

有机化学实验

(供临床、口腔、营养、预防医学等专业用)

姜慧君 孙晓如 主编

东南大学出版社
· 南京 ·

内容提要

本书是根据高等医药院校各专业对有机化学实验的基本要求编写的,采用传统的有机化学实验分类方法,从医学院校课程要求的实际出发,重在培养学生综合分析和组织安排实验的能力。

本书适用于高等医药院校有机化学实验课程的教学,也可用作相关人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验 姜慧君,孙晓如主编 南京:
东南大学出版社,1999

ISBN 7-03-008191-9

I. ①姜... ②孙... ③有机化学
实验 ④医学院校 ⑤教材 Ⅳ. ⑥O62

中国版本图书馆CIP数据核字(99)第 1976号

有机化学实验

出版发行 东南大学出版社

出版人 宋增民

社址 南京四牌楼 210009 (邮编 210009)

电话 话(025)83793111 办公室) 83793111 邮购)

网 址 地址 溧水: 83793111 邮箱 曾 83793111 员 83793111

印刷 溧水晨明印刷有限公司

经 销 江苏省新华书店经销

开 本 787mm×1092mm 1/32 印 张 6.5

印 张 张 6.5

字 数 60千字

版 次 1999年 10月 第 1版 1999年 10月 第 1次印刷

印 数 10000册

定 价 10.00元

* 东大版图书若有印装质量问题,请直接向发行部调换。电话:(025)83793111

前 摇 摇 言

本书是根据高等医学院校各专业对有机化学实验的基本要求编写的。采用传统的有机化学实验的分类方法,即单元操作(基本操作)、性质反应(官能团实验)和有机合成及应用三大部分。考虑到医学院校的学生不同于化学化工专业的学生,我们在实验的选择上,一切从实际需要出发,强调基本操作和基本技能的训练,着重培养学生分析问题和解决问题的能力,不开设难度大、需时长、仪器设备要求过高的实验。对于性质反应,除结合课堂教学内容精选一些典型反应外,还直接开设“未知物检查”实验。一方面可以巩固和深化课堂教学的内容,另一方面也培养了学生综合分析和组织安排实验的能力,同时也给有机化学的实验考查提供了量化依据。

全书共编排二十二个实验,每学期可根据具体情况进行选择。

本书沿用了魏百琪教授主编的《有机化学实验》(南京医科大学、浙江医科大学和温州医学院三校合编,北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社出版)一书,并根据我校的实际情况,由本教研室魏百琪、姜慧君、孙晓如、居一春、朱荔、何广武、张振琴、李桃园参加改编。参加编写工作的虽然都是多年从事有机化学教学的教师,但书中的错漏之处在所难免,敬请使用本书的老师和同学们给予批评指正。

编者

魏百琪 姜慧君 孙晓如 居一春 朱荔 何广武 张振琴 李桃园

目摇摇录

有机化学实验的一般知识	(员)
实验一摇重结晶及过滤操作	(源)
实验二摇萃取与升华的基本操作	(苑)
实验三摇熔点的测定和温度计校正	(员)
实验四摇蒸馏和沸点的测定	(员)
实验五摇水蒸气蒸馏和减压蒸馏	(员)
实验六摇折射率的测定	(圆)
实验七摇色谱分析(一)——柱层析法	(圆)
实验八摇色谱分析(二)——薄层层析法	(圆)
实验九摇色谱分析(三)——纸层析法	(猿)
实验十摇旋光度的测定	(猿)
实验十一摇未知物检查(附 醇、酚、醚、醛、酮的化学性质)	(猿)
实验十二摇羧酸、羧酸衍生物、取代羧酸的化学性质	(源)
实验十三摇胺和酰胺的化学性质	(源)
实验十四摇糖类化合物的性质及胆固醇的检验反应	(源)
实验十五摇模型作业	(源)
实验十六摇乙酰水杨酸的制备	(缘)
实验十七摇正丁醚的合成	(缘)
实验十八摇苯甲酸的制备	(缘)
实验十九摇正溴丁烷的合成	(缘)
实验二十摇无水乙醇的制备	(缘)
实验二十一摇苯乙酮的合成	(远)
实验二十二摇黄藤中掌叶防己碱的提取、氢化和鉴定	(远)
附录一摇常用有机溶剂和特殊试剂的纯化	(远)
附录二摇常用干燥剂的性能及应用范围	(远)

有机化学实验的一般知识

一、有机化学实验室规则

有机化学实验的教学目的,是对学生进行有机化学实验的基本操作和基本技能的训练。通过实验,培养学生理论联系实际的思想作风,实事求是的治学态度和一丝不苟的工作习惯,提高学生分析问题和解决问题的能力。

学生必须纠正“重理论、轻实验”的错误思想。化学是一门以实验为基础的自然学科,如前所述,有机化学实验教学的目的,并不是单纯为了验证课堂教学的内容(只有少部分内容是这样的),它实际上是平行于理论课教学的一门独立学科,并单独计算学分。在没有实行学分制的学校,都规定实验考查不及格者不得参加理论课考试。

为保证实验的正常进行,学生必须做到以下各点:

①实验前必须预习实验教材。明确实验的目的、要求和内容,了解实验的基本原理和方法。必要时应先写好实验设计方案(如本书之实验十一)或实验草稿(如理论产率的计算,实验现象的预测和反应式)。

