

第五章 化学实验基本操作训练单元

5.1 实验室特殊安全事故的预防与处理

在进行化学实验 I、IV 时 除了应遵守实验室安全规则(见1.4.1)外 还应注意有机合成时常用药品多数是有毒、易燃、易爆或有腐蚀性的,所用仪器大多数为玻璃制品,所以可能发生着火、爆炸、中毒及玻璃割伤等特殊安全事故。

在进行本门实验课所列举的实验内容时,应注意以下四方面的安全问题。

5.1.1 火灾事故

着火燃烧以致造成火灾事故的多是由于对火源的使用和管理不当,或是在使用易燃的溶剂和金属钠、钾及油浴时违反操作规程而造成的。为了防止事故应随时注意以下几点:

(1)尽可能避免在实验室内使用明火。

(2)对于金属钠、钾(包括使用时切开的表皮层和使用过的残渣)和易燃溶剂,均应按特定的方法进行处理或回收,绝对不允许随意弃入垃圾筒或水槽中。

(3)蒸馏易燃物时,不能直接用明火加热,蒸馏装置各连接处要紧密,加热前加入沸石及将冷凝水通入冷凝管,若实验中发现忘记加沸石后,应立即停止加热,让体系降至常温后才能补加,否则会造成爆沸使易燃蒸气逸出而酿成火灾。用易燃溶剂重结晶时,加热溶解要安装上回流冷凝管,趁热过滤要远离火源。

(4)实验室里不允许储存大量易燃物。

一旦发生着火事故,要保持冷静,不能惊慌失措,应首先关闭煤气开关,切断电源,迅速移走周围易燃物,用湿抹布、沙子或灭火器扑灭火源,若火势不能控制,应立即撤离。

使用人员衣服着火时,切勿惊慌,应赶快脱下衣服,或用石棉布覆盖着火处,切忌在实验室内乱跑,情况危急时可就地卧倒打滚,盖上毛毯,使火熄灭。

5.1.2 爆炸事故

化学实验中发生爆炸的原因大致如下:

(1)空气中混有易燃有机溶剂蒸气或易燃气体,且含量达到一定限度时,遇火星即发生爆炸。

(2)一些性质不稳定的化合物,在遇热、磨擦或干燥时容易爆炸,如有机过氧化物、多硝基化合物、硝酸酯类、重氮化合物、干燥的重氮盐、吐伦试剂等。

(3)常压操作时,装置与大气没相通,造成密闭体系;或减压蒸馏时所用玻璃仪器质量差,易发生负压爆炸。

因此实验室应保持良好通风,避免明火;在使用危险品时应在使用前查阅有关试剂手册,了解其性质与使用方法及用量;装配仪器时,要用质量好的玻璃仪器;常压操作注意勿造成密

闭体系；减压蒸馏时应用优质的圆底烧瓶，不可用锥形瓶等平底容器，以避免发生负压爆炸。

对因爆炸受伤者，应尽快送医院治疗。

5.1.3 化学药品中毒

化学药品中毒一般为吸入有毒气体或将有毒物质误入口中，因此在使用化学药品时要注意：

(1)切勿让化学药品与皮肤接触。固体药品可用小匙取样。如化学药品溅着皮肤，应用大量的水和肥皂冲洗。应特别注意避免伤口及擦伤部位与毒品接触。不要用诸如丙酮、酒精之类有机溶剂洗涤皮肤上的化学药品，因为这些溶剂会增加皮肤对化学品的吸收。实验结束时，应该洗干净手，再离开实验室。

(2)严禁尝试任何化学药品。

(3)尽量避免吸入化学药品及溶剂的烟雾和蒸气。反应过程中产生氯、溴、氧化氮、卤化氢等有毒气体或液体的实验，都应在通风橱内进行，有时也可用气体吸收装置吸收产生的有毒气体。实验室应通风良好。

(4)化学药品一旦溅出立即清除，拖延不但会造成物件损坏，而且清除亦更为困难。

一旦发生化学药品中毒，应注意：

(1)若遇毒物进入口中，应立即吐出并用大量的水漱口，如已咽下，立即根据其毒性服用解毒剂，并立即送医院。对于强酸，可先饮服大量的水，然后服用氢氧化铝胶体和鸡蛋清。对于碱，也先服用大量水，然后服用食用醋或酸果汁及鸡蛋清。不论酸或碱中毒，皆再给予牛奶灌注，但不要服吐剂。有毒药品入口先饮牛奶或鸡蛋清使冲淡缓和，再用硫酸铜（约30g）溶于一杯温水中，内服后用手指抠咽喉促使呕吐。

(2)对吸入气体中毒者，尽快将中毒者移至室外，解开衣领纽扣，使其做深呼吸或进行人工呼吸，吸入少量氯气或溴蒸气，可用稀硫酸氢钠溶液漱口，然后吸入少量酒精蒸气，在室外空气流通处休息。中毒严重者要送往医院。

(3)试剂进入眼睛，应立即用水冲洗，最好用为实验室设计的洗眼液冲洗，眼球和眼皮应冲洗数分钟，然后送医院治疗。

5.1.4 玻璃割伤

玻璃仪器使用的注意事项：

使用玻璃仪器时，最基本的原则是切忌对玻璃仪器的任何部位施加过度的压力和张力。将温度计或玻璃管插入橡皮塞或软木塞时，也应遵循这一原则，如必须用力的话，应该将孔放大或改用小一号的玻璃部件，并将橡皮或软木塞用少量水或甘油润湿，当玻璃部件向橡皮或软木塞中插的时候，务必用手握住玻璃部件靠近橡皮或软木塞的部位。

在使用磨沙玻璃接口的仪器时，基本原则依旧适用。注意避免安装配件因粗心而产生张力。有张力的玻璃仪器在加热时易破碎，有时甚至放置时也会崩裂。

如遇玻璃割伤，应迅速清理干净伤口，用创可贴包扎，若伤口较大，迅速去医院包扎。

5.2 实验的记录与实验报告

在做化学实验时，实验的预习与记录应写在专用的记录本或实验报告纸上。实验记录要简明明确，书写整齐清楚尤其是数字应记录准确。如果写错，请用笔在该错数字上打一个小“×”，不得随意涂抹或用橡皮擦掉。

