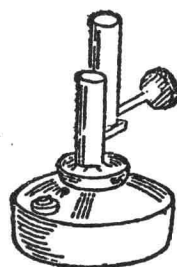


图 1—4 酒精喷灯

2、玻璃管(棒)的简单加工

(1)玻璃管的洗净 玻璃管在加工前,首先要洗净,玻璃管内的灰尘,用水冲洗就可洗净。如果管内附着油腻的东西不能用水洗净时,可浸在洗液里,浸数小时后取出用水冲洗。较粗的玻璃管,可用小布条擦去管内的脏物。

玻璃管洗净后,必须干燥才能加工。干燥的方法,可放在空气中晾干或在烘箱中烘干。此次实验用的玻管技术室已准备好,不必洗净和烘干。

(2)玻管的截断 按照需要的长短用三角锉刀把长玻璃管切断,切断过程包含锉痕和折断两步。将一根玻璃管平放在桌上,用手按着,取一三角锉或砂轮,垂直地紧压在要切断的玻璃管(棒)面上向后拉(或向前推亦可,注意只能按同一方向锉,不可来回锉,否则会损伤锉刀并割痕粗,折断后会不整齐),以便在玻璃管上锉出一段锉痕(约管围的 $\frac{1}{4}$ 左右),然后两手握住锉痕的两旁,锉痕向外,两大姆指放在锉痕对面,轻轻向外压,两手向里用力,玻璃管(棒)就顺着锉痕整齐地折断。见图 1—5 所示。

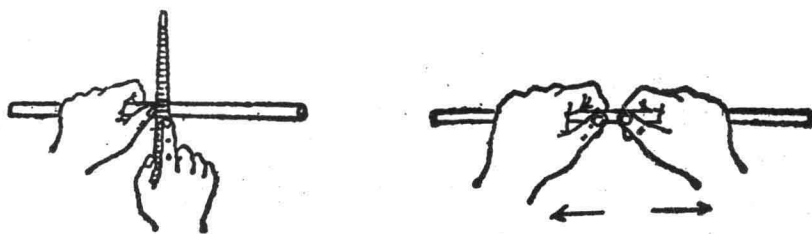


图 1—5 玻璃管(棒)锉痕和折断

(3)弯曲玻璃管和管口烧圆

两手持玻璃管,平放在火焰中,先在弱火焰上将管烤热,再置于氧化焰中(即兰色还原焰之上约 2 毫米处),如图 1—6 所示。

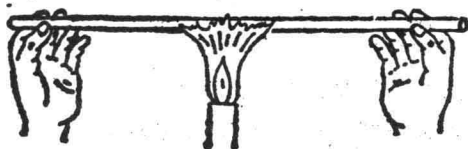
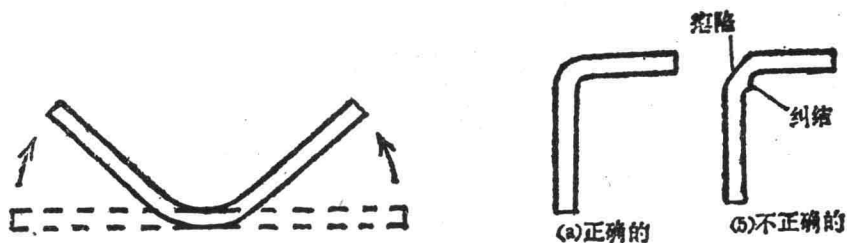


图 1—6 加热玻璃管

加热玻璃管时,还要求两手等速缓慢旋转玻璃管,以使受热均匀,当玻璃管的受热部分发出黄红光而且软化时,应立即将玻璃管移离火焰,然后轻轻地顺势弯至一定的角度(90° 或 60°)。弯曲时,要求玻璃管不出现瘪陷或纠结如图 1—7 所示