②实验过程中,应经常注意仪器有无漏气、碎裂,仔细观察实验现象,及时记录各种实验数据。严格遵守操作规程,如有特殊发现或独创见解,应及时与指导教师商讨,不得擅自做主,改变操作规程,以免发生意外。实验结束后,认真做好实验报告。

③实验室内应保持安静,不得高声喧哗,严禁吸烟和饮食。实验通常是连续操作,无正当理由,不得中途擅自离开实验室。实验进行时,应思想集中,认真操作,合理安排实验,准时结束。

④爱护仪器设备,节约水电、药品,任何固体物质不得丢入水槽,以免堵塞下水管道。废物、废液应丢入指定的废物缸内。

⑤实验完毕,个人应按要求,认真检查、清洗仪器,整理实验桌面,然后报告指导教师,方可离开实验室。当天值日同学应在全体同学实验结束后,做好整个实验室的卫生工作。关闭水、电、煤气和门窗。

进行有机化学实验,经常要使用易燃、易爆、有毒或有腐蚀性的药品。另外,水、电、煤气、玻璃仪器如使用不当,都会对人体造成伤害。因此,实验时应集中思想,提高警惕,切不可掉以轻心。下面是事故预防和处理的一般方法:

①在有机化学实验中,使用和处理易挥发、易燃烧溶剂,如乙醇、乙醚和丙酮等,必须远离火源。

一旦发生着火事故,应保持镇静,不要惊惶失措,立即关闭煤气,切断电源,迅速移开附近易燃物质。小火可用湿布或黄沙盖熄,火较大时可用二氧化碳灭火器等灭火器材。油浴和有机溶剂着火时,严禁用水扑灭,因为这样反而会使火势蔓延开来。衣着着

火时,可用石棉布或麻袋裹灭,或立即卧倒在地滚灭,切勿奔跑。

在有机化学实验中,某些有机物容易爆炸,使用时必须严格操作规程。例如,乙醚与空气混合遇明火可导致爆炸。因此在使用易爆炸气体(或产生易爆蒸气的溶剂)时,要保持室内之空气畅通,严禁明火(如使用乙醚,暗火也是禁止的),并应防止一切火星(敲击、鞋钉摩擦或电器开关等产生的火花)的产生。

有些有机物遇氧化剂时会产生猛烈的爆炸或燃烧。例如,乙醇和浓硝酸混合时,就会发生爆炸。因此,在有机化学实验中,不能将药品任意混合,以免发生危险。在使用浓硝酸、高氯酸或过氧化氢时,必须特别注意。

实验仪器装置不正确或操作错误,有时也会引起爆炸。例如,常压蒸馏装置和回流装置必须与大气相通,切勿造成密闭体系,否则会发生爆炸。

有毒药品使用时必须十分谨慎。进行实验时,注意勿使有毒药品直接接触皮肤,必要时可戴手套,操作后应立即洗手。实验后,有毒残渣必须作妥善处理。

在反应过程中可能产生有毒或腐蚀性气体的实验,应在通风橱内进行,或用气体吸收装置吸收产生的气体。使用后的器皿必须及时清洗。

使用电器时,应防止人体与电器部分直接接触,不能用湿手或手握湿物接触电插头。实验后应切断电源,拔下插头。

急救常识(发生下列情况时,应立即报告指导教师,一般都应立即送医务室治疗)。

(一) 割伤:一般轻伤,先用消毒过的镊子取出玻璃碎片或固体物,再用蒸馏水洗净伤口,涂上红汞或碘酒,然后用绷带包扎。大伤口则应立即用绷带扎紧伤口上部,以防止大量出血。

(二) 试剂灼伤:酸、碱灼伤皮肤,应立即用大量水冲洗。酸灼伤时,再用 1% 碳酸氢钠溶液洗涤;碱灼伤时,则可用 2% 醋酸溶液洗净。苯酚灼伤皮肤,应立即用温水及稀酒精冲洗。液溴灼伤,立即用大量水冲洗,再用酒精擦至无液溴为止,然后涂上甘油或烫伤油膏。

(三) 试剂溅入眼内:酸液溅入眼中,先用大量水冲洗,再用 2% 碳酸钠溶液冲洗。碱液溅入,则先用大量水冲洗,再用 2% 硼酸溶液冲洗。液溴溅入时,处理同酸液溅入。

二、常用反应装置

在有机化学实验中,搭好实验装置是做好实验的基本保证。反应装置一般根据实验要求组合。常用的反应装置有回流反应装置、带有搅拌及回流的反应装置、带有气体吸收的装置、分水装置、水蒸气蒸馏装置等。图 1-1 为常见的常量反应装置图。