本部分实验主要包括基本操作技术训练实验、物性常数测定实验和有机化合物的制备实验，根据不同实验的要求实验报告格式有如下三种形式。

5.2.1 基本操作技术训练实验报告

(1) 预习报告的格式如下：

- 1) 实验目的
- 2) 实验原理
- 3) 实验装置图
- 4) 实验步骤（简要写出）

(2) 实验报告格式

除了预习报告上的内容以外，再加上：

5) 实验记录

在实验的过程中，实验者必须养成一边进行实验一边直接在记录本上做记录的习惯。记录的内容包括实验的全部过程，如加入药品的数量，仪器装置，每一步操作的时间、内容和所观察到的现象（包括温度、颜色、体积或质量的数据等），记录要实事求是，准确反映真实的情况。特别是当观察到的现象和预期不同，以及操作步骤与教材规定的不一致时，要按照实际情况记录清楚，以便作为总结讨论的依据，为写实验报告做好准备。

6) 数据处理及结果讨论

7) 回答问题

做完实验以后，除了计算产率，回答指定的问题，还要根据实际情况就产品的质量和数量，实验过程中出现的问题进行讨论，以总结经验和教训，这是把直接的感性认识提高到理性认识的必要步骤，也是科学实验中不可缺少的一环。

5.2.2 有机合成实验报告

有机合成是有机化学的主要任务，因此，合成实验是有机化学实验的主要内容，通过做合成实验，我们要掌握有机合成常用仪器的使用方法，掌握有机合成实验的操作技能，提高独立操作的能力。

(1) 预习报告

在做实验以前，要先进行预习，做好充分的准备工作。在预习前，要做到以下几点：

- 1) 仔细阅读有关教材，明确实验原理、实验步骤及仪器使用方法。
- 2) 查阅试剂手册或其他参考书，熟悉所用试剂的物理、化学性质。
- 3) 在实验记录本上写好预习报告，主要包括以下内容：

实验目的

主反应和重要副反应的方程式

原料、产物及副产物的物理常数

原料用量(克 毫升 摩尔)计算过量试剂的过量百分数 并计算理论产量

正确而清楚地画出仪器装置图

⑥ 写出实验步骤(包括产品的分离提纯过程),画出实验步骤流程图

注 在查原料、产物、副产物等的物理常数时,应把其英文名称查出,填于物理常数表中。

试剂的过量百分数,理论产量和产率的计算

进行有机合成实验时,通常不是完全按反应方程式所要求的比例投入各原料,而是增加某原料的用量。过量使用哪一种物质,则要根据其价格是否低廉,反应完成后是否容易除去或回收,能否引起副反应等情况决定。

在计算时,首先要选定基准物质,也就是根据反应方程式找出哪一种物质的相对用量最少,以它为基准计算其他原料的过量百分数。产物的理论产量是假定这个作为基准的原料完全转化为产品时所得到的产量。由于有机反应常常不能进行完全,有副反应,以及操作中的损失,产品的实际产量总比理论产量低。通常将实际产量与理论产量的比值称为产率。产率的高低是评价一个使用方法以及考核实验者的一个重要指标。

(2) 实验报告

实验报告是一个实验的总结,要写得清楚全面。下面以溴乙烷的制备实验为例,说明合成实验报告的书写,供参考。

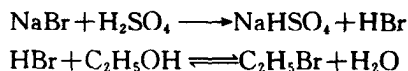
实验名称: 溴乙烷的制备

年 月 日

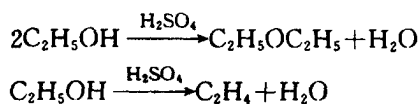
- 实验目的 1. 学习从醇制备溴乙烷的原理和方法
2. 学习蒸馏装置和分液漏斗的使用方法。

实验原理:

主反应:



副反应:



实验药品:

药品用量:

名 称	实际用量	理论用量	过 量	理论产量
95%乙醇	8g 10mL 0.165mol	0.126mol	31%	
NaBr	13g 0.126mol			
浓硫酸(96%)	18mL 0.32mol	0.126mol	154%	
C ₂ H ₅ Br		0.126mol		13.7g

物理常数：

名 称	相对分子质量	相对密度	熔点/℃	沸点/℃	溶解度(g/100g 溶剂)
乙 醇	46	0.789		78.4	水中 ∞
溴化钠	103				水中 79.5(0℃)
硫 酸	98	1.834			水中 ∞
溴乙烷	109	1.46		38.4	醇中 ∞
硫酸氢钠	120				水中 100(100℃)
乙 醚	74	0.708		34.6	水中 7.5(20℃)
乙 烯	28			气体	

仪器装置 (见图 5-1)。

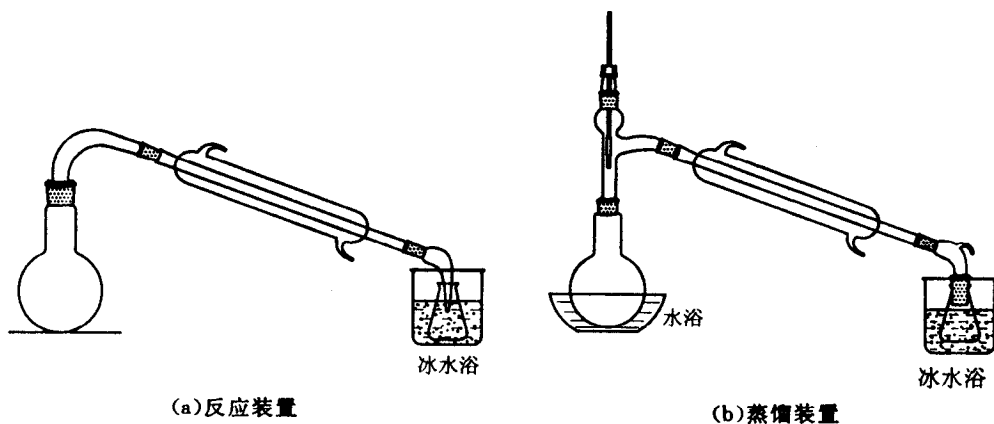
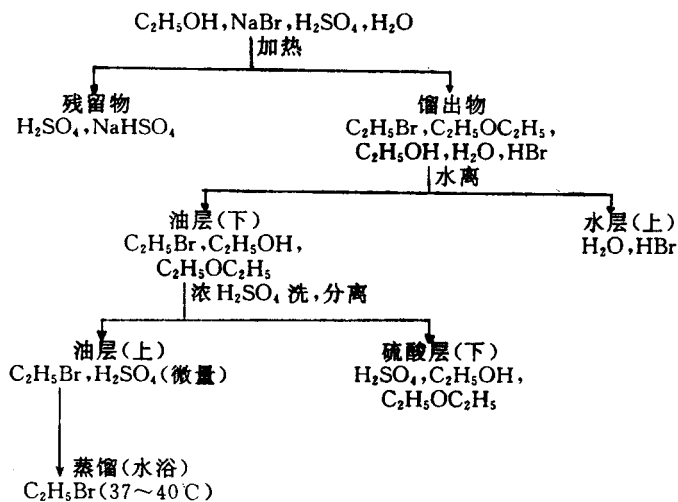


