

1 绪 论

1.1 有机化学实验的基本要求

有机化学实验是有机化学教学的重要组成部分。目的是培养学生的基本操作技能，进行理论、原理运用到实践的训练，培养学生发现问题、分析问题和解决问题的能力，养成严肃认真、实事求是的科学态度和严谨的工作作风，从而使学生在科学方法上得到初步的训练，为今后在实际工作中进行科学研究、生产管理等打下一定的基础。

掌握玻璃仪器的清洗、干燥、装配和拆卸，加热和冷却，回流、蒸馏、分馏、减压蒸馏、萃取和洗涤，重结晶和过滤，液体和固体样品的干燥，沸点、熔点和折射率的测定等基本操作技能。以及将这些基本操作技能运用到有机化合物的合成、分离提纯和物理常数的测定、结构鉴定等方面。

1.2 有机化学实验注意事项

1.2.1 安全注意事项

干任何事情，安全第一，有机化学实验尤其如此。这是因为有机化合物易燃、易爆、毒性高，有机反应副反应多，难以控制。在有机化学实验过程中，在安全方面需要注意以下事项：

(1) 思想上要重视，不能松懈。

(2) 预习要充分，注意了解原材料和产物的性能，以及反应在安全方面的问题，做到心中有数。

(3) 实验者进入实验室，首先要了解、熟悉实验室电闸、煤气开关、水源开关及消防器材如灭火器、沙箱、石棉布等的放置地点，不得随意移动消防器材的位置。

(4) 实验时严格遵守实验室安全守则和实验室规章制度，严格按实验操作要求认真操作，不能马虎。

(5) 出现事故时，首先要冷静，正确处理，及时报告。

(6) 掌握常见的事故处理方法和常用消防器材的使用方法。

常见事故的预防和处理方法：

(1) 实验开始前，要仔细检查仪器有无破损、装置是否正确稳妥。

(2) 易燃溶剂在操作时应该远离明火，不能敞口加热。

(3) 在操作易挥发的液体、有毒气体时，必须在通风橱内进行，同时对有毒气体出口处应该进行吸收处理。

(4) 发生着火事故时，首先要冷静，及时关闭气源、电源，并报告指导教师，对小火可用湿抹布或石棉布覆盖。对大面积着火，应该及时报警，并用二氧化碳灭火器、干粉灭火器或四氯化碳灭火器灭火。如果衣服着火，应立即在地面上打滚，将火熄灭。或将衣服迅速脱下扑灭，千万不能惊慌乱跑，以避免使火焰扩大和烧向头部。

(5) 如果发生腐蚀性药品溅到皮肤上或眼睛里，一般应该立即用大量的水进行清洗。如果是浓酸引起的，可用 3%碳酸氢钠溶液清洗；如果是浓碱引起的，则用 1%的硼酸溶液清洗。