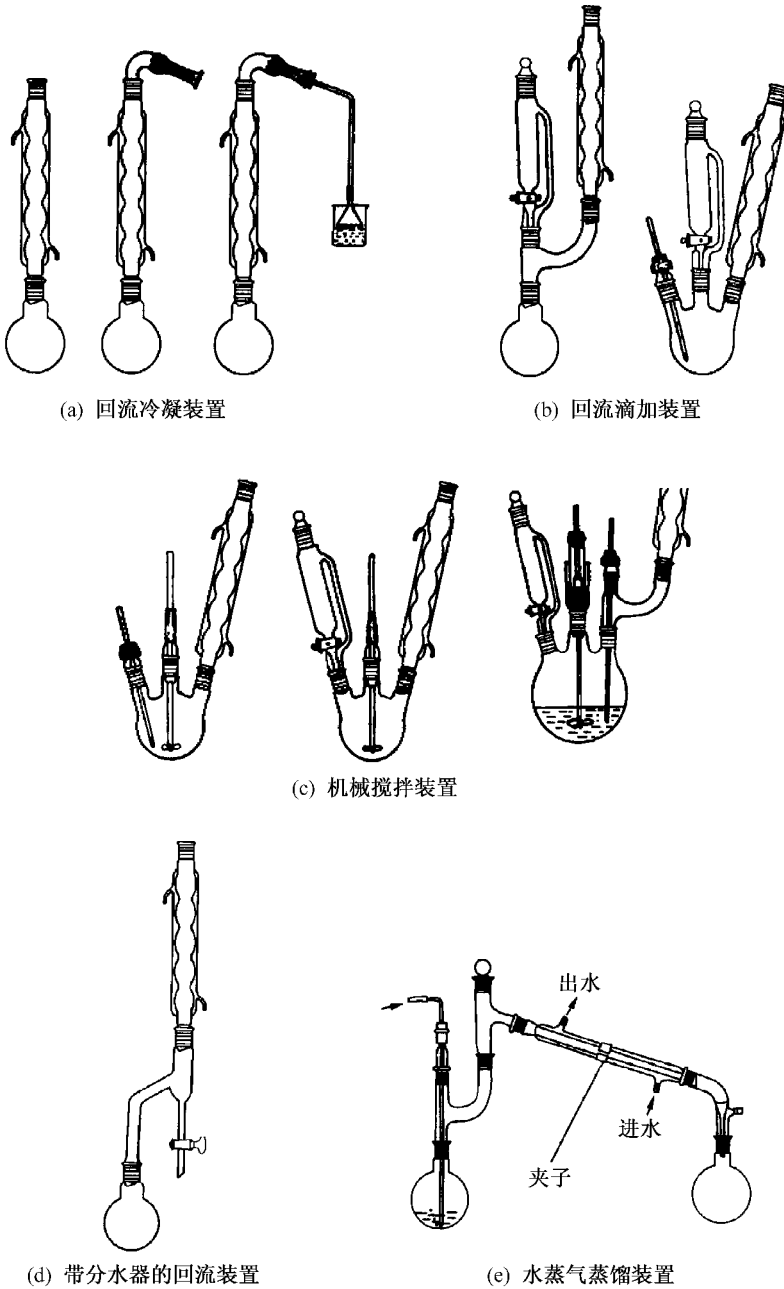


图 1-1 常用反应装置

实验一 重结晶及过滤操作

一、目的要求

掌握重结晶的基本原理和选择溶剂的一般规则。

练习溶解、脱色、热过滤、抽滤和结晶等基本操作。

用重结晶法纯化苯甲酸。

二、器材

烧杯 抽滤装置 量筒 台秤 表面皿 石棉网 漏斗

三、药品

粗苯甲酸 活性炭

四、概述

从自然界或有机化学反应中分离出来的化合物往往是不纯的,通常称之为粗产物。粗产物中常常混有一些杂质,如未作用的原料、催化剂和副产物等,必须加以提炼。提纯固体有机物最常用的方法是重结晶。固体物质的溶解度多数随着温度的上升而增大,将有机物溶解在热的溶剂中从而制成饱和液,趁热过滤以滤去不溶性杂质,滤液冷却后,此时的有机物通常以纯净的状态重新结晶析出,滤出母液中的杂质而得到较纯净的固体,此法称为重结晶。

重结晶的一般过程如下:

选择溶剂

(1) 溶剂不与被提纯物发生化学反应。

(2) 在较高温度时能溶解较多的被提纯物质,而在低温时只能溶解较少的被提纯物质。

(3) 对杂质的溶解度很大(使杂质留在母液中不能随被提纯的晶体一起析出)或者很小(在制成热饱和溶液后,可以趁热过滤把杂质滤掉)。

(4) 较易挥发,易与结晶分离除去。

(5) 能得到较好的结晶。

溶解

将待重结晶的固体置于圆底烧瓶或锥形瓶中,加入比需要量略少的适当溶剂,加热到沸腾。若未完全溶解,应待沸腾一会儿后再观察,若瓶中仍有固体或油状物,可分次加入少量溶剂,直到固体溶解。溶剂的用量对重结晶的回收率和产品质量影响很大。从减少溶解损失的角度而言,溶剂应少用些,但热过滤时溶剂挥发,结晶将在

滤纸中析出,会给实验带来很大麻烦;从操作方便而言,溶剂又必须过量些,但溶剂的过量又会造成回收率的降低。所以要综合考虑。一般常规操作时溶剂过量在 $1/2$ 左右为宜。

活性炭脱色

粗制的固体有机物若含有色杂质时,可用活性炭脱色。活性炭有很大的表面积,具有较强的吸附能力,它既可以吸附杂质,又能吸附产品,因此用量不宜过多。一般是粗制品的 $1/10 \sim 1/20$ 。活性炭不能在溶液接近或正在沸腾时加入,以免引起爆沸,造成危险。