图 5-1 仪器装 置

(a) 反应装置； (b) 蒸馏装置

实验步骤流程：



实验记录：

时间	步 骤	现 象	备 注
8:30	安装反应仪器如图		接受器中盛 20ml 水， 用冰水冷却
8:45	在烧瓶中装 13g 溴化钠，然后加入 9mL 水 振荡使溶解	固体成碎粒状 未溶	
8:55	10mL 95% 乙醇 混匀		
9:00	振荡下逐渐滴加 19mL 浓硫酸，同时用水浴冷却	放 热	
9:10	加入三粒沸石开始加热		
9:20		出现大量细泡沫	
9:25		冷凝管中有馏出液，乳白色油状物沉在水底	
10:15		固体消失	
10:25	停止加热	馏出液中已无油滴，瓶中残留物冷却成无色晶体	用试管盛少量水，试验是 NaHSO_4
10:30	用分液漏斗分出油层		油层 8mL
10:35	油层用冰水冷却，滴加 5mL 浓硫酸，振荡后静置	油层 上 变透明	
10:50	分去下层硫酸		
11:05	安装好蒸馏装置		
11:10	水浴加热，蒸馏油层		接受瓶 53.0g
11:18	开始有馏出液	38℃	接受瓶加溴乙烷 63.0g
11:33	蒸完	39.5℃	溴乙烷 10.0g

产品 溴乙烷 无色透明液体 沸程 38~39.5℃ 产 量 10g 产率 73%。

讨论：本次实验的产品和质量基本上合格。加浓硫酸洗涤时发热，表明粗产品中乙醚、乙醇或水过多。这可能是反应时加热太慢，使副反应增加。另外，也可能由于从水中分出粗油层时，带了一点水过来。溴乙烷的沸点很低，硫酸洗涤时发热使一部分产品挥发损失。

5.2.3 物性常数测定实验报告

这部分实验属于物理化学实验部分，报告的格式与要求分为预习报告与实验报告两部分。

(1) 预习报告内容：

1) 实验目的

2) 实验原理

3) 实验步骤 (简要写出)

设计一个数据记录表

(2) 实验报告还应增加 :

4) 数据记录

5) 数据处理

6) 误差与分析

7) 问题与讨论

5.3 常用玻璃仪器

5.3.1 标准磨口玻璃仪器

标准磨口玻璃仪器是带有标准内磨口或标准外磨口的仪器, 有 10、14、19、24、29、34、40、50 等, 这些编号是指磨口最大端的内径或外径 (mm)。实验室常见的有 14、19、24 和 29 四种 编号相同内、外磨口仪器可以相互连接。实验室现在常用的为锥形标准磨口 (磨口形式还有球形和圆柱形等) 磨口部分锥度为 1 : 10 即磨口轴长度 $H=10\text{mm}$ 时, 锥体最大端与最小端的直径之差 $D-d=1\text{mm}$ 。有些磨口仪器则同时使用两个数字表示磨口大小, 例如 14/30 则表示此磨口最大端径为 14mm , 长度为 30mm。

(1) 标准磨口仪器的优点

磨口仪器连接紧密, 不易发生泄露事故。

在装配仪器时, 可以免去选配塞子及打孔等手续, 各部件可以迅速地组装起来, 使用比较方便。

相同编号的标准磨口仪器可以互换, 装配时灵活多变。

用磨口仪器处理各种强腐蚀性的液体和固体, 可避免反应物或产物被软木塞 (或橡皮塞) 所玷污。

在磨口仪器的装置中, 蒸气的通道较大, 操作时能避免阻塞, 对于减压蒸馏特别有利。

(2) 有机化学实验中常用的标准磨口仪器

1) 烧瓶 (图 5-2)

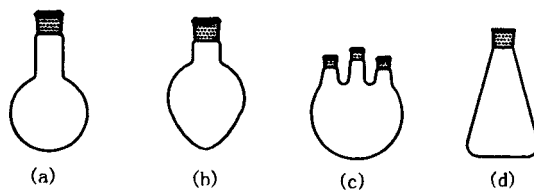


图 5-2 烧瓶

(a) 圆底烧瓶 ; (b) 梨形烧瓶 ; (c) 三口烧瓶 ; (d) 锥形烧瓶

圆底烧瓶 (a) : 能耐热和承受反应物 (或溶液) 沸腾以后所发生的冲击震动。在有机化合物的合成和蒸馏实验中最常使用, 也常用作减压蒸馏的接收器。

梨形烧瓶 (b) : 性能和用途与圆底烧瓶相似。它的特点是在合成少量有机化合物时在烧瓶内保持较高的液面, 蒸馏时残留在烧瓶中的液体少。

三口烧瓶(c)：最常用于需要进行搅拌的实验中。中间瓶口装搅拌器，两个侧口装回流冷凝管和滴液漏斗或温度计等。

④锥形烧瓶(简称锥形瓶)(d)：常用于有机溶剂进行重结晶的操作，或有固体产物产生的合成实验中，因为生成的固体物容易从锥形烧瓶中取出来。它通常也用作常压蒸馏实验的接受器，但不能用作减压蒸馏实验的接受器。