弯管操作

弯成的玻璃管

图 1—7

如果玻璃管要弯成较小的角度,可分几次弯成。不过每弯曲一次后,玻璃管不能立刻加热弯曲,

而一定要放在石棉网上,冷却数分钟,然后再重复上述操作,直到弯成所需的角度为止;但在多次加热同一玻璃管时,玻璃管各次的加热中心应稍有偏移。

在弯曲操作中,要注意以下几点:如果两手旋转玻璃管的速度不一致,则弯成的玻璃管会出现歪扭,即两臂不在同一平面上。玻璃管如果受热不够,则不易弯曲,并易出现纠结或瘪陷,如果受热过度,则弯成的玻璃管在弯曲处管壁常常厚薄不匀或出现瘪陷。在一般情况下,不应在火焰上弯玻璃管,烧热的玻璃管处不能用手去触,否则灼伤手,烧热的玻璃管应放在石棉网上慢慢冷却,不可直接放在桌面上。

玻璃管的断口常很锋利,容易割伤皮肉,可将弯曲好且已放冷的玻璃管端,放在氧化焰中,边烧边转动,直到管口圆滑。

(4)烧制玻棒 取一段玻璃棒(直径3毫米左右),用锉刀锉痕并折断成16厘米或20厘米长,将其端在氧化焰上烧红,待端的边缘熔圆滑,放在石棉网上冷却后即得。

另一方法是:取直径3毫米,长约30厘米之玻棒,将其中部放在氧化焰中烧软后,拉丝至直径为0.5~1毫米。用锉刀切断,再将两端在火焰中烧至光滑。如图1—8所示。

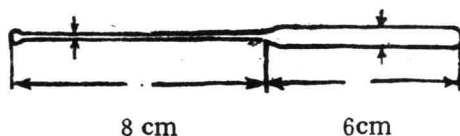


图1—8 玻棒

(5)拉毛细管

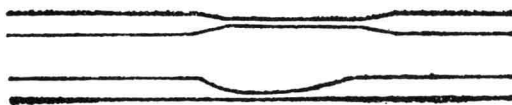
取一根清洁干燥的、直径为1厘米、壁厚为1毫米左右的玻璃管,放在灯焰上加热。火焰由小到大,不断转动玻管,当烧至发黄变软时,将玻璃管移离火焰,两手同时握玻管作同方向来回旋转,水平地向两边拉如图1—9所示。开始拉时要慢些,然后再较快地拉长,使之成为内径为



拉测熔点用的毛细管

良好

不好



拉丝后的玻管

图1—9

1毫米左右的毛细管。再将其内径为1毫米左右的毛细管截成长为15厘米左右的小段,两端用酒精火焰封闭(封闭时将毛细管呈45°角度在小火的边缘处一边转动,一边加热),冷却后放在试管内,准备以后测熔点用或微量沸点管的内管测沸点用。使用时只要将毛细管从中央有小砂轮割痕折断,即得两根熔点管。

用上法拉成内径为 3—4 毫米的毛细管、截成长 7—8 厘米，一端用小火封闭，作为微量沸点管的外管。两根粗细不同的毛细管可构成沸点管。

(6) 烧制毛细滴管

取一根内径为 3 毫米长约 16—20 厘米之玻璃管，平持于酒精喷灯的氧化焰中，依前法加热均匀并转动之。待玻管烧软后，移离火焰，拉其两端使成毛细管，冷却后，用锉刀锉痕折断，管口较粗的一端在氧化焰上烧至黄红色，取出，倒垂直在石棉网上轻压一下，端边缘卷粗且平滑，冷却后套上乳头状橡皮帽，即得两根毛细滴管。

本次实验可不交实验书面报告，将自己制作的毛细管、滴管、弯曲玻璃管经指导教师验收合格、收藏在实验柜内留用，清理好工作台才能离开实验室。

思考题

弯曲的玻璃管为什么在弯曲处常出现纠结或瘪陷？应如何防止？

实验二 熔点的测定

一 目的

① ^{melting point m.p.} 了解熔点测定的意义，掌握用毛细管法测定有机化合物熔点的原理和操作。

二 原理

熔点是晶体物质的重要物理常数之一。晶体物质加热到一定温度时，即可从固态转变为液态，固—液处于平衡状态，此时的温度就是该化合物的熔点。大多数有机化合物的熔点都在 400℃ 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。

② 纯晶体有机化合物从开始熔化到全部熔完的温度范围叫熔距。熔距很小，一般为 0.5—1℃。但是，当有少量杂质存在时，熔点比纯物质低，且熔距宽。因此熔点的测定可用来鉴定物质和判断物质的纯度。