最后再水洗，涂上油膏。对比较严重的情况或是发生在眼睛里，则初步处理后应该立即到医院进行治疗。

(6) 如遇割伤，首先将伤口的玻璃等碎渣清除干净，再用水和碘酒清洗伤口，涂上药膏后再包扎好伤口。

(7) 使用有毒药品、有腐蚀性的药品及反应比较激烈时，应该带胶皮手套和防护眼镜。

1.2.2 有机化学实验预习要求

进行有机化学实验必须预习，没有预习，不能进行有机化学实验操作。充分、正确的预习是保证实验安全的前提之一；也是掌握实验技能、提高实验效率必不可少的一步。

实验预习时应该了解实验目的、实验原理、原材料及其物理常数、仪器名称及其使用方法和装置搭接方法、实验操作步骤及其注意事项。

实验预习应做好预习报告，报告应该包含以上内容。没有预习报告，不得进入实验室进行实验操作。

1.2.3 有机化学实验要求

(1) 认真听指导教师的讲解，服从指导教师及实验员的安排。

(2) 严格按照实验操作步骤进行实验。

(3) 仔细观察实验现象，并实事求是地记录实验数据及实验现象。

(4) 实验时要开动脑筋，积极思考，不盲目操作。

(5) 实验过程中不得随便离开实验场所，不得大声喧哗，不得看与实验无关的书籍、报纸等。

(6) 实验过程中出现的异常现象应该及时报告给指导教师。

(7) 实验时注意安排好前后次序，合理安排时间，做到既快又好，养成良好的工作作风。

(8) 要爱护实验仪器、设备和环境。

(9) 实验结束后，玻璃仪器要清洗干净，打扫卫生，把水、电、气、火和门窗关好。

(10) 有关事项完成后，报告指导教师方能离开实验室。

1.2.4 有机化学实验报告格式

实验报告是对一个实验的全面总结，它包括以下部分：

(1) 实验目的与要求。

(2) 实验原理，包括主反应式与副反应式等。

(3) 实验仪器与装置图。

(4) 药品规格与用量。

(5) 原材料与产品及副产物的物理常数。

(6) 实验操作步骤与现象记录。

(7) 实验结果。

(8) 实验结果讨论。

1.3 有机化学微型实验常用仪器简介

1.3.1 玻璃仪器

1.3.1.1 玻璃仪器名称

根据微型化学实验的特点，常见有机化学微型实验制备仪如图 1-1 所示。

本套仪器用于有机化学微型实验的教学和科研中，具有装拆简单、使用方便、操作规范

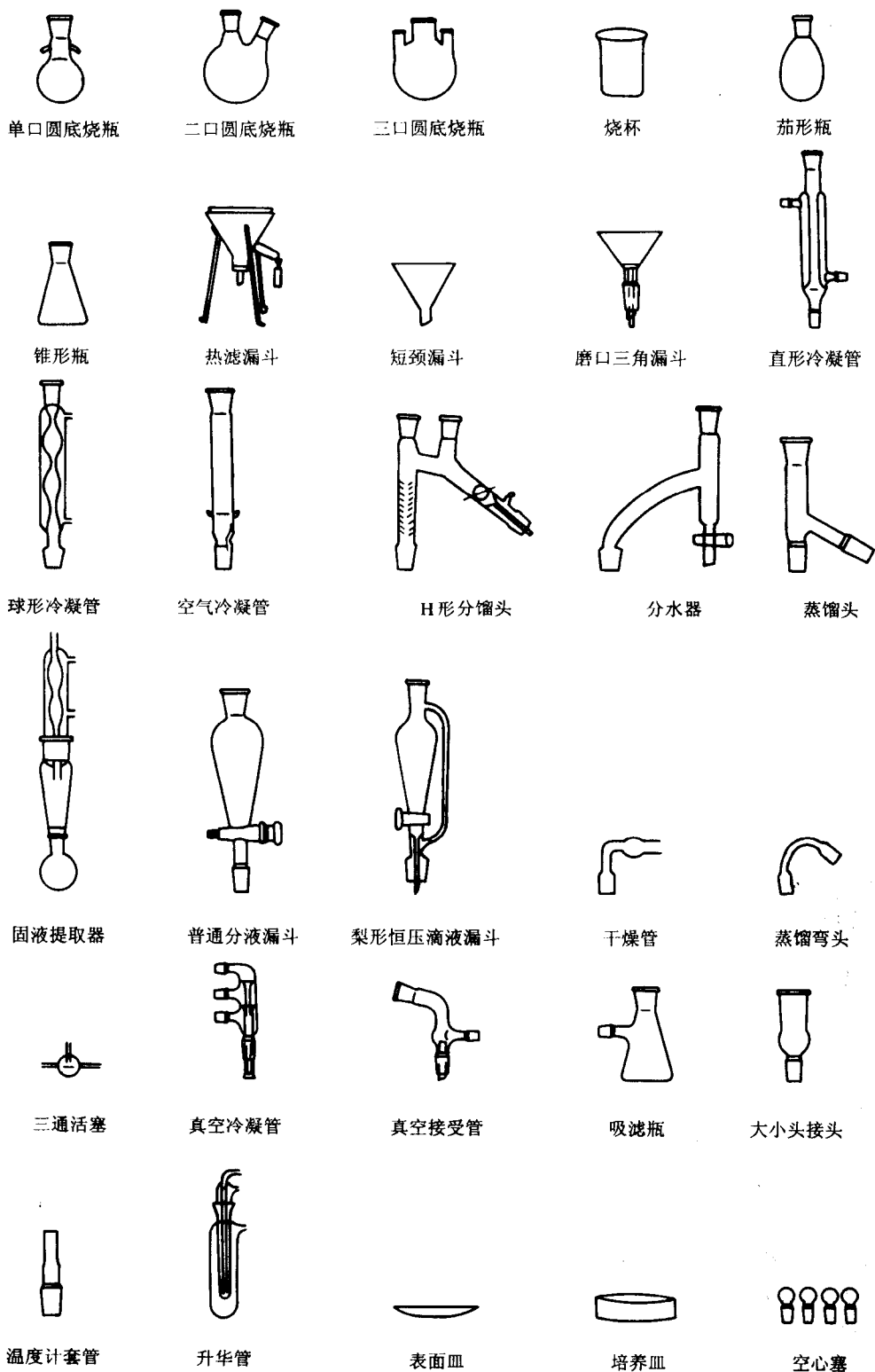


图 1-1 常见有机化学微型实验制备仪

准确等特点。特别是 H 形分馏头，用于常、减压蒸（分）馏时，能准确测量各馏分温度，可以接收多馏分，能使单步及多步蒸、分馏操作连续进行。

利用本套仪器可以组合成反应装置（如图 1-2、图 1-3、图 1-4 和图 1-5 所示）、分液装置、抽滤装置、升华装置、常压蒸（分）馏装置、减压蒸（分）馏装置、水蒸气蒸馏装置、固/液提取装置等有机化学实验中常用的装置。

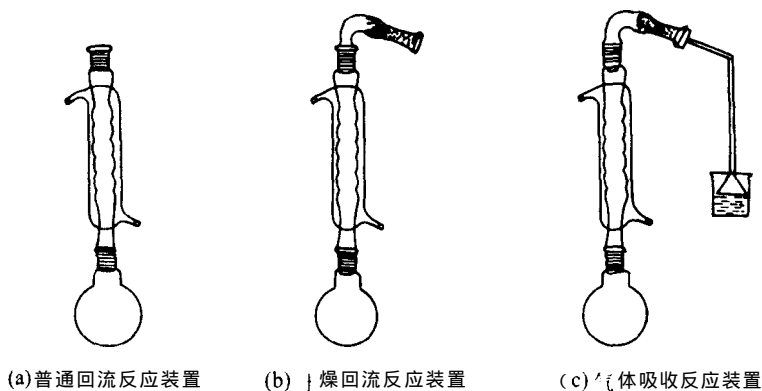


图 1-2 回流反应装置

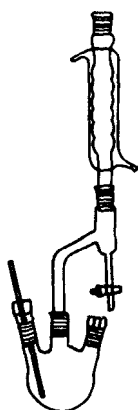


图 1-3 分水反应装置图

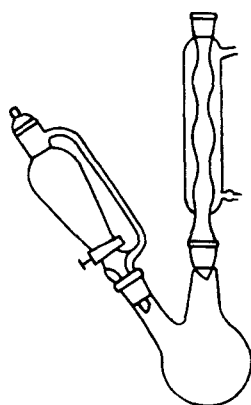


图 1-4 滴液反应装置

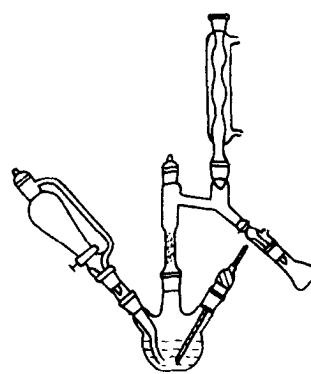


图 1-5 其他反应装置

1.3.1.2 仪器的清洗

在进行实验时，为避免杂质进入反应物中，必须用清洁的玻璃仪器盛装。洗涤玻璃仪器最简单的方法是用毛刷和湿润的去污粉擦洗，再用清水冲净，将仪器倒置。

微型玻璃仪器中的圆底烧瓶、茄形瓶、锥形瓶、漏斗、直形（球形）冷凝管等均可用小试管刷和去污粉来擦洗。擦洗时可根据容器具体形状将试管刷弯曲后使用。若有固体物粘附在器壁上，可用小刮刀刮下来，然后再用刷子擦洗。若烧瓶用水无法洗净，可用回收溶剂擦洗，也可用洗液清洗，必要时可适当加热，但要注意防火。对于三角滤板漏斗，可先用适宜的回收溶剂抽洗，再用清水冲净。清洗 H 形分馏头时，可装上烧瓶，用回收的溶剂（或直接用少量乙醚或乙醇）反复冲洗，特别是残留在器壁上的固体物，务必冲洗干净，随后再用清水冲洗残留的溶剂。切不可将毛刷伸进分馏柱内进行擦洗，以免损坏填料。所有仪器的磨口都要清洗干净。仪器外壁可先用润湿的去污粉擦洗，然后用清水冲净。总之，实验前后都要

保持仪器的清洁。

1.3.1.3 仪器的干燥

在有机化学实验中，许多反应都要求在无水条件下进行。因此，必须使用干燥的玻璃仪器。干燥仪器的方法有以下几种。

(1) 晾干。将洗净的仪器倒置，在空气中晾干。

(2) 在烘箱中保持 110~120°C，烘干 0.5h，然后冷却到 60°C 左右取出备用。仪器放入烘箱前应尽量把水甩干。对于带有活塞的仪器，如 H 形分馏头、多功能梨形漏斗、分水器等应取下活塞，擦净凡士林或真空脂，并洗净后烘干。