2) 冷凝管(图 5-3)

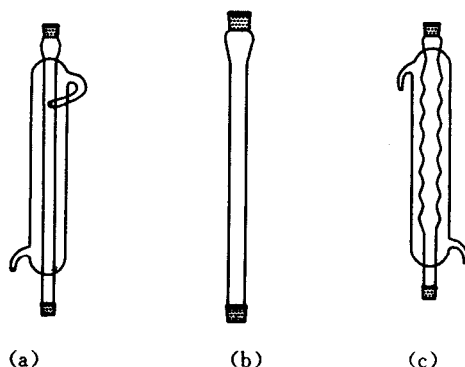


图 5-3 冷凝管

(a) 直形冷凝管；(b) 空气冷凝管；(c) 球形冷凝管

直形冷凝管(a)：蒸馏物质的沸点在 140°C 以下时，要在夹套内通水冷却，但超过 140°C 时，冷凝管往往会在内管和外管的接合处炸裂。

空气冷凝管(b)：当蒸馏物质的沸点高于 140°C 时，常用它代替通冷却水的直形冷凝管。

球形冷凝管(c)：其内管的冷却面积较大，对蒸气的冷凝有较好的效果，适用于加热回流的实验。

3) 漏斗(图 5-4)

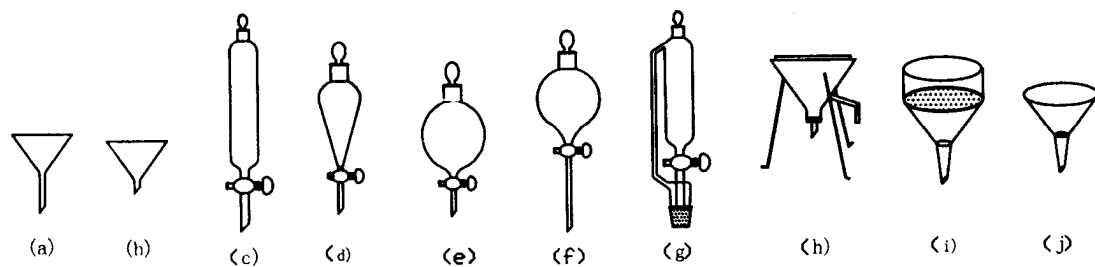


图 5-4 漏斗

(a) 长颈漏斗；(b) 短颈漏斗；(c) 筒形分液漏斗；(d) 梨形分液漏斗；(e) 圆形分液漏斗

(f) 滴液漏斗；(g) 恒压滴液漏斗；(h) 保温漏斗；(i) 布氏漏斗；(j) 小型多孔板漏斗

漏斗(a)和(b)：在普通过滤时使用。

②分液漏斗(c)、(d)和(e)：用于液体的萃取、洗涤和分离，有时也可用于滴加试剂。

滴液漏斗(f)：能把液体一滴一滴地加入反应器中，即使漏斗的下端浸没在液面下，也能够明显地看到滴加的快慢。

恒压滴液漏斗(g)：用于合成反应实验的液体加料操作，也可用于简单的连续萃取操作。

⑤保温漏斗(h)：也称热滤漏斗，用于需要保温的过滤。它是在普通漏斗的外面装上一个

铜质的外壳 外壳与漏斗间装水 用煤气灯加热侧面的支管 以保持所需要的温度。

④布氏(Buchner)漏斗(i)：是瓷质的多孔板漏斗，在减压过滤时使用。小型多孔板漏斗(j)用于减压过滤少量物质。

4 其他仪器 如图 5-5)

这些仪器多数用于各种仪器连接。

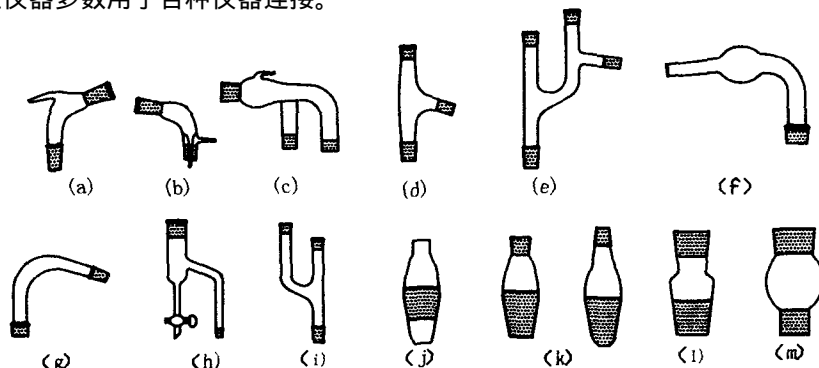


图 5-5 常用的配件

(a) 接引管；(b) 真空接引管；(c) 双接引管；(d) 蒸馏头；(e) 克氏蒸馏头；(f) 弯形干燥管；
(g) 75℃弯管；(h) 分水管；(i) 二口连接管；(j) 搅拌套管；(k) 螺口接头；(l) 大小接头；(m) 小大接头

5.3.2 玻璃仪器的装配与使用

标准磨口仪器有很多优点，但其售价高，操作应格外小心，使用时应注意以下几点：

①磨口必须保持洁净，不能沾有灰尘和沙粒，否则磨口不能紧密连接，而且还会损坏磨口。

装配仪器时，首先选定主要仪器（如圆底烧瓶或三口烧瓶）的位置，固定，然后从下向上，从左到右，逐个连接其他部件，连接部件要固定好，保证磨口连接处不受应力，拆卸时，按相反顺序逐个拆卸。松开一个夹子时必须先用手托住所夹的部件。特别是倾斜安装的部件，决不能使仪器的重量对磨口施加压力 夹子的双钳必须有软垫 软木片 石棉绳 布条 橡皮等）决不能让金属与玻璃直接接触。

仪器用毕，立即拆卸洗涤各部件并分开存放，否则，磨口连接处会发生粘结，难于拆开，甚至遭到破坏。分液漏斗应在磨口处夹上纸条，以防止粘结。

常压下使用磨口仪器，一般不需要涂润滑脂，以免渗入，污染反应物。为了保障气密性，减压蒸馏时磨口必须涂上润滑脂。如果处理盐类溶液或强碱性物质，也要在磨口表面涂上一层润滑脂，以免溶液蒸发在接口处析出固体，或被碱腐蚀，使磨口粘结，无法拆开。