如测定熔点的样品为两种不同的有机物的混合物，例如肉桂酸和尿素，尽管它们各自的熔点为 133℃ 和 132℃，但它们如按不同的比例混合，再测熔点时，则比 133℃ 低，（可能低 40—50℃）而且熔距大，这种现象叫混合熔点下降。这种混合熔点试验，可用来判断这两种有机物是同一化合物还是两种不同的化合物。（见图 2—1）

三 仪器药品

毛细管、50 厘米长玻璃管、200℃ 温度计、泰利熔点管 (Thiele tube)、酒精灯、橡皮圈、石蜡油。自由夹，铁架台。

样品：分析纯尿素、分析纯肉桂酸、肉桂酸和尿素的混合物 (1:1)。

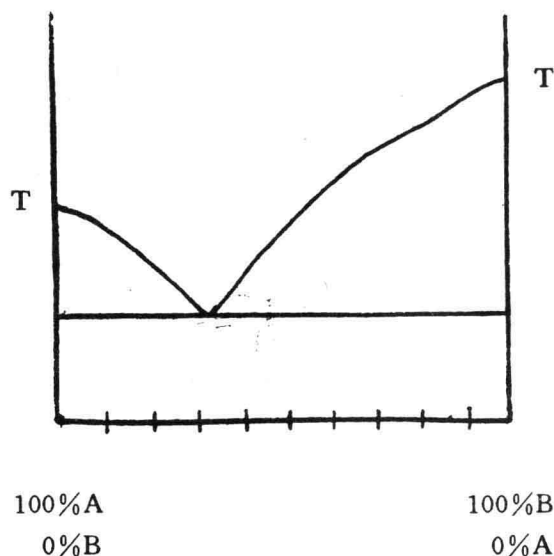


图 2—1 混合物的百分组成和熔点的关系

四 操作步骤

1、熔点测定器的装置

在泰利熔点管中加入传热用的液体石蜡油〔注一〕至侧管管口处，将泰利管夹在铁支台上的自由夹中(松紧适宜，太紧会夹破泰利管，太松则泰利管滑下打破)，调节自由夹的高度使其便于加热。另取温度计穿入有孔和有切口的软木塞中，用此塞塞好泰利熔点管(要塞紧，否则温度计滑下打破泰利管)，调节温度计，使水银球位于支管与底部的中间，且不靠拢熔点管壁，由于热流循环，可使受热均匀。(如图 2—2)

2、样品的填装

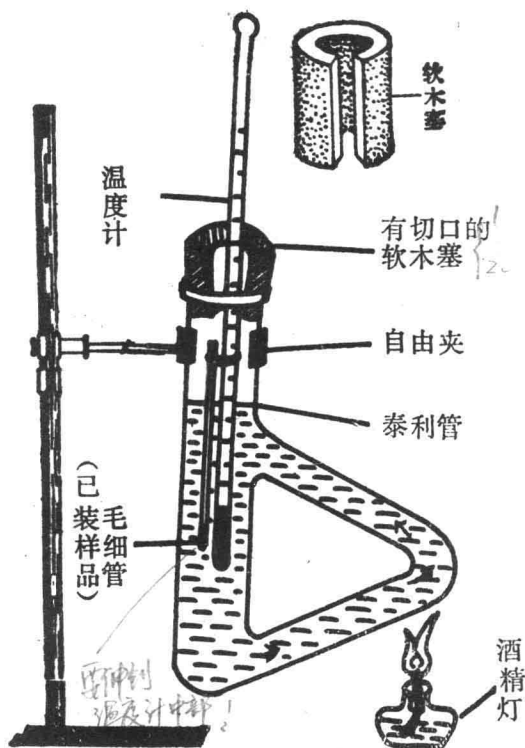
取样品 0.1 克置于干净的表面皿中(或点滴板的穴中)用小试管的底部研成粉末并聚成小堆，再取毛细管开口一端倒插入粉末堆中，迫使样品挤入管中，把开口一端向上，使其在一根竖立长约 50 厘米的玻管中自由坠落，使样品落入毛细管底部，如此反复操作，直至样品约 2~3 毫米高为止。注意样品一定要研得很细，装样要紧密，样品中如有空隙，就不易传热。