(3) 热风吹干，用电吹风按冷风→热风→冷风的顺序吹干，或用吹风干燥仪器吹干。

(4) 用有机溶剂干燥。对急用的仪器，在用水洗净后先用少量乙醇冲洗几次，再用少量乙醚冲洗，然后用电吹风按冷风→热风→冷风的顺序吹干后即可使用。

1.3.1.4 仪器的使用方法

本套玻璃仪器为标准磨口仪器，价格较高，容易损坏，使用时需注意下述几个方面：

(1) 轻拿轻放，仔细操作，不能粗心大意；

(2) 对磨口处注意保护，防止固体杂物及碱性物质等对其的损伤；

(3) 搭接装置按从下至上，从左到右（或从右到左）的顺序进行，在固定之前应该转动，使磨口之间紧密接触，以防止泄露，所搭接的仪器保持垂直，不能有扭力存在；

(4) 拆卸时，次序与装配时相反。

1.3.2 常用仪器设备

1.3.2.1 电子天平

电子天平是随着电子技术的发展而发展起来的一种新型称量工具，是电光天平的更新换代产品，具有操作方便、称量范围大、精确、稳定性好等特点，在国外已得到普遍的使用，在我国也逐步被广大科技工作者认同，因此作为大学生非常有必要受到相关的训练。下面以 FA/JA 系列上皿电子天平为例来介绍电子天平的一般用法和注意事项。

该天平是采用 MCS-51 系列单片微机的多功能电子天平。除一般智能化电子天平所具有的称量自动校准，积分时间可调和灵敏度可适当选择外，本天平还有三种量制，克、米制克拉、金盎司可供用户自由选择（米制克拉、金盎司供出口用）。数据接口配有 RS-232C 通用串行双向口和标准的 Centronics 并行输出口，能与微机和各种打印机（如 PP40 等）相连。并行数据输出还设有两种模式：定时和不定时输出。其中定时可设三挡不同的定时时间供用户自由选择。其面板和结构示意图如图 1-6 所示。本天平采用轻触按键，能实行多键盘控制，操作灵活方便，各功能的转换与选择，只需按相应的按键。

【开机】

- 在使用前观察水平仪。如水平仪水泡偏移，需调整水平调节脚，使水泡位于水平仪正中；
- 选择合适电源电压，将电压转换开关置于相应位置。
- 天平接通电源，就开始通电工作（显示器未工作），通常需预热 1h 后方可开启显示器进行操作使用（有关键盘的操作功能见附注）。

【称量】

按照附注选择模式（用户选定后，本天平由于具有记忆功能，所有选定模式能保持断电后不丢失就可用于称量）。

按 TAR 键，显示为零后，置被称物于秤盘上，待数字稳定（即显示器左边的“0”标志

熄灭)后, 所显示数字即为被称物的质量值。

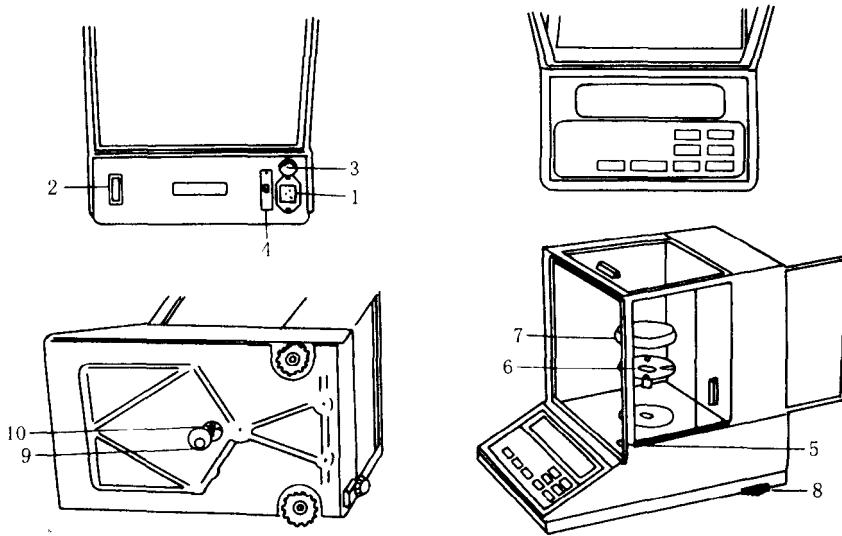


图 1-6 FA/JA 系列上皿电子天平面板和结构示意图

1—电源插座；2—数据接口；3—保险丝；4—220V/110V 转换开关；5—水平仪；6—盘托；
7—秤盘；8—水平调节脚；9—盖板；10—挂钩

【去皮重】

置容器于秤盘上, 天平显示为容器质量, 按 TAR 键, 显示零, 即去皮重。再置被称物于容器中, 这时显示的数字是被称物的净重。

【累计称量】

用去皮重称量法, 将被称物逐个置于秤盘上, 并相应逐一去皮清零, 最后移去所有被称物, 显示数的绝对值为被称物的总质量值。

【加物】

置 INT-0 模式, 置容器于秤盘上, 去皮重。将被称物(液体或松散物)逐步加入容器中, 能快速得到连续读数值。当加物达到所需称量, 显示最左边“0”熄灭, 这时显示的数值即为用户所需的称量值。当加入混合物时, 可用去皮重法, 对每种物质计净重。

【读取偏差】

置基准砝码(或样品)于秤盘上, 去皮重, 然后取下基准码, 显示其质量负值。再置称物于秤盘上, 视称物比基准砝码重或轻, 相应显示正或负偏差值。

【下称】

拧松天平底部下盖板的螺丝, 露出挂钩。将天平置于开孔的工作台上, 调整水平, 并对天平进行校准工作, 就可用挂钩称量挂物了。

【天平的维护与保养】

天平必须小心使用。秤盘与外壳须经常用软布和牙膏轻轻擦洗。切不可用强溶剂擦洗。

【附注】

键盘的操作功能

开启显示器键(ON)

只要轻按一下 ON 键, 显示器全亮如下。

±8888888 $\frac{2}{g}$

对显示器的功能进行检查，约 2s 后显示天平的型号。然后是称量模式。

0.0000g 或 0000g

关闭显示器键 (OFF)

轻按 OFF 键，显示器熄灭即可。若要较长时间不再使用天平，应拔去电源线。

清零、去皮键 (TAR)

置容器于秤盘上，显示出容器的质量如下。

+18.9001g

然后按 TAR 键，显示消失，随即出现全零状态，表示容器质量显示值已去除，即去皮重。

0.0000g

当移去容器，就出现容器质量的负值。

-18.9001g

再轻按 TAR 键，显示器为全零，即天平清零。

0.0000g

称量范围转换键 (RNG)