热过滤

为了使过滤进行得快,通常的方法:一是用短颈漏斗或热水漏斗,二是用折叠式滤纸。折叠式滤纸(又称菊花式滤纸或扇形滤纸)有较大的过滤面积,可以加速过滤,减少在过滤时析出晶体的机会。折叠式滤纸的折叠方法(如图 1-15 所示):取一张滤纸,先一折为二,形成折痕 1-2;再折成四分之一,形成折痕 1-2 和 3-4;然后把滤纸打开成半圆形,并把折痕 1-2 和 3-4 分别折到折痕 1-2 处,形成折痕 1-4 和 3-2;再把折痕 1-4 折向 3-2,折痕 3-2 折向 1-4,分别形成折痕 1-8 和 3-6;然后再把折痕 1-8 折向 3-6,折痕 3-6 折向 1-8,分别形成折痕 1-4 和 3-2;最后在八个等分的每一小格中间,以相反方向折成 $1/8$ 等份,结果得到折扇一样的排列。展开滤纸,并在原折痕 1-2 和 3-4 之间、折痕 1-8 和 3-6 之间再向相反方向各折一折痕,由此即得菊花形滤纸。折叠时要注意,折痕不要折到纸的中心,以防止滤纸中心破裂而过滤失败。使用时把滤纸放入漏斗中,先用少量热溶剂湿润滤纸,将待过滤的溶液沿玻璃棒小心倒入漏斗中的折叠滤纸内。

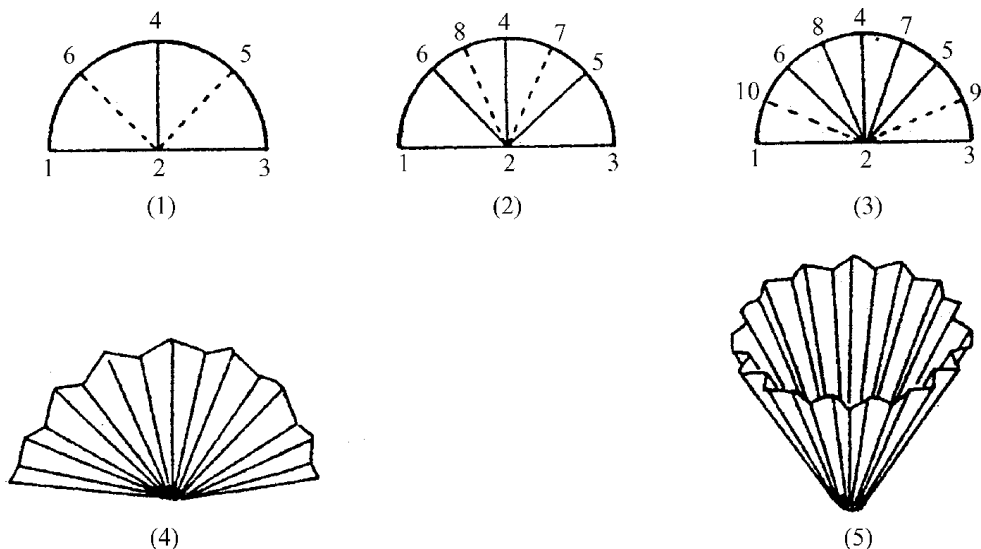


图 1-15 折叠式滤纸的折叠顺序

摇摇继续结晶

将滤液在室温下静置,一般可有晶体析出。若溶液已冷却且过饱和,仍未析出晶体,可用玻棒摩擦瓶壁,以形成粗糙表面以析出晶体。溶质分子在粗糙表面上较光滑表面上容易排列形成晶体,最好是投入一颗同一物质的晶体作为晶种,以供给晶核,使晶体快速生成。若被纯化物质呈油状物析出,解决的方法是:将析出油状物的溶液加热重新溶解,然后快速冷却,同时迅速搅拌,使溶质在均匀分散的情况下迅速固化。

摇摇抽气过滤

抽气过滤(又叫抽滤或减压过滤)的目的是使析出的晶体从母液中分离出来。抽滤装置由布氏漏斗、吸滤瓶和水泵组成(见图 圆-圆)。布氏漏斗用橡皮塞固定在吸滤瓶上,布氏漏斗下端的缺口对着吸滤瓶的侧管,吸滤瓶和水泵之间用厚橡皮管连接。布氏漏斗中所放的滤纸直径要略小于布氏漏斗底板的内径,并应盖住所有小孔。过滤前先用少量溶剂湿润滤纸,然后慢慢开动水泵,使滤纸紧贴在底板上,然后将待过滤溶液转移到漏斗中,待溶剂抽干后,用干净的玻璃瓶塞在晶体上轻压,尽量除去母液。

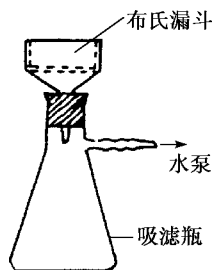


图 圆-圆 抽滤装置

为了除去晶体表面的母液,须用少量溶剂洗涤晶体。方法是:先脱开吸滤瓶侧管的橡皮管(或松动布氏漏斗与吸滤瓶之间的橡皮塞),然后关上水泵,用少量溶剂均匀洒在晶体上,使晶体刚好被溶剂盖住,再用玻棒小心搅动晶体,重新接好橡皮管(或塞紧布氏漏斗的橡皮塞),开启水泵抽干溶剂,重复上述操作两次。在关闭水泵前切记要先使吸滤瓶与大气相通,以防止水泵中的水倒流。