5.3.3 玻璃仪器的清洗与干燥

(1) 仪器的清洗

为了保障实验结果的科学性和准确性，仪器的洗涤是重要的一个环节，所有的实验都必须使用清洁干净的仪器，要养成仪器用毕后立即洗净的习惯。

有机实验中常用的洗涤剂有：去污粉、肥皂、铬酸洗液。

洗涤仪器时，先用水将仪器浸湿，然后用毛刷沾取少许去污粉进行里外刷洗，磨口部分最好沾肥皂刷洗，最后用水冲洗干净，以器壁不挂水珠为好。若洗不干净，则用铬酸洗液进行润

洗。

铬酸洗液的配制：在一个 250mL 烧杯内 把 5g 重铬酸钾溶于 5mL 水中 然后在搅拌下缓慢加入 100mL 浓硫酸，在加酸过程中，混合液的温度将升高到 70~80℃ 等混合液冷却到 40℃ 左右时，把它倒入干燥的细口瓶中保存起来，铬酸洗液呈红棕色，经长期使用变成绿色时，即告失效。

铬酸洗液是强酸和强氧化剂，具有强腐蚀性，使用时应注意安全。用完后应倒回原来瓶中。

(2) 仪器的干燥

仪器洗净后，还应将其干燥。其方法如下：

自然晾干：仪器洗净后，先尽量倒净其中的水滴，然后倒放在规定的位置上，让其自然晾干备用，如烧杯可倒置于柜子内，烧瓶、锥形瓶和量筒等可倒套在试管架的小木柱上，冷凝管竖放在柜子里。

电热烘箱干燥：玻璃仪器放入烘箱干燥前，应尽量倒净其中的水，放入烘箱时，仪器开口部位应朝上，使水蒸汽容易逸出。烘箱温度应保持在 100~120℃。达此温度后，中途不得临时再放入湿仪器，以免由于遽然受热或水滴滴到已受热的仪器上造成破裂损坏。干燥完毕，关掉烘箱并让其自然降温后才可取出仪器。在取出仪器时应戴上棉纱手套。带余热的仪器放入干燥器内或置于仪器架上，不要让热的仪器碰到冷水或金属板，以免炸裂。分液漏斗和滴液漏斗必须拔掉盖子和旋塞后才能放入烘箱干燥。

计量仪器和厚壁仪器，如量筒、容量瓶、移液管、滴定管和吸滤瓶等，不可用烘箱干燥。

电吹风：有时为了使个别仪器迅速干燥，可使用电吹风干燥法。先将洗净的仪器用少量丙酮或乙醇涮洗，倾干，用电吹风的冷风吹 1~3min，赶走残余溶剂，再用热风吹至干燥（有机溶剂蒸气易燃易爆，故开始要用冷风吹），然后可用冷风使仪器冷却。

5.3.4 几种常用的反应装置

在进行有机化学反应时，常用的典型实验装置如下图（图 5-6、5-7、5-8）所示。

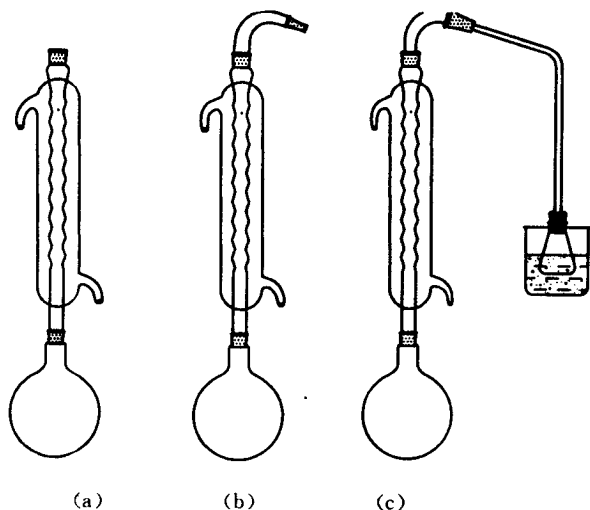


图 5-6 回流冷凝装置

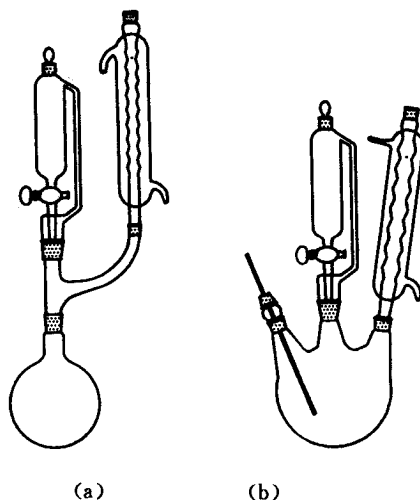


图 5-7 回流滴加装置

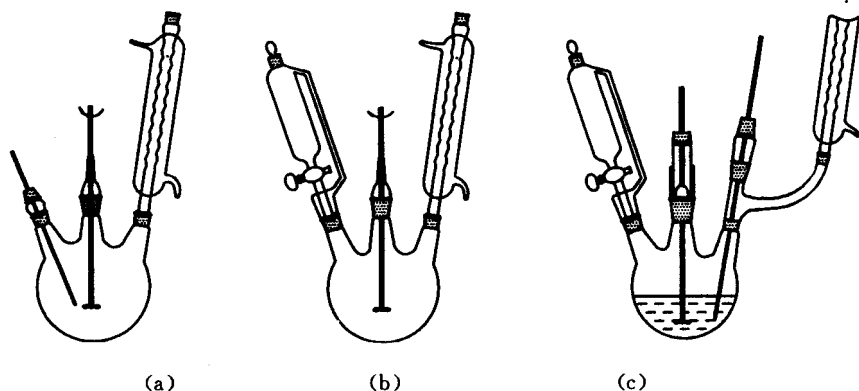


图 5-8 机械搅拌装置

在室温下，有些反应速率很小或难于进行。为了使反应尽快地进行，常常需要使反应物质较长时间保持沸腾。在这种情况下，就需要使用回流冷凝装置，使蒸气不断地在冷凝管内冷凝而返回反应器中，以防止反应瓶中的物质挥发损失。图 5-6(a) 是最简单的回流冷凝装置。将反应物质放在圆底烧瓶中，在适当的热源上或热浴中加热。直立的冷凝管夹套中自下至上通入冷凝水，使夹套充满水，水流速度不必很快，能保持蒸气充分冷凝即可。加热的程度也需控制，使蒸气上升的高度不超过冷凝管的 $1/3$ 。