本天平具有 2 种读数精度。称量范围在 0~30g，其读数精度为 $\pm 0.1\text{mg}$ 。若总质量超过 30g 天平就自动转为 $\pm 1\text{mg}$ 读数精度。但通过具有 0~160g 的去除皮重功能，在总质量不超过 160g 的范围内可分段（其分析量不超过 30g）进行读数达 $\pm 0.1\text{mg}$ 精度分析。即若容器总质量超过 30g，可轻按 TAR 键，先去除容器质量，然后称物 ($\leq 30\text{g}$)，其显示读数精度仍为 $\pm 0.1\text{mg}$ 。

称量范围设置：

只要按住 RNG 键不松手，显示器就会出现如下所示。不断循环。

rng-30 \rightleftharpoons rng-160

如需要读数精度为 $\pm 0.1\text{mg}$ 时，即当显示器出现 rng-30 即松手，随即出现等待状态———，最后出现称量状态。

⑤ 量制转换键 (UNT)

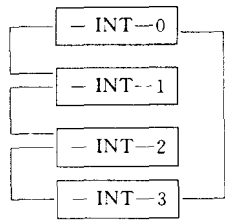
按住 ERY 键不松手，显示器就会出现如下所示，不断循环。

- Unt - g \rightarrow - Unt - ~ \rightarrow - Unt - y

“g”表示单位克，“~”表示“米制克拉”，“y”表示单位为金盎司。量制单位的内体设置同 RNG 键。

⑥ 积分时间调整键

积分时间有 4 个依次循环的模式可供选择。如下所示。



对应的积分时间长短为：

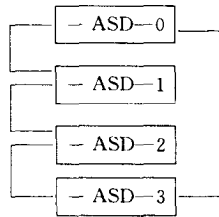
INT—0 快速；INT—1 短；INT—2 较短；INT—3 较长。

积分时间选定办法也与 RNG 键相同。

⑦ 灵敏度调整键 (ASD)

同积分时间调整键一样，灵敏度也有依次循环的 4 种模式。

如下所示灵敏度依次顺序为： ASD—0 最高；ASD—1 高；ASD—2 较高；ASD—3 低。



其中 ASD—0 是生产调试时用，用户不宜使用此模式，灵敏度模式的选定办法也与 RNG 键相同。

现将 ASD 与 INT 两模式的配合使用情况列出，以供用户参考。

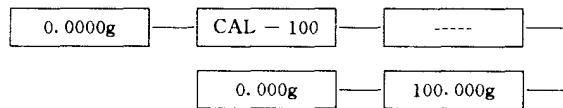
- 最快称量速度 INT—1 ASD—3；
- 通常情况 INT—3 ASD—2；
- 环境不理想时 INT—3 ASD—3。

⑧ 天平校准键

因存放时间较长，位置移动，环境变化或为取得精确测量，天平在使用前一般都应进行校准操作。

校准天平的准备：取下秤盘上所有被称物，置 rng—30、INT—3, ASD—2、Ery—g 模式。轻按 TAR 键，天平清零。

校准天平：轻按 CAL 键，当显示器出现 CAL—100 时即松手，显示器就出现 CAL—100，其中“100”为闪烁码，表示校准砝码需用 100g 的标准砝码。此时就把准备好的 100g 校准砝码放到秤盘上，显示器即出现———等待状态，经较长时间后显示器出现 100.000g，拿去校准砝码，显示器应出现 0.000g，若出现不为零时，则再清零，再重复以上校准操作（注意：为了得到准确的校准结果，最好反复以上校准操作 2 次）。校准显示顺序如下。



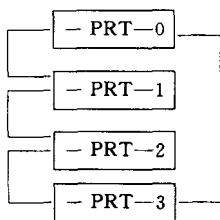
⑨ 输出模式设定键 (PRT)

按住 PRT 键也会有如下所示的 4 种模式依次循环出现，供用户随意选择。

PRT—0 为非定时按键输出模式。此时只要轻按一下 PRT 键，输出接口上就输出当时的

称量结果 1 次。注意：此时应又轻又快地按此键，否则会出现下一个输出模式。

PRT—1 为定时 0.5min 输出 1 次；PRT—2 为定时 1min 输出 1 次；PRT—3 为定时 2min 输出 1 次。

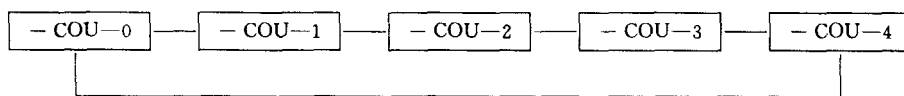


PRT 模式的设定办法也同 RNG 键。

⑩ 点数功能键 (COU)

本天平设有点数功能，其平均数设有 5, 10, 25, 50 四挡。

平均数范围设置：只要按 COU 键不松手，显示器就会出现如下所示，不断循环。



如需要一般称量功能，当显示器出现时即松手，随即出现等待状态———，最后出现称量状态 0.0000g。

如需要进入点数状态，当显示器出现 COU—1, COU—2, COU—3, COU—4 的任意一种状态时即松手，显示器出现相应的显示状态，COU—05, COU—10, COU—25, COU—50 任意一种情况，分别代表为 (5、10、25、50) 只的平均值。

例如当显示器出现 COU—1 时松手，随即显示器显出 COU—05，其中“—05—”为闪烁状态，表示秤盘上放入 5 只被称物，再按一下 CAL 键 随即出———等待状态约 8s 后显示器上出现 5，拿去被称物，显示器显示“0”，这时就可对被称物相同物体进行点数工作（注意：被称物体的质量不能大于天平的最大称量）。

若用 10, 25, 甚至 50 只进行平均，则点数的精度会更高些。

本天平由于具有断电记忆功能，所以若以为原有的平均数是准确的，则可免去平均功能操作步骤，操作如下：按住 COU 键，显示器出现 COU—1、COU—2、COU—3, COU—4 中任意一种状态即松手，按去皮键 (TAR)，随即显示器显示“0”，即可进行点数工作。

1.3.2.2 磁力加热搅拌器

磁力加热搅拌器可同时进行加热与搅拌，特别适合微型实验。搅拌的产生是通过磁场的不断旋转变来带动容器中搅拌磁子的转动，转速可用调速器调节。搅拌时，调速器旋钮应慢慢旋转，过快会使磁子脱离磁场而不停的跳动，这时应立即将旋钮调到停位，待磁子停止跳动后，再逐步加速。

1.3.2.3 电热套与调压器

电热套是有机化学实验中常用的加热设备，调压器主要是用来控制电压，调节加热速度的设备。它们使用时要注意以下几点。(a) 正确连接，保证它们的外壳不带电；(b) 在使用过程中注意不能漏水，如果有水漏入，需及时停止加热；(c) 在使用过程中电压由大到小逐步调节，停止加热时回到“0”，注意：不要长时间在大于或等于 200V 的电压下加热。