3、测定手续

将一支装有样品的毛细管，用橡皮圈固定在温度计上(橡皮圈及毛细管的开口不得浸入石蜡油中)，使毛细管中的试样位于水银球的中部(见图 2—2)，然后用酒精灯加热泰利管的侧管底部。由于热流循环，温度计水银球附近的液温接近一致。加热的速度可控制在每分钟上升 3~4℃，同时注意观察毛细管内样品开始出现液体时的现象和温度，将此温度记录下来作为粗略熔点。停止加热，待管内温度下降 20 度时，换另一支装同样品的毛细管进行精测，此时要小心加热，使温度每分钟上升 1~2℃，仔细观察并记录毛细管中试样开始出现液体时(常伴有软化、收缩现象)的温度以及固体完全消失时(呈透明液体)的温度，此温度区间即为熔点距〔注

二)。读数精确到小数点后一位。

移去酒精灯,使泰利管内的液体下降 40°C 左右,按以上方法测定其它试样(纯试样及混合试样)的熔点。同样进行粗测与精测。测得结果记入下表:



试样	尿素	肉桂酸	混合样
熔点			
粗测	130°C	134°	$96^{\circ}\sim 127^{\circ}$
精测熔距	$128.0^{\circ}\sim 128.5^{\circ}$	$133.5^{\circ}\sim 134.5^{\circ}$	

〔注一〕常用的传热液体有石蜡油、浓硫酸和磷酸,分别可用于 220°C 、 250°C 和 300°C 以下。

〔注二〕这样测定的熔点,可能由于温度计的刻度不准有误差,关于温度计的校正,可参阅其他的有机化学实验教材。

〔注三〕一根盛样品的毛细管只能测定一次,因为样品经熔化时会有晶形变化或分解或失去结晶水等现象发生。

思考题

1、插温度计的软木塞为什么要有一个切口?

2、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要慢一些?

3、今有两瓶白色粉状化合物,测得熔点均为 $120\sim 121^{\circ}\text{C}$,将它们按任何比例混合后测得熔点仍为 $120\sim 121^{\circ}\text{C}$,这说明什么?

4、是否可以使用第一次测过熔点的样品管再作第二次测定,为什么?

实验三 蒸馏及沸点的测定

一 目的

了解测定沸点的意义,掌握常压蒸馏的原理、操作,学会利用蒸馏测定沸点的方法。

二 原理

沸点是物质的重要物理常数之一,当液态物质受热时,蒸气压增大,待蒸气压大到和大气压相等时,即有气泡从液体内部逸出,液体不断气化而达到沸腾,此时的温度称为液体的沸点。每种纯液态有机化合物具有一定的沸点,其沸程在 $0.5\sim 1.0^{\circ}\text{C}$ 范围内。若物质不纯,则沸程增

大,所以可利用测沸点来鉴别液态有机化合物及其纯度。

蒸馏就是将液态物质加热至沸腾变为蒸气,又将蒸气经过冷凝变成液体这两个过程的联合操作。利用蒸馏可将沸点相差较大的液态混合物分开。蒸馏时,沸点较低者先蒸出,沸点较高的后蒸出,不挥发的留在蒸馏瓶内,这样可达到分离和提纯的目的。此基本操作,必须熟练掌握。

纯液体物质在蒸馏过程中,从蒸馏开始到蒸馏完毕,沸点不变或变化很小(如图 3—1a)。蒸馏一个 A 和 B 的混合物时(若 A、B 两液体的沸点接近),则沸点不能维持恒定不变,它随着蒸馏的进行而逐渐升高(如图 3—1b),此时 A、B 两成份不能很好地分离,如果 A、B 的沸点相差很大,则低沸点物质几乎维持在恒定的温度下蒸出,低沸点物质蒸出后,温度随即上升,再次维持在较高温度下蒸出高沸点物,这种情况 A、B 两成份能得到分离(如图 3—1c)。