五、实验内容

称取 圆早粗苯甲酸置于 圆号烧杯中,加水 员在石棉网上小心加热至沸,待苯甲酸溶解后移去火焰,让溶液稍冷后慢慢加入少量活性炭脱色,然后继续加热煮沸 员~圆分钟,并不断搅拌,使活性炭吸附有色物质。停止加热并趁热过滤,方法:在一只热短颈漏斗(预先用开水烫过)中放入折叠式滤纸,漏斗下接一只 圆号烧杯,并把此烧杯放在热水浴中,边加热边过滤(注意:小心操作,以免烧杯翻倒)。过滤完毕,将滤液静置冷却,即有片状晶体析出。待滤液冷透(可将烧杯放入冷水中),晶体完全析出后再进行抽气过滤,最后把所得晶体放在表面皿上,自然烘干,即得到纯净的苯甲酸。将所得的苯甲酸称重并计算回收率。

思考题

摇摇重结晶的原理是什么?一种理想的溶剂应该具备哪些条件?

摇摇用活性炭脱色的原理是什么?操作时要注意什么?

摇摇使用布氏漏斗过滤要注意哪些事项?

实验二摇萃取与升华的基本操作

一、目的要求

熟悉萃取的原理和方法。

掌握萃取的基本操作。

初步掌握用升华法精制有机化合物的操作。

二、器材

分液漏斗 小量筒 锥形瓶 点滴板 索氏提取器

磨口烧瓶 冷凝管 蒸馏头 接液管 水浴锅

铁架台 蒸发皿 滤纸 玻璃漏斗 坩锅钳

三、药品

碘溶液 四氯化碳 茶叶 乙醇

四、概述

萃取

萃取就是将溶解或悬浮于某一相中的物质转入另一相中。这类转移之所以可以实现,是因为物质能以一定比例在两相之间进行分配。应用萃取可以从固体或液体混合物中提取所需要的物质,也可以用来除去物质中的杂质。前者称为提取,后者常称为洗涤。一般有机物溶解在有机溶剂中,故常用难溶于水的有机溶剂从水溶液中萃取有机物。作为萃取用的溶剂须符合下列要求:

(1) 与被提取液的互溶度要小。

(2) 对杂质很少溶解。

(3) 有适宜的比重和沸点。

(4) 性质稳定和毒性小。

常用的溶剂有乙醚、石油醚、二氯甲烷、氯仿和苯等。从溶液中萃取一般在分液漏斗中进行,而从固体中萃取则应使用索氏(索氏)提取器。

溶解的物质在两个液相之间的分配比例取决于能斯特分配定律。根据该方程,物质溶解在互不相溶的两个液相中呈平衡状态时,其浓度之比在一定温度下为常数(分配系数),但只有在低浓度下以及溶解物质在两相中的缔合状态相同时才适用该方程。当物质在萃取剂中比在另一相中易溶得多,分配系数和相差很大时,物质萃取就很容易。但当物质的分配系数小于1,仅仅依靠简单的萃取就不足以解决问题,而必须用新鲜溶剂萃取多次。

例如摇已知有 远早物质(酞)溶解在 员固皂缘水中 如果用 缘皂缘乙醚提取该水溶液中的 酞,已知其分配系数 运越猿

设 宰为提取时溶解在乙醚中物质 酞的质量 则

$$\frac{\text{宰}}{\text{缘皂缘}} = \frac{\text{远原宰}}{\text{员固}}$$

越猿摇摇摇宰 越猿近早

如果把 缘皂缘乙醚分两次去萃取 ,同样可计算两次萃取的总和 :

第一次萃取

$$\frac{\text{宰}_1}{\text{缘皂缘}} = \frac{\text{远原宰}_1}{\text{员固}}$$

越猿摇摇摇宰₁ 越圆缘缘早

第二次萃取

$$\frac{\text{宰}_2}{\text{缘皂缘}} = \frac{\text{远原宰}_2}{\text{原宰}_2 + \text{员固}}$$

越猿 宰₂ 越圆缘缘早

(宰₁和 宰₂分别为两次萃取物的质量)

$$\text{宰}_{\text{总}} = \text{宰}_1 + \text{宰}_2 = \frac{\text{远原宰}_1}{\text{员固}} + \frac{\text{远原宰}_2}{\text{原宰}_2 + \text{员固}}$$

由上式计算可看出一定量的溶剂作一次萃取不如分多次萃取效率高。

液-固萃取是从固体混合物中萃取所需要的物质 ,利用固体物质在溶剂中的溶解度不同从而达到分离、提纯的目的。通常采用的是浸出法或加热提取法。浸出法是借溶剂对固体混合物长时间的浸渍 ,使易溶的物质与难溶的物质加以分离。这种方法虽不需要特殊器皿 ,但耗时、费溶剂 ,而且效率不高。实验室常采用加热回流法和索氏提取器提取法来提取和分离有机化合物。索氏提取器(又称脂肪提取器 ,图 猿- 员)是利用回流及虹吸原理 ,使固体物质连续多次为溶剂所萃取 ,效率较高。