1.3.2.4 显微熔点仪和阿贝折光仪

二者将在第 2 章中进行详细阐述。

1.3.3 微型实验药品的称量

微型实验药品用量少，要求称量准确。对于液体药品需要量体积时，可使用移液管。固体或液体药品需要称重时，可直接在扭力天平或电子天平上称量。实验中如使用的溶剂量较大时，可用 10ml 量筒量取。所有的药品称量时，必须使用工具，不得用手直接接触拿，必要时应戴防护手套。有些易挥发的有毒液体试剂，要在通风橱中取用。所有药品称取后均要及时加盖，以免药品吸潮、挥发、氧化而影响反应的进行。当用圆底烧瓶或茄形瓶称取药品时，可在天平盘上放一个玻璃圈来固定，以防烧瓶歪倒。

1.4 手册的查阅及有机化学文献简介

有机化学实验看起来涉及的主要内容是有机化学的知识，但实际上它所应用的知识涉及到化学知识的方方面面，而且还要不断了解、掌握、运用和发现有关新知识。这样，在进行有机化学实验的时候，有必要经常查阅有关手册和文献，尤其是有机化学的文献。

有关有机化学的文献资料非常多，本书分工具书、期刊杂志、化学文摘和网上资源等 4 部分作简单介绍。如果需要了解详细的文献查阅知识，可参考有关专门的文献查阅书籍。

1.4.1 工具书和参考书

(1) Handbook of Chemistry and Physics

这是一本英文的化学与物理手册，于 1913 年第一版出版，目前已经出到 60 多版。内容分 6 个方面：数学用表；元素和无机化合物；有机化合物；普通化学；普通物理常数和其他。书中第三部分是有机化合物常数，有沸点、熔点、溶解度和相对密度等，按照有机化合物名称的英文名字的字母顺序排列。在该部分的后面还有分子式索引，使用也很方便。

(2) P. G. Stecher . The Merk Index

该书收集了一万余种化合物的性质、制法和用途。并提供了分子式索引和主题索引。

(3) Handbuch der Organischen Chemie (Beilstein)

该书一般称为贝尔斯坦有机化学大全，内容非常全面，提供了有关化合物的来源、制备方法、物理性质、化学性质、生理作用、用途和分析方法等，并有原始文献资料的出处，供进一步参考。共有 31 卷，分正编，第 I 补编～第 V 补编。该书有严格的编排原则，最简单的方法是根据其编排原则进行查找，也可根据分子式索引或主题索引进行查找。

(4) A. I. Vogel. A Textbook of Practical Organic Chemistry . Fourth Ed. . 1978

这是一本较经典的有机化学实验教科书，对一些典型的基本操作、各类化合物的制备方法、定性分析等作了详细的介绍。

(5) 化工辞典（第四版）（化学工业出版社，2000 年出版）

这是一本综合性的化工工具书，收集了有关化学、化工名词 16000 余条，列出了物质名词的分子式、结构式，基本的物理化学性质和有关数据，并有简要的制法和用途说明。

1.4.2 期刊杂志

(1) 中文杂志

中文杂志与化学有关的非常多，主要有“中国科学”、“化学学报”、“化学通报”、“化学世界”、“高等学校化学学报”、“有机化学”等。

(2) 英文杂志

英文杂志与化学有关的也非常的多，重要的有：Journal of Chemical Society 简称 J Chem Soc ; J Am Chem Soc ; J Org Chem ; Chemical Reviews ; Tetrahedron ; Tetrahedron Letters 等。

1.4.3 化学文摘

化学文摘是将大量的、分散的各种文字文献加以收集、摘录、分类整理而出的一种杂志。在众多的文摘性刊物中以美国化学文摘 (Chemical Abstracts, 简称 CA) 最重要。CA 创刊于 1907 年, 现在每年出两卷, 每周一期。CA 的索引系统比较完善。有期索引、卷索引, 每十卷有累积索引。累积索引主要有分子式索引 (Formula Index)、化学物质索引 (Chemical Substance Index)、普通主题索引 (General Subject Index)、作者索引 (Author Index)、专利索引 (Patent Index) 等。

1.4.4 网上资源

目前网络技术的迅速发展, 网上化学资源非常丰富, 使用也会越来越方便。一般只要对网络知识有一定的了解, 从网上查找有关化学资料是非常方便、迅速的。这里对有关内容作简单的介绍。

(1) 有关高校图书馆网站提供了非常丰富的网上化学资源。例如 <http://lib.njuct.edu.cn>; <http://www.lib.tsinghua.edu.cn>; <http://www.lib.seu.edu.cn>; <http://www.lib.ecust.edu.cn> 等。进入有关学校的图书馆网站可以查阅中国期刊网的有关资料, 绝大多数中国期刊都上了“中国期刊网”, 对有关期刊可从主题词、作者、期刊名称等方面查找。此外有关网络上还提供了 CA 检索功能, 如 <http://lib.njuct.edu.cn> 提供了 CA 光盘检索服务功能。

(2) 中国国家图书馆: <http://nlc.nlc.gov.cn>。

(3) 中国化学信息网: <http://chin.icm.ac.cn>。 “Internet 重要化学化工资源导航”, 包括以下许多方面: Chemical Databases; How to Find Property Data; Manufacturers and Suppliers for Chemicals and Equipment; Chemical Software; Meeting List in Chemistry; Introductions to Chemical Mailing List and Newsgroup; Patent Services and Information on Internet; Books; Chemical Organizations; How to Find the Information about a Specific Problem?; Important News; Selected Publications; Electronic Conferences of Chemistry; Electronic Journals in Chemistry; Chemical Resources in China (中国化学化工资源); Links To Universities and Research Institutions in China; Links To International University Chemistry Departments; Selected Chemical Resources Guides on Internet; Search Engines for Internet Resources; Selected Links for Chemical Industry; Selected Links for Chemical Education; Selected Links for Green Chemistry; Links for Occupational Health and Safety; Links for Metallurgists and Materials Engineers; Links to Chemical Research Groups, Labs, Institutions。这些可以说覆盖了目前网上所有的化学化工资源。

(4) 万方数据资源系统: <http://wanfangdata.com.cn>。可查阅期刊: 包括基础科学、农业科学、人文科学、医药卫生和工业技术等众多领域的期刊。可查数据库: 包括企业与产品、专业文献、期刊会议、学位论文、科技成果、中国专利等。

(5) 专利文献: <http://www.patents.ibm.com>。

网上的文献资源数不胜数, 这里不一一列举。只要多上网, 根据以上网址就能很容易找到相关网址与资料。

2 基本操作与注意事项

2.1 蒸馏和分馏

蒸馏是提纯和分离有机化合物的常用方法。如果将液体加热，随着温度的升高，蒸气压将增大，当液体蒸气压与外界大气压相等时，液体内气泡逸出即为沸腾，此时的温度称为该液体的沸点。通常所说的沸点就是指在 1 个大气压（101.325kPa 即 760mmHg）下液体沸腾的温度。在这种情况下下的蒸馏操作称为常压蒸馏，简称蒸馏。