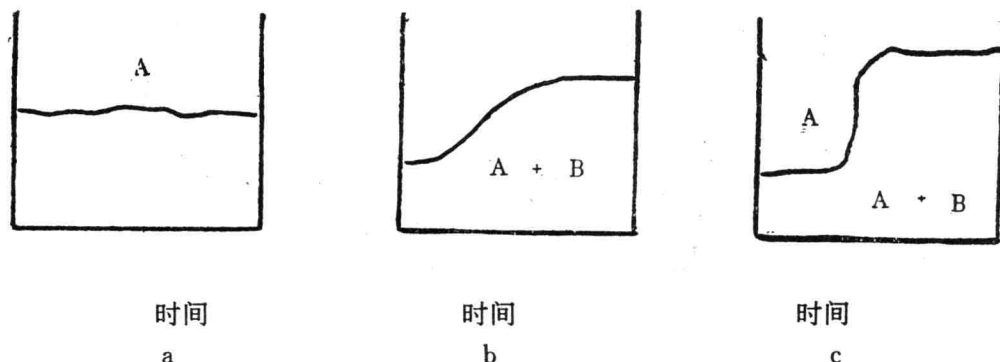


图 3—1 蒸馏的三种类型

为了防止蒸馏时暴沸,应加入沸石(或一端封口的毛细管,因沸石的微孔和毛细管中的空气,可作为液体沸腾时的气化中心),使蒸馏液平稳沸腾。如加热后,发觉未加沸石或沸石失效时,千万不能匆忙投入沸石,一定要在液体冷却至沸点以下才能加入,否则将会引起猛烈的暴沸,甚至发生火灾事故。

据蒸馏液体沸点不同选用不同的冷凝管,蒸馏沸点在 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的液体选用直形冷凝管。蒸馏沸点在 80°C 以下的选用球形或蛇形冷凝管。蒸馏沸点高于 150°C 则常用空气冷凝管。

三 仪器药品

磨口圆底烧瓶,蒸馏头,磨口直形冷凝管,接液管,三角瓶, 100°C 标准磨口温度计,橡皮管,沸石,铁架台,自由夹,铁丝网,250ml 烧杯,蒸馏液及待测液(工业酒精)。

四 操作步骤

1、蒸馏仪器装置

蒸馏装置由加热气化、冷却和接受三部分组成。安装的原则是由下至上,由左至右首先将

圆底烧瓶(100 毫升)夹在铁支台的自由夹中(注意松紧合适),调节自由夹的高度,使烧瓶下面能放置热源(酒精灯或电热套等,蒸馏易燃易爆物质,不能用明火,一般用热水浴),将待蒸馏液(30 毫升)倒入烧瓶中,加几粒沸石,安上蒸馏接头,将冷凝管中部夹在另一铁支台的自由夹中,调节自由夹的高度与铁支台位置,使冷凝管与蒸馏头接上(注意两者斜度要一致),冷凝管下部的橡皮管与水龙关相接,上部的橡皮管引入水槽。冷凝管的末端与接液管相接,接液管出口处,连上接受器。最后再将标准磨口温度计放入蒸馏头中(见图 3—2)。仪器装好后,检查各连接处是否装配严密。蒸馏完毕后,应先停止加热,后关冷凝水,再拆除仪器,拆除仪器的顺序恰好和安装的顺序相反,先取下接受器,再拆接液管、冷凝管、温度计、蒸馏头和烧瓶。

2、蒸馏及沸点测定

开始蒸馏时,首先小心地开启水龙头,用 500 毫升的烧杯盛半杯沸水,将烧瓶浸入烧杯,用铁环上铁丝网托住,铁丝网下点燃酒精灯或将烧杯放入电热套中加热。当蒸馏液开始沸腾时,便有大量蒸气上升,经温度计水银球进入侧管,到冷凝管内被冷凝成液体,流入接受器中,当蒸馏速度约为每秒自接液管滴下 1—2 滴时,记下温度。此时温度计所指的温度已恒定。当蒸馏到瓶内的液体尚余 2~5 毫升时,记下温度,停止加热,关闭冷凝水。先后两次温度即为蒸馏液的沸程通常将所观察到的沸程作为该物质的沸点。