用索氏提取器萃取前应先将固体物质研细 ,以增加溶剂的浸润面积 ,然后将固体物质放在滤纸套内 ,置于提取器中。提取器的下端通过磨口和盛有萃取剂的蒸馏烧瓶相连 ,上端接冷凝管。当萃取剂沸腾时 ,蒸气沿玻璃管上升 ,被冷凝管冷凝成为液体 ,再滴入提取器中 ,当溶液液面超过虹吸管的最高处时 ,即虹吸流回烧瓶 ,萃取出溶于溶剂的部分物质。经过反复萃取 ,固体的可溶物便可汇集到烧瓶中。

圆缘 升华

升华是指物质自固态不经过液态直接变为气体的现象 ,是纯化固体有机物的一种方法。能用升华法纯化的物质必须满足下列条件 :① 在其熔点以下具有相当高的蒸气压(跃圆缘圆缘) ;② 杂质的蒸气压与被纯化的固体有机物的蒸气压之间有显著的差异。用升华法常可得到纯度较高的产物 ,但操作时间长 ,损失也较大 ,在实验室里只用

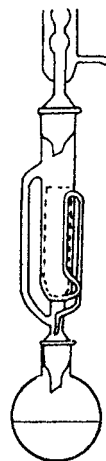
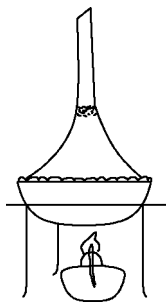


图 猿- 员 索氏提取器

于较少量(员~圆)物质的纯化。

升华常在蒸发皿中进行。将充分干燥待升华的物质放入蒸发皿中,在蒸发皿口上盖一张刺有密集小孔的滤纸,滤纸上倒扣一个口径比蒸发皿略小的玻璃漏斗,漏斗颈部塞一些疏松的棉花(图猿-圆)。在砂浴上或石棉网上将蒸发皿缓慢加热,温度控制在被纯化物的熔点以下,使其慢慢气化升华,升华物质即粘附在滤纸或漏斗的内壁上。用刮刀小心地将产品从滤纸及漏斗壁上刮下,放在表面皿上称量。



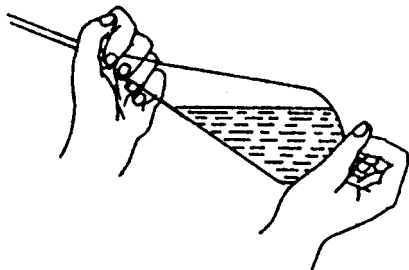
图猿-圆 升华装置

五、实验内容

(一) 液-液萃取

圆第一次萃取

萃取时所选择的分液漏斗的容积应较萃取溶剂和被萃取溶液体积之和大一倍左右,在操作前先检查它的活塞和顶塞与磨口是否匹配。然后用量筒量取碘液 员缘皂蕴置于分液漏斗中,并加 员缘皂蕴四氯化碳,塞紧顶塞,按图猿-猿用右手手掌顶住漏斗上端塞,右手手指握住漏斗颈部,左手握住漏斗下端的玻璃活塞,大拇指、食指和中指控制活塞柄的旋转,其余两指垫在活塞座下边,关闭活塞,两手同时振摇分液漏斗,每振摇几下后应将漏斗下端向上倾斜,打开活塞放出四氯化碳蒸气^[奥]。



图猿-猿 振摇分液漏斗振荡示意图

如此重复猿-源次后连续振摇员~圆分钟,然后将漏斗静置在铁圈上,等其自行分层^[奥]。等液体分成清晰的上下两层后,先取下上端玻塞,让下层四氯化碳放入锥形瓶中,到快分离完毕时,关闭活塞,轻轻晃动分液漏斗,使粘在壁上的液体流下,再开启活塞使四氯化碳逐滴流出,待分离结束后,立刻关闭活塞。剩下的溶液则从分液漏斗上口倒在另一只锥形瓶中(四氯化碳萃取液倒入回收瓶中)。

圆分次萃取

另取 员缘皂蕴碘溶液,置于已洗净的分液漏斗中,用 员缘皂蕴四氯化碳分三次萃取(每次 缘皂蕴依上法进行萃取),最后把经过三次萃取后的水溶液收集于另一只锥形瓶中。比较一次萃取和多次萃取后水溶液颜色的深浅,记录并做出解释。

(二) 液-固萃取和升华

将滤纸做成与索氏提取筒大小相适应的套袋,既要紧贴筒壁,又要取放方便,其高度不得超过虹吸管。称取茶叶末 员园早放于滤纸纸套中,要防止茶叶漏出,纸套上面折成凹形,以保证回流液均匀浸润被萃取物。将装有茶叶末的滤纸套放进提取筒,在圆底烧瓶中加入 怨缘乙醇 员园皂蕴及几粒沸石,装好仪器,冷凝管通水后,回流抽提约圆~猿小时。当提取液颜色变得很淡,且冷凝液刚刚虹吸下去时,立即移去火焰,停止提取。