蒸馏是将液体加热到沸腾，使之气化，然后将蒸气冷凝为液体的过程。通过蒸馏，可使混合物中沸点不同的各组分得到部分或全部分离。分离效果取决于各组分之间的沸点差，沸点差越大，分离效果越好。一般来讲，各组分之间沸点差在 30 以上时，才能获得较好的分离效果。

然而，对于沸点相差不大的混合物，难于用普通蒸馏的方法将它们分离。如果采用分馏柱，当混合蒸气进入分馏柱时，高沸点组分首先被冷凝，冷凝液中就会含有较多的高沸点组分。而低沸点组分在蒸气中就相对增多。冷凝液向下流动时，与上升的蒸气接触，二者进行热量交换，结果又使上升蒸气中高沸点组分被冷凝，低沸点组分仍呈蒸气上升。而在冷凝液中，低沸点组分则受热不断气化，高沸点组分仍呈液态下流，如此多次的液相与气相的热量交换，使得低沸点组分不断气化上升，最终被蒸馏出来，高沸点组分则不断流回容器中，从而使沸点相差不大的混合物得以有效地分离、纯化，这就是分馏。实际上，分馏就是在分馏柱中进行多次的部分气化、冷凝过程。但是，对于恒沸混合物，无论分馏效率有多高，也不能用分馏的方法把它们分离开，除非用其他方法破坏共沸组分后，才能用分馏方法来纯化。

2.1.1 蒸馏和分馏装置

仪器安装。首先根据电热套位置调节十字夹高度，夹好圆底烧瓶，烧瓶不要太低，应方便地将电热套取出、放入为宜。为此可在电热套下放置垫板，使圆底烧瓶在电热套中距内壁 1~2cm，严禁烧瓶触及电热套。液体加入量为圆底烧瓶体积的 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{2}{3}$ ，烧瓶口接 H 形分馏头，其正上口装温度计，调节温度计的高度使水银球上端位置与分馏头横侧管下限位置处在同一水平线上。竖侧管向上的开口接直形（或球形）冷凝管，冷凝管下支管为进水口，上支管为出水口。H 形分馏头竖侧管末端接锥形瓶或圆底烧瓶作为接收瓶，见图 2-1。

蒸馏前，烧瓶中应加沸石，以防止液体暴沸^[1]。如忘加沸石，必须待液体冷却后再补加。间断蒸馏，每次都要加沸石。开始加热前，要先通冷凝水，并检查各部分仪器连接是否紧密，严防漏气。

2.1.2 蒸馏和分馏操作

在圆底烧瓶中，加入蒸馏物，其量控制在烧瓶体积的 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{2}{3}$ 之间，然后加 1~2 粒沸石。按图 2-1 安装好仪器，开通冷凝水^[2]，调节电压开始加热。刚开始时，电压可稍高一些，待液体接近沸腾时，调低电压，维持沸腾，使液体馏出速度为每秒 1~2 滴，在整个蒸馏过程中应该使温度计水银球上常有冷凝的液体，此时的温度就是液体（馏出物）的沸点，蒸馏速度太

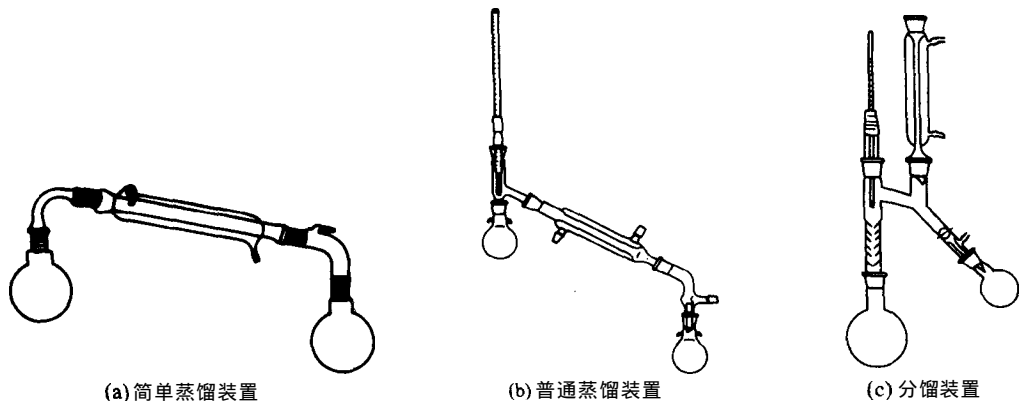


图 2-1 蒸馏和分馏装置

快或太慢，温度计的读数均不准。

蒸馏过程中，注意观察温度的变化，待温度趋于稳定（或达到所需温度）时，关闭 H 型分馏头活塞，更换接受瓶（在此之前的馏出物为“前馏分”）。蒸馏完毕，先把调压器指针调回零，拔下电源插头，撤掉电热套，停止通冷凝水，拆卸仪器（其程序与安装程序相反），最后将所有仪器清洗干净。

【附注】

[1] 液体的温度超过自身的沸点仍不沸腾时，这种现象称为“过热”。一旦有一个气泡形成，由于液体在此温度下蒸气压已远远超过大气压和液柱压力之和，因此上升的气泡增大特别快，甚至会液体溢出瓶外，这种不正常的沸腾现象称为“暴沸”。

[2] 冷凝水的流速以能使蒸气充分冷凝为宜，通常只需保持缓慢的水流即可，对于高沸点（大于 140°C ）的物质，蒸馏时不要通冷凝水。

思考题

- (1) 什么叫分馏？在什么情况下采用分馏操作？蒸馏和分馏有什么不同？
- (2) 什么叫沸点？沸点与气压的关系是什么？温度计的位置如何调节才能准确显示馏分沸点？
- (3) 如果一个液体具有恒定的沸点，是否能断定它就是单纯物质？
- (4) 蒸馏过程中应注意哪些问题？
- (5) 沸石的作用是什么？忘记加沸石时，若不将液体冷却后再加入会发生什么现象？
- (6) 蒸馏时，为什么要控制馏出液的速度为每秒 $1\sim 2$ 滴？

2.2 减压蒸馏

减压蒸馏是分离提纯那些在常压蒸馏时沸点较高，或在常压蒸馏时未达沸点即分解、氧化或聚合的物质的常用方法。

基本原理：液体的沸点是指其蒸气压与外压相等时的温度。因此液体的沸腾温度与外界压力有关。外界压力增大，沸腾温度升高；外界压力减小，沸腾温度降低。利用此原理可以在较低的压力下对某些物质进行蒸馏，避免样品发生分解、氧化和聚合等副反应。这种在较低压力下进行的蒸馏操作，称为减压蒸馏。