如果反应物怕受潮，可在冷凝管上端口上装接氯化钙干燥管来防止空气中湿气侵入〔如图 5-6(b) 所示〕；如果反应中会放出有害气体（如溴化氢），可加接气体吸收装置〔如图 5-6(c) 所示〕。

有些反应进行剧烈，放热量大，如将反应物一次加入，会使反应失去控制；有些反应为了控制反应物选择性，也不能将反应物一次加入。在这些情况下，可采用带滴液漏斗的回流冷凝装置（见图 5-7）。可以根据需要将一种试剂逐渐滴加进去，在反应烧瓶外面用冷水浴或冰水浴进行冷却，在某些情况下，也可以用热浴加热。

图 5-8 是适合不同需要的具有机械搅拌的反应装置。搅拌棒是用电动搅拌器带动的。在装配机械搅拌装置时，可采用简单的橡皮管密封〔图 5-8(a)(b)〕或液封管 c)。搅拌棒与玻璃管或液封管应配合得合适，不太松也不太紧，搅拌棒能在中间自由地转动。用橡皮管密封时，在搅拌棒和紧套的橡皮管之间用少量凡士林或甘油润滑。用液封管时，可在封管中装液体石蜡、甘油或浓硫酸。

现在比较先进的密封件有聚四氟乙烯壳体、橡胶“O”形圈密封的磨口玻璃仪器密封件和通水冷却的不锈钢制的磨口玻璃仪器密封件，已在我国实验室中使用，十分方便。

在进行某些可逆平衡反应时，为了使正向反应进行到底，可将反应产物之一不断从反应混合物体系中除去，常用图 5-9、图 5-10 及类似的反应装置来进行这种操作，图 5-9 反应装置中，反应产物可单独或形成恒沸混合物不断在反应过程中蒸馏出去，并可通过滴液漏斗将一种试剂逐渐滴加进去以控制反应速率或使这种试剂消耗完全。在图 5-10 中，有一个分水器，回流下来的蒸气冷凝液进入分水器，分层后有机层自动被送回烧瓶，而生成的水可从分水器中放出去。这样可使某些生成水的可逆反应进行到底。

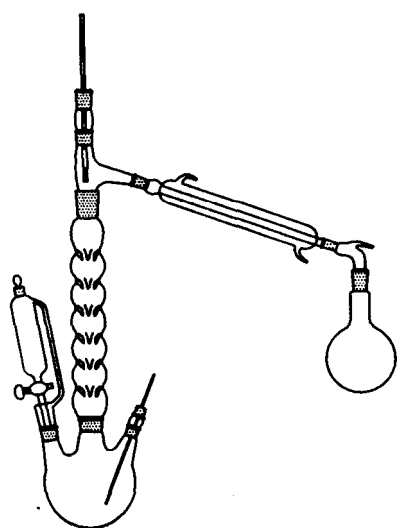


图 5-9 滴加蒸出反应装置

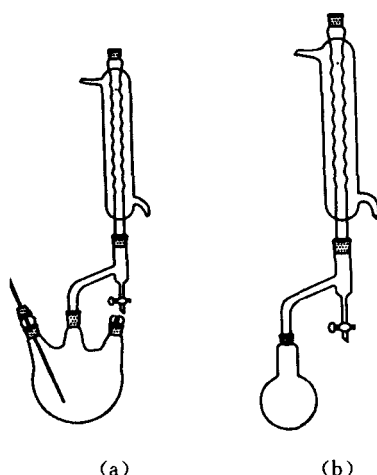


图 5-10 回流分水装置

5.4 熔点的测定

5.4.1 熔点测定的基本原理

当晶体加热到一定温度时由固体转化为液体，此时的温度可视为该物质的熔点。严格地说，晶体的熔点是固液两相在大气压力下成平衡时的温度，即从固体物质刚开始熔融转为液体，而且固相和液相共存时，这时的温度为该物质的熔点。

通过熔点的测定，可以定性地鉴定物质和该物质的纯度。

任何一个纯的固体化合物都有固定的熔点，但在实际测量中得到的不是一个温度点，而是一个熔化范围，即试料从开始熔化到完全成为液体时的温度范围。纯固体化合物的熔化范围约在 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内，如有其他物质混入，则熔化范围增大，且使熔点降低。根据熔化范围的大小，可以大致估计化合物的纯度。