冷却后,将提取液倒入 员园皂蕴蒸馏烧瓶中进行蒸馏,回收大部分乙醇,蒸馏瓶中残

液(约 猿~ 源皂)倒入蒸发皿中,拌入 猿早生石灰,然后置于水浴上蒸干,再移至石棉网上用小火焙炒,务使水分全部除去。

冷却后,用纸擦去粘在边上的粉末,以免升华时污染产物。在蒸发皿上面覆盖刺有许多小孔的滤纸,然后取一只大小合适的玻璃漏斗,罩在蒸发皿上(滤纸直径比漏斗约大 圆~ 圆. 盖在蒸发皿上时不可有缝隙),用酒精灯加热升华。当纸上出现白色针状结晶时,要适当控制火焰,尽可能使升华速度放慢,提高结晶纯度。如发现有棕色烟雾时,即升华完毕,停止加热。冷却后,揭开漏斗和滤纸,仔细把附在纸上及器皿周围的咖啡因结晶用刮刀刮下。残渣经拌和后,用较大的火焰再热升华一次,合并两次升华收集的咖啡因。如产品不纯时,可用少量热水重结晶提纯(或放入微量升华管中再次升华)。

注释:

[员]摇由于大多数萃取剂沸点较低,在萃取振荡的操作中能产生一定的蒸气压,再加上漏斗内原有溶液的蒸气压和空气的压力,其总压力大大超过大气压,足以顶开漏斗塞子而发生喷液现象,所以在振荡几次后一定要放气。放气时漏斗下口向斜上方,朝向无人处。

[圆]摇在萃取时,由于剧烈的振摇(尤其是在碱性物质存在下),常常会产生乳化;或由于存在少量沉淀、两液相的密度相差较小及两溶剂发生部分互溶等,使两相不能清晰分层,难于分离。遇到这种现象时可以用以下方法破坏乳化:静置较长时间,加入少量电解质(如氯化钠),利用盐析作用加以破坏。

思考题

圆 萃取的原理是什么?为什么萃取也是分离提纯有机化合物的一种方法?

圆 影响萃取效率的因素有哪些?

圆 使用分液漏斗时要注意哪些事项?

圆 索氏提取器有哪些优点?

圆 固体物质是否都可以用升华法进行提纯?在升华操作时,为什么加热温度一定要控制在被升华物熔点以下?

实验三摇熔点的测定和温度计校正

一、目的要求

摇掌握熔点测定的原理和用途。

摇掌握毛细管熔点和显微熔点测定仪的测定方法。

二、器材

毛细管熔点测定装置摇摇摇温度计摇摇摇长玻璃管摇摇摇表面皿

显微熔点测定装置 熔点管 小橡皮圈

三、药品

石蜡油摇摇苯甲酸(纯与不纯两种)

四、概述

熔点是固体化合物固液两相在大气压力下达成平衡时的温度。纯粹的固体有机化合物一般都有固定的熔点,即在一定大气压下,固液两相之间的变化是非常敏锐的,自初熔至全熔(称为熔程)温度差不超过 圆缘- 员益。因此,熔点是鉴定固体有机化合物的一个重要的物理常数。图 源- 员是物质蒸气压与温度的关系曲线图。曲线 蕴为物质固相的蒸气压与温度的关系;曲线 蕴为物质液相的蒸气压与温度的关系,在交点 酝处,固液两相并存,此时的温度 栽即为该物质的熔点。如果物质中含有杂质,相当于在溶剂中增加溶质,在一定的压力和温度下,导致溶液的蒸气压降低(图 猿- 员中曲线 酝₁ 蕴₁)。因此含杂质的化合物其熔点 栽₁较纯粹者低,且熔程也较长,故可根据此现象定性地了解化合物的纯度。

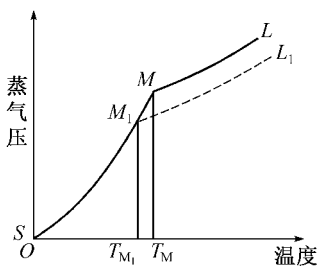


图 源- 员摇物质的蒸气压和温度的关系

五、实验内容

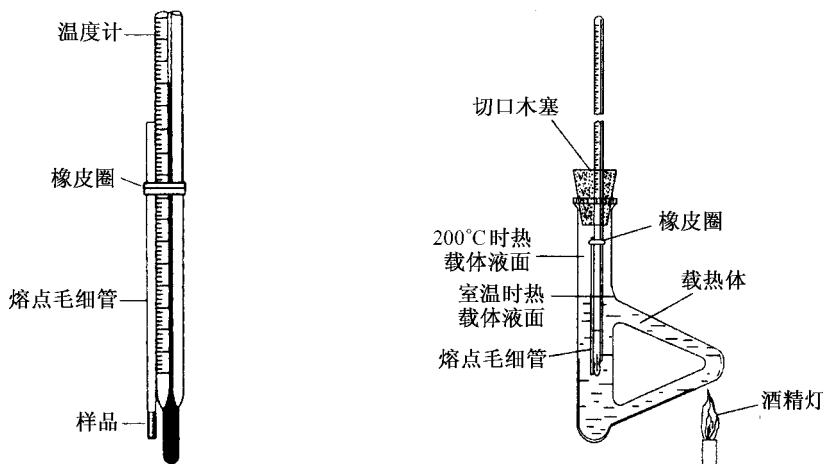
毛细管法

(A) 样品的装填 取少许样品于干净的表面皿上,用刮刀研成粉末,聚成小堆,然后取一根熔点管(通常为内径约 1.5 mm,长 2~3 cm,一端封闭的毛细管)将熔点管的开口垂直插入粉末中,使粉末进入熔点管,然后把熔点管倒过来,开口向上,从一根垂直的长约 10 cm 的玻璃管中自由落到表面皿上,重复以上操作几次,直到熔点管内样品的高度约 2~3 mm 为止。装入的样品要求细而实,使传热迅速而均匀。粘在熔点管外的样品粉末要擦去,以免污染溶液,同一种样品应同时填装三支熔点管。