表 2-1 列出了几种化合物在不同压力下的沸点，可以看出，在压力降低到 2.666kPa (20mmHg) 时，大多数有机化合物的沸点比常压下的沸点要降低 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 左右。

表 2-1 几种化合物的压力与沸点关系

压力 /(kPa/mmHg)	化 合 物					
	水	氯苯	苯甲醛	水杨酸乙酯	甘油	葱
101.325/760	100	132	179	234	290	354
6.665/50	38	54	95	139	204	225
3.999/30	30	43	84	127	192	207
3.325/25	26	39	79	124	188	201
2.666/20	22	34.5	75	119	182	194
1.995/15	17.5	29	69	113	175	186
1.333/10	11	22	62	105	167	175
0.665/5	1	10	50	95	156	159

当减压蒸馏在 1.333~3.325kPa (10~25mmHg) 之间进行时, 压力相差 0.133kPa (1mmHg), 沸点相差大约 1°C。

进行减压蒸馏时, 首先要知道某一压力下化合物的沸点, 下述 3 种途径可以得到有关数据:

(1) 查阅文献。

(2) 查压力-沸点关系曲线。如图 2-2 所示为一液体在常压下的沸点与减压下的沸点的近似关系图。若已知某物质在 101.325kPa (760mmHg) 下的沸点值, 由此经验曲线便可找出在减压至某值时该物质的沸点。如二乙基丙二酸二乙酯常压下沸点为 218~220°C, 欲减压至 2.666kPa (20mmHg), 可在中间线和右边线上分别找到上述两点, 连成一直线并延长, 使其与左边线相交, 交点便是此压力下液体的沸点, 约为 105~110°C。

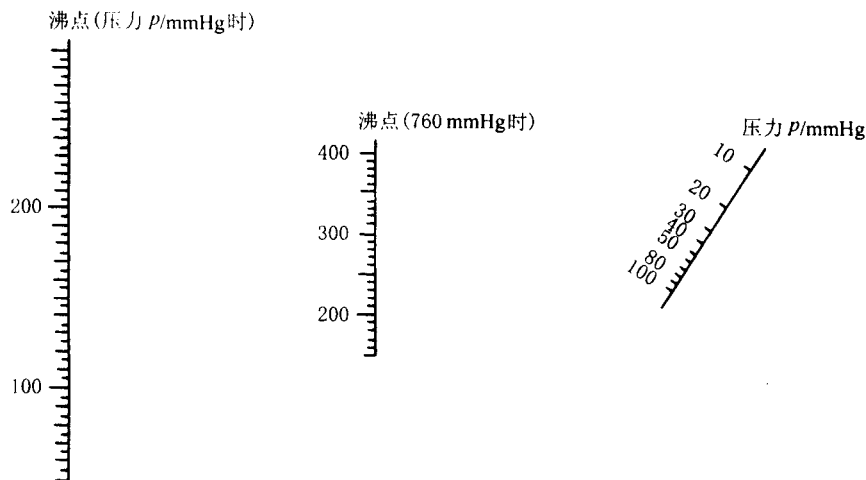


图 2-2 液体在常压下的沸点与减压下的沸点的近似关系

1mmHg=0.133kPa

(3) 公式计算。已知两组压力与温度值, 可由下式求得常数 A 和 B 。代入式中便可求出任一压力下的相应沸点。

$$\lg p = A + B/T$$

式中 p 为蒸气压; T 为绝对温度 ($T=273.2+t^{\circ}\text{C}$)。

2.2.1 减压蒸馏装置

2.2.1.1 减压装置

在实验室中，减压装置常作为一个整体装置出现，它还可以分为抽气装置、保护装置、测压装置 3 个部分。

抽气部分：实验室中常用水泵或油泵进行减压，尤其是油泵。水泵所能达到的最低压力为该温度下的水的蒸气压。油泵的效能取决于油泵的机械结构以及油的好坏（即油的蒸气压的高低）。蒸馏时挥发性的有机溶剂蒸气、水和酸的蒸气等都会损坏油泵，因此在使用油泵时必须十分注意保护油泵。

保护装置：当用油泵进行减压时，为防止易挥发的有机溶剂、酸性物质和水蒸气进入油泵，必须在馏出液接受器和油泵之间顺次安装冷阱和几种吸收塔，以免污染油泵用油，腐蚀机件。冷阱置于盛有冷却剂的广口保温瓶中。冷却剂的选择视需要而定，可用冰-水、冰-盐、干冰等。吸收塔通常设两个，前一个装无水氯化钙或硅胶，后一个装粒状氢氧化钠。有时为吸除有机溶剂，可再加一个石蜡片或活性炭吸收塔。

测压部分：通常采用水银压力计^[1]和数字式压力计^[2]来测量减压系统的压力。

2.2.1.2 蒸馏装置

减压蒸馏的蒸馏装置需要实验者自己安装。它由二口圆底烧瓶、H 形分馏头、温度计、减压毛细管、直形（或球形）冷凝管、温度计套管、空心塞及接受瓶组成。其安装与常压蒸馏装置类似。二口圆底烧瓶正口接 H 形分馏头，侧口装减压毛细管。毛细管的作用是使液体均匀地沸腾。它的顶端接一带有螺旋夹的橡皮管，管中插一细铜丝，毛细管的尖端插入液面下，距烧瓶底 1~2mm 为宜。减压毛细管通过橡皮管、温度计套管与二口圆底烧瓶连接。接受瓶选用圆底烧瓶或茄形瓶，不能用平底烧瓶或锥形瓶。冷凝管上口加盖空心塞。减压系统连在 H 形分馏头活塞下部向上的支管上。

在蒸馏部分和减压部分之间有一安全瓶，起防护作用，瓶口装有二通活塞。整个仪器装置如图 2-3 (a) (b) 所示。实验中，根据馏分沸点高低，可分别选用 (a) (b) 装置。