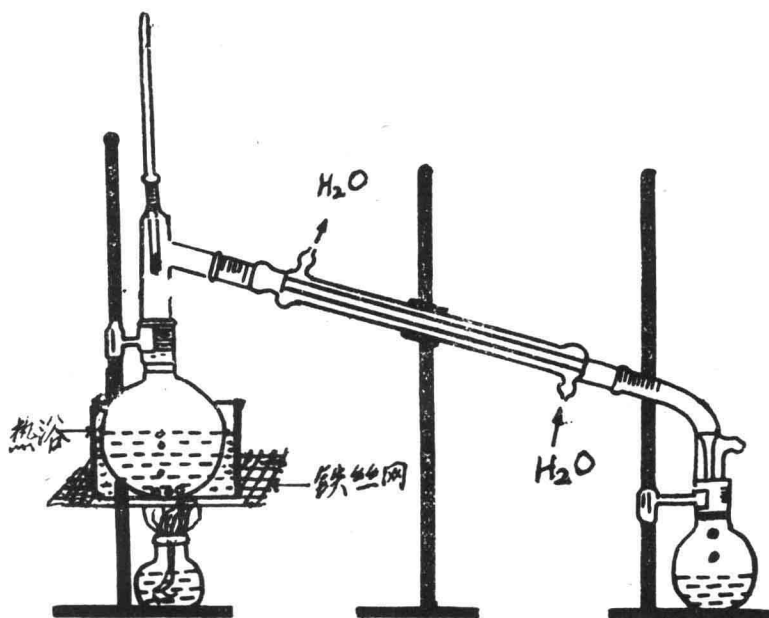


图 3—2 蒸馏装置(磨口仪器)

思考题

- 1、什么是液体的沸点？外压对沸点有什么关系？
外压增加时沸点升高
- 2、怎样除去溶于水中的无机盐？
蒸馏
- 3、蒸馏操作应注意什么问题(从安全和效果两方面来考虑)?

实验四 水蒸气蒸馏

一 目的

了解水蒸气蒸馏的意义、原理及其应用。

二 原理

水蒸气蒸馏是分离与纯化有机物的常用方法。所谓水蒸气蒸馏,系将水蒸气通入不溶或难溶于水但有一定挥发性的有机物中,使有机物在低于 100℃ 的温度下,随水蒸气一起蒸馏出来。水蒸气蒸馏法常用在下列几种情况:(1)分离某些沸点高的有机化合物,常压蒸馏虽可与副产品分离但易被破坏;(2)从大量树脂状杂质或挥发性杂质中分离有机化合物;(3)从较多固体反应物中分离出被吸附的液体。

当有机物与水一起共热时,整个体系的蒸气压,根据道尔顿分压定律,应为各组分蒸气压之和,即 $P = P_A + P_B$, 式中 P 为总蒸气压, P_A 为水的蒸气压, P_B 为与水相混溶的物质 B 的蒸气压。当总蒸气压(P)与大气压相等时,则液体沸腾。显然,其沸点低于任何一个组分的沸点。即有机物可在比其沸点低得多的温度下被蒸馏出来。

混合蒸气中各个气体分压(P_A 、 P_B)之比等于它们的摩尔数之比(n_A 、 n_B 表示两物质在一定容积气相中的摩尔数)。即 $\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A}{P_B}$ 而 $n_A = \frac{W_A}{M_A}$, $n_B = \frac{W_B}{M_B}$ 其中 W_A 、 W_B 为各物质在一定容积中蒸气重量, M_A 、 M_B 为其分子量。因此 $\frac{W_A}{W_B} = \frac{M_A n_A}{M_B n_B} = \frac{M_A P_A}{M_B P_B}$ 。

可见,这两种物质在蒸馏液的相对重量(就是它们在蒸气中的相对重量)与它们的蒸气压和分子量成正比。例如,苯胺与水混合,沸点是 98.5℃,从手册查到此温度时 $P_{\text{水}} = 717\text{mmHg}$, $P_{\text{苯胺}} = 43\text{mmHg}$,已知 $M_{\text{苯胺}} = 93$, $M_{\text{水}} = 18$

$$\frac{W_{\text{苯胺}}}{W_{\text{水}}} = \frac{93 \times 43}{18 \times 717} = 0.31$$

蒸出的馏液中苯胺占 X%

$$X\% = \frac{0.31}{1 + 0.31} \times 100\% = 24\%$$

以上计算为理论值,即 1 克水能带出 0.31 克苯胺、一般来说,进行水蒸气蒸馏的物质必须具备下列条件:

1、不溶或难溶于水。2、长时间与水煮沸不起化学变化。3、在 100℃ 左右至少有 5~10mmHg 的蒸气压。

本实验用苯胺进行水蒸气蒸馏。

三 仪器药品

水蒸气发生器,圆底烧瓶、冷凝管、接液管、接受器,T 形管、螺旋夹、长玻管、电炉、导管、橡