(B) 测定熔点的装置:毛细管法测定熔点的装置很多,本实验仅介绍两种常用装置:

① 应用熔点测定管(Thiele管或 U 形管),管中加浴液至高出上侧管时即可,如图源-10所示,浴液可根据被测物熔点的高低来定,常用的有液体石蜡、浓硫酸和硅油等。将熔点管夹在铁架上,管口配一开口的单孔软木塞,将温度计插入软木塞孔中,刻度向着软木塞开口,温度计的水银球位于 U 形管两支管中间,将装好样品的毛细管用小橡皮圈固定在温度计下端,使毛细管中的样品部分位于水银球中部。注意橡皮圈应套在毛细管上端,不能让其触及浴液。在图示部位加热,受热的浴液在 U 形管中循环流动,使温度较为均匀。

② 另一种方法是取一个 100 mL 烧杯,放入约 20 mL 浴液和一颗搅拌子,将烧杯置于磁力加热搅拌器的铝板上,然后将装有样品的毛细管用橡皮圈固定在温度计上,橡皮圈的高度以不触及浴液为宜,样品部分位置在温度计水银球的中部,最后把温度计用绳子挂在铁夹上,调节铁夹的高度使温度计的水银球正好插入浴液的中部。



图源-10 用 Thiele 管测定熔点装置

(C) 熔点测定:对一未知熔点的固体样品测定,一般先进行粗测,以每分钟升温 1~2°C 的速度加热,仔细观察,当样品熔化时立即读出温度计所示温度,测出一个大概

的熔点,此为粗测。然后停止加热,让热浴液温度下降 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ 左右,换一支装有样品的毛细管,作第二次测定。先慢慢加热,使每分钟升温 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ (一般在加热中途停止加热,观察温度是否上升,如停止加热,温度也停止上升,说明加热速度是比较合适的)。当温度快接近熔点时,仔细观察毛细管中样品的变化,当管内样品开始塌落并出现小液滴时,表示样品开始熔化,记下此时温度(称为初熔温度),等样品全部变成透明时,记下此时温度(称为全熔温度),所得数据即为该物质的熔程。用同样的方法再测一次熔点,两次熔点的误差不应超过 0.5°C 。

用上述方法测定纯与不纯的苯甲酸熔点(用液体石蜡浴液)。

微量熔点测定法

在干净、干燥的载玻片上放微量晶粒,再盖上一片载玻片,放在加热台上,调节反光镜、物镜和目镜,使显微镜焦点对准样品,开启加热器,先快速然后慢速加热,温度快升至熔点时,控制温度上升的速度为每分钟 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$,当样品结晶棱角开始变圆时,表示熔化已开始,结晶形状完全消失表示熔化已完成。可以看到样品变化的全过程,如结晶的失水、多晶的变化及分解。测毕停止加热,稍冷,用镊子拿走载玻片,将铝板盖放在加热台上,可快速冷却,以便再次测试或收存仪器。在使用这种仪器前必须仔细阅读使用指南,严格按操作规程进行。图 3-1 为微量熔点测定仪的示意图。

用上述方法测定尿素的熔点。

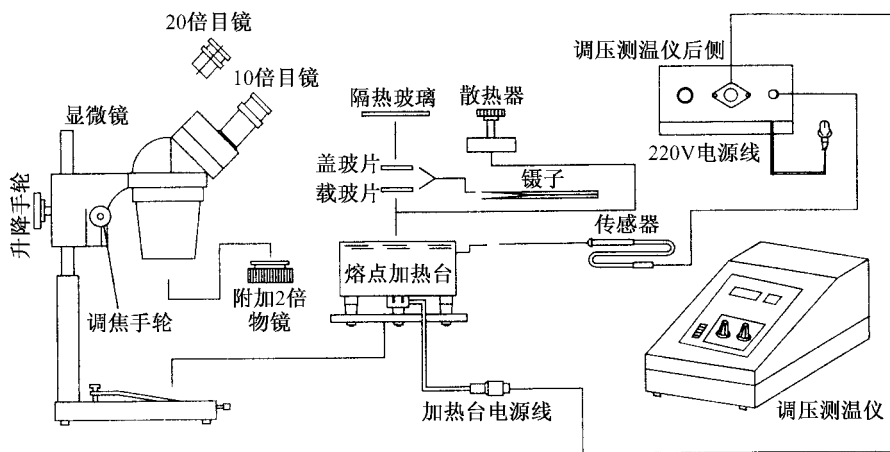


图 3-1 微量熔点测定仪示意图

温度计校正

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,如温度计的制作质量差(如毛细孔径不均匀、刻度不准确等);另外,温度计有全浸式和半浸式两种,全浸式温度计的刻度是在温度计汞线全部均匀受热的情况下刻出来的,而测熔点时仅有部分汞线受热,因而露出的汞线温度较全部受热时低。

为了校正温度计,可选用纯有机化合物的熔点作为标准(定点法)或选用一标准温度计校正(比较法)。