把一种未知的化合物与一种已知的化合物相混合，测其熔点是否变化，来判断未知物是否为已知的化合物，以此可以定性地鉴定一种物质。

5.4.2 显微熔点测定仪

熔点的测定方法一般有两种：毛细管熔点法，显微测定法；关于毛细管熔点法的操作方法，可查阅有关有机化学实验的书籍，这里不详细介绍。

显微测定法是目前实验室普遍采用的方法，实验室里常用的仪器是双目视显微熔点测定仪，其主要结构如图 5-11 所示。

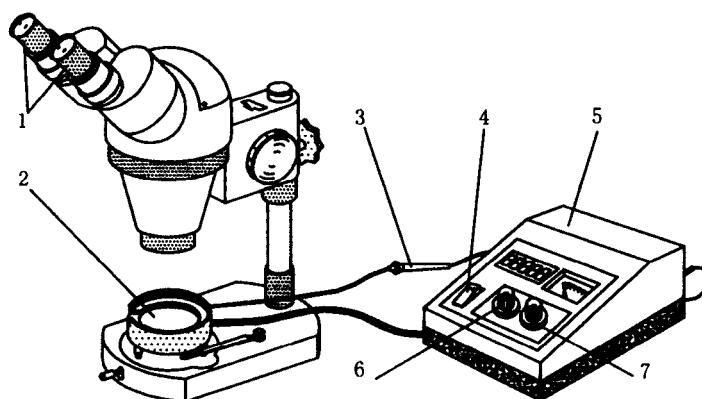


图 5-11 显微熔点测定仪

1. 目镜 ;2. 热台 ;3. 传感器 ;4. 开关 ;5. 调压测温控制仪 ;6. 微调 ;7. 粗调

利用该仪器可以测定微量及高熔点样品的熔点，并可观察晶体的晶型及在加热中变化的全过程 如结晶的失水、多晶的变化、升华及分解等。

首先将所测的样品研细，干燥，待用。

操作步骤：

(1)用蘸有丙酮的脱脂棉将载玻片擦净。

(2)取微量样品放在载玻片上，然后盖上擦干净的盖玻片，轻轻用力按压使紧贴载玻片，可稍微推动盖玻片，使晶体平铺开，放在载物台上。

(3)打开光源。

(4)调节显微镜，使晶体清晰地呈现在视野中。

(5)调节调压器旋钮，开始加热。开始时可使电压稍高，快速升温，当温度计指示接近待测物质熔点温度以下 40 左右时，立即将调压器调节到适当低电压，使升温速度在 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 左右。

(6)仔细观察，当被测样品晶体的棱角变得圆滑收缩时，为始熔点，直至样品熔化成小液滴时为终熔点。记录下熔化范围。

(7)切断电源，取下载玻片，把仪器摆放整齐。

5.4.3 温度计的校正

测熔点时，温度计上的熔点读数与真实熔点之间常有一定的偏差。这可能由于以下原因：

(1)温度计的制作质量差，如毛细管孔径不均匀，刻度不准确。

(2)普通温度计的刻度是在温度计全部均匀受热的情况下刻出来的。但我们在测定温度时，常常仅将温度计的一部分插入热液中，有一端水银线露在液面外，这样测定的温度比温度计全部浸入液体中所得的结果偏低。

(3) 经长期使用的温度计 玻璃也可能发生体积变形而使刻度不准。因此 若要精确测定物质的熔点，就需校正温度计。

温度计的校正方法为：选择数种已知熔点的纯化合物为标准，测定它们的熔点，以观察到

的熔点作纵坐标，测得熔点与已知熔点差值作横坐标，画成曲线，即可从曲线上读出任一温度的校正值。校正温度计的标准化合物的熔点见表 5-1。

表 5-1 标准化合物的熔点

化合物	熔点/℃	化合物	熔点/℃
H ₂ O—冰(蒸馏水制)	0	苯甲酸	122
α-萘胺	50	尿素	133
二苯胺	53	二苯基羟基乙酸	151
苯甲酸苯酯	69.5~71	水杨酸	158
萘	80	对苯二酚	173~174
间二硝基苯	90.02	3,5-二硝基苯甲酸	205
二苯乙二酮	95~96	蒽	216.2~216.4
乙酰苯胺	114	酚酞	262~263

实验一 熔点的测定

实验目的

1. 掌握显微熔点测定仪的使用及晶体熔点的测定方法；
2. 了解熔点测定对物质定性鉴定及纯度确定的意义。

仪器与药品

显微熔点测定仪；实验室提供四种样品。

实验内容

现提供四种样品 查出各样品熔点的文献值。领取一种样品(记录样品号)测定其熔点(先粗测 再精测)操作步骤同(5.4.2)根据测定结果鉴定所测定的物质。

样 品	乙酰苯胺	二苯胺	联 苯	苯甲酸
文献值				

5.5 折光率的测定

5.5.1 折光率测定的基本原理

光线从一种介质 m 射入另一种介质 M 时 光的速度发生变化 光的传播方向(除非光线与两介质的界面垂直)也会发生改变。这种现象称为光的折射现象(见图 5-12)。光线的方向改变可用入射角 θ_i 和折射角 θ_r 来量度。

由光折射率 $\sin\theta_i/\sin\theta_r = \frac{v_m}{v_M}$ ，我们把光的速度比值 v_m/v_M 称为介质 M 对于介质 m 的折光率(n) 若 m 为真空 则 $v_m = C$ 。

$$n = \frac{C}{v_M} = \frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_r}$$

在测定折光率时，一般都是光从空气射入液体介质中，而 $C/v_{空气}=1.00027$ 因此 我们通常用空气中测得的折光率作为该介质的折光率。

$$n=v_{空气}/v_{液体}=\sin\theta_i/\sin\theta_r$$

折光率与入射光的波长及测定时介质的温度有关，故表示为 n_λ 例如 n_D^{20} 表示用钠光（波长 589.3nm）在 20℃时测定的折光率。对于一种化合物，当 λ, t 确定时，它的折光率为一常数。由于光在任何介质中的速度均小于光速，所以所有介质的折光率都大于1。当入射角 $\theta_i=90^\circ$ 折射角最大 称为临界角 θ_c 。当 θ_i 从 0° 到 90° 都有入射光时，那么折射角 θ_r 从 0° 到临界角 θ_c 也都有折射光 即 $N'OD$ 区是亮的 而 DOA 区为暗的 OD 为分界线。由分界线的位置可以测出临界角 θ_c 。若 $\theta_i=90^\circ, \theta_r=\theta_c$;

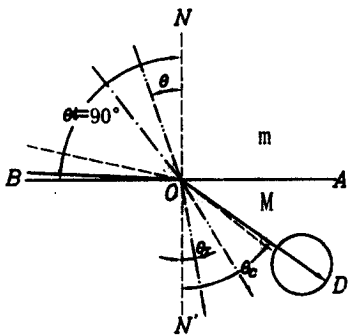


图 5-12 光的折射

$$n=\frac{\sin90^\circ}{\sin\theta_c}=\frac{1}{\sin\theta_c}$$

只要测出临界角，即可求得介质的折光率。

5.5.2 阿贝折光仪

基础化学实验室里一般都用阿贝（Abbe）折光仪测定折光率。在折光仪上所示读数不是临界角度数，而是已计算好的折光率，故可直接读出。由于仪器上有消色散棱镜装置，所以可直接使用白光作光源，其测得的数值与钠光的 D 线所测得结果等同。

阿贝折光仪的结构与外型如图 5-13 所示。

阿贝折光仪的使用方法：

(1)仪器的校正

用纯水校正

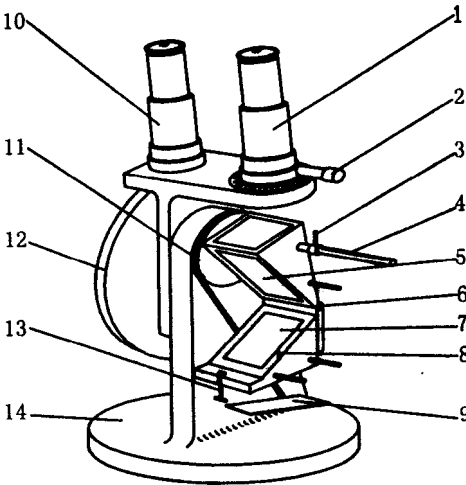


图 5-13 阿贝折光仪的构造

- 1. 测量目镜 2. 消色补偿器 3. 循环恒温水接头 4. 温度计 5. 测量棱镜 6. 铰链；
- 7. 辅助棱镜 8. 加样品孔 9. 平面反光镜 10. 读数目镜 11. 转轴 12. 刻度盘罩；
- 13. 折射棱镜锁紧板手；14. 底座

先将折光仪与恒温槽相连接。恒温（一般是 20°C ）后，小心地扭开直角棱镜闭合旋钮，把上下棱镜分开。用丙酮棉球轻轻拭镜面，待残余丙酮挥发干燥后，使下面毛玻面棱镜处于水平状态，滴加一滴高纯度蒸馏水。合上棱镜，适当扭紧闭合旋钮。调节反射镜使光线射入棱镜。转动棱镜，直到从目镜中可观察到视场中有界线或出现彩色光带。倘出现彩色光带可调整消色散镜调节器，使明暗界线清晰，再转动棱镜使界线恰好通过“+”字的交点。有时还需调节望远镜的目镜进行聚焦，使视场清晰。记下读数与温度。重复两次，将测得的纯水的平均折光率与纯水的标准值比较，就可以得仪器的校正值。

不同温度下纯水的折光率

$t(^{\circ}\text{C})$	n	$t(^{\circ}\text{C})$	n	$t(^{\circ}\text{C})$	n
15	1.33339	20	1.33299	25	1.33250
16	1.33331	21	1.33290	26	1.33240
17	1.33324	22	1.33280	27	1.33229
18	1.33316	23	1.33271	28	1.33217
19	1.33307	24	1.33261	29	1.33206

用标准折光玻璃校正

将棱镜打开并处于水平位置，用丙酮棉球擦洗干净后，取一片标准折光玻璃，并在其光滑面上粘一小滴 1-溴代萘（已装备在仪器盒中），然后将此玻璃片粘附在棱镜的光滑面上，不必合拢下棱镜，然后按上述步骤进行校正。标准玻璃片上附有标准值。

一般来说校正值很小，若数值太大时，必须请实验室专职人员或指导教师重新调整仪器。

(2)样品的测定

按照纯水的校正方法测定待测液体样品的折光率。

(3)使用折光仪注意事项

阿贝折光仪的量程为 $1.3000 \sim 1.7000$ 精度 ± 0.0001 ，测量时应注意保护套的温度，折光率随温度的升高而减小，许多有机物温度每次升高 1°C 折光率就下降 $0.00035 \sim 0.00055$ ，一般采用 0.0004 作为温度变化常数。

所用样品应是高纯度的，否则测量意义不大。

折光仪在使用时要保护棱镜，不能在镜面上造成刻痕。在滴加液体样品时，滴管的末端切不可触及棱镜。

在使用时注意避免使用对棱镜、金属保温套及其间的胶合剂有腐蚀或溶解作用的液体。

实验完毕，要用丙酮棉球把棱镜表面擦洗干净。

⑥折光仪在使用或存放时，不能使仪器曝晒于阳光下，不用时应将其存放于仪器箱内，并存放于干燥、通风的室内。

实验二 折光率的测定

实验目的

1. 掌握阿贝折光仪的使用方法及折光率的测定方法；

2. 了解折光率的测定是定性鉴定物质及其纯度的一种常用手段。

仪器与药品

阿贝折光仪、实验室提供四种待测样品

实验内容

现提供四种样品，查出各样品折光率的文献值。领取一种样品（记录样品号），测定其折光率，然后根据测定结果鉴定所测定的物质。

样 品	苯 乙 酮	甲 苯	正 丁 醇	苯 甲 醇
文 献 值 (n_D^{20})				

5.6 有机化合物的分离与提纯技术

实 验 三 蒸 馏

实验目的

1. 学习安装和使用蒸馏装置；
2. 了解蒸馏是分离和提纯液体混合物最常用的重要方法之一。

基本原理

液态化合物的蒸气压随温度的上升而增大。当液体的蒸气压增大至与外界压力相等时，即有气泡从液体内部逸出，这种现象称为汽化。液体内部不断汽化即为沸腾。这时的温度称为该液态化合物的沸点。通常以 101.325kPa(1atm) 作为外压的标准，纯的液态物质在大气压下有 一定的沸点 例如水在 101.325kPa 时的沸点为 100℃。

将液体加热至沸点，即开始沸腾，并逐渐变为蒸气，使蒸气通过冷却装置进行冷却，便凝结并再度获得纯化的这一液体，这一操作过程称为蒸馏。因此蒸馏包括两个过程，即从液体变成气体的汽化过程，及由气体凝结为液体的冷凝过程。如果在蒸馏过程中，沸点发生变动，那就表明该物质不纯，收集不同沸点的馏份，可以将其提纯。某些有机化合物往往能和其他组分形成二元或三元恒沸混合物，它们也有一定的沸点。因此，不能认为沸点一定的物质都是纯物质。

蒸馏操作的应用

凡在常压加热到沸点而不分解的化合物，都可以进行蒸馏。蒸馏主要有以下几方面用途：

(1)分离液体混合物，但只有当混合物中各成分的沸点有较大差异（相差 30 以上）时，才能有效地进行分离。

(2)测定化合物的沸点（常量法）

(3)提纯液体及低熔点固体，以除去不挥发性杂质。