实验开始时，先进行减压，检测系统内压力，若达不到所需真空度（仪器本身问题除

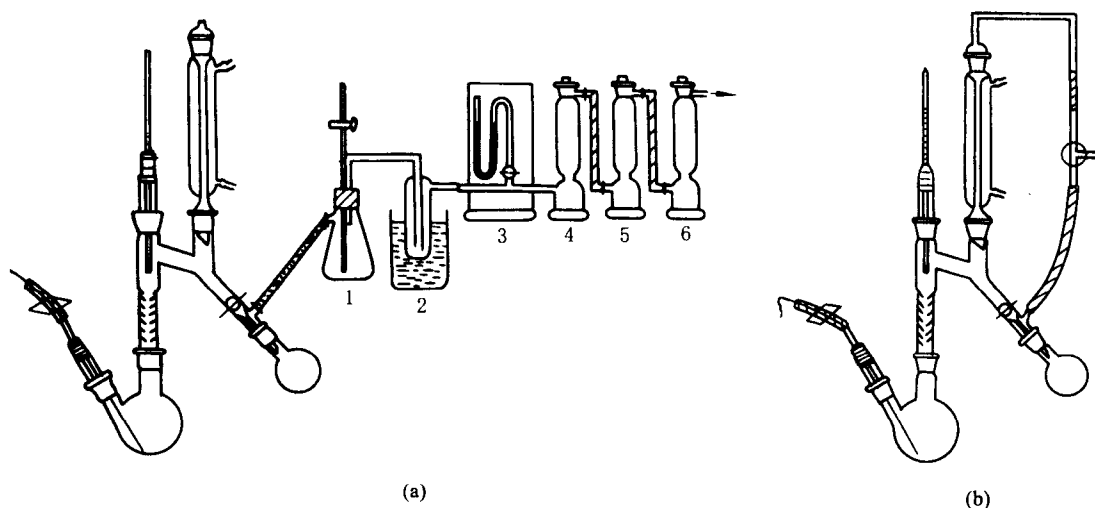


图 2-3 减压蒸（分）馏装置

1—安全瓶；2—冷阱；3—压力计；4—氯化钙塔；5—氢氧化钠塔；6—石蜡塔

外), 应检查是否有漏气处, 然后停止减压, 在仪器连接处涂抹真空脂。真空脂用量不要太多, 一般涂在标准磨口上半部, 形成均匀薄层, 再将两仪器连接, 旋转几下, 磨口变得透明即可。

2.2.2 减压蒸馏操作

(1) 样品加到二口圆底烧瓶中 (体积在 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$), 如图 2-3 (a) 安装好仪器。

(2) 旋紧减压毛细管上的螺旋夹, 打开安全瓶的二通活塞, 开泵抽气。然后再关闭二通活塞, 从水银压力计上观察系统所能达到的真空度。如因漏气而不能达到所需真空度, 应经泵处理后再抽气减压。

(3) 估计收集温度范围, 调节螺旋夹, 使液体中有连续平稳的小气泡通过 (如无气泡, 要更换减压毛细管, 更换时停止抽气)。开通冷凝水, 用电热套加热蒸馏。调节适宜的电压, 控制液体馏出速度为每秒 1~2 滴。整个蒸馏过程中, 都要密切注意温度计和压力计的示数。收集沸点范围一般不超过预期温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

(4) 当温度计读数发生变化或液体几乎蒸干时, 停止蒸馏。此时, 应先移去热源, 稍冷后, 渐渐打开安全瓶的二通活塞, 使系统与大气相通, 同时松开毛细管上的螺旋夹 (防止液体吸入毛细管), 当系统内外压力平衡后, 停止抽气, 关闭冷凝水, 卸下接受瓶。

若减压过程中发现有前馏分, 应在接近预期温度时, 撤掉电热套, 关闭 H 形分馏头活塞, 打开安全瓶活塞, 更换接受瓶。此后, 再关闭安全瓶活塞, 打开 H 形分馏头活塞, 继续加热, 收集馏分, 此时应注意动作迅速。另外, 也可缓缓打开毛细管顶端螺旋夹和安全瓶活塞, 使其与大气相通, 待体系内外压力平衡后, 再更换接受瓶。

【附注】

[1] 水银压力计

水银压力计有封闭式和开口式两种, 如图 2-4 和图 2-5 所示。

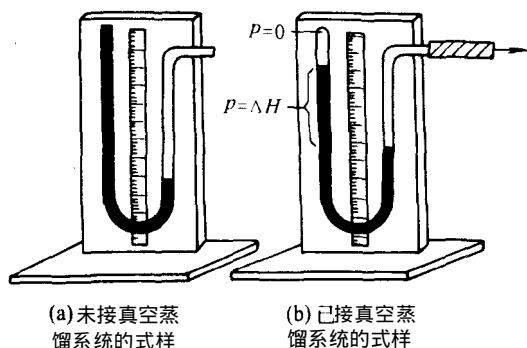


图 2-4 封闭式压力计

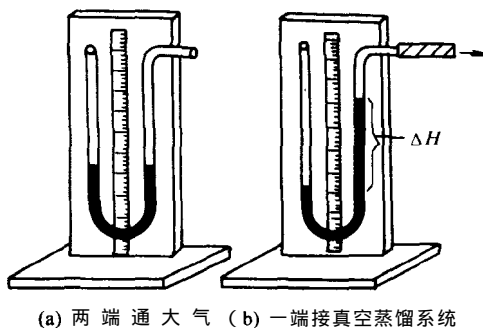


图 2-5 开口式压力计

实验室中常用开口式压力计, 它测量的是大气压^[3]与系统压力之差。因此, 蒸馏系统内的实际压力 (真空度) 应是大气压减去汞柱高度, 即

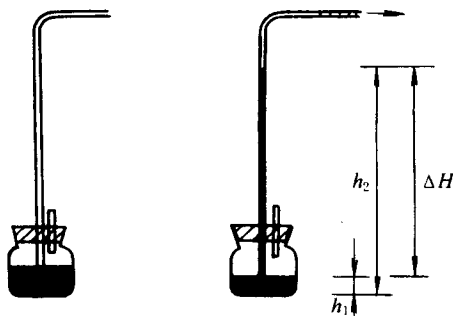
$$p_{\text{系统}} = p_{\text{大气压}} - \Delta H_{\text{压力计}}$$

有时为了方便, 实验中通常采用简易开口式压力计, 见图 2-6。汞柱高度 $\Delta H = h_2 - h_1$, 减压蒸馏系统内的真空度计算方法与用开口式压力计完全相同。

[2] 数字式压力计

数字式压力计前面板 (如图 2-7 所示)。

电源键: 共有关机、AC、DC 三种工作位置, 每按键 3 次, 依次循环变换 1 次。



(a) 未接真空蒸馏系统 (b) 已接真空蒸馏系统

图 2-6 简易开口式压力计

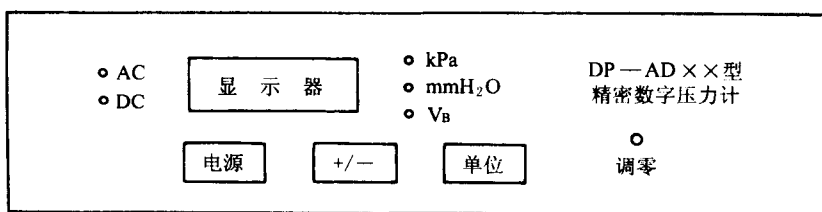


图 2-7 数字式压力计前面板示意图

(a) 关机位置：电源切断，指示灯和数码管均不亮。

(b) AC位置：红色 AC 指示灯亮。已接 220V 市电，数码管同时亮；反之，只有 AC 指示灯亮，数码管不亮。

(c) DC 位置：绿色 DC 指示灯和数码管同时亮，此时由机内电池供电。

+ / - 键：每按 1 次，显示器上的极性符号变化 1 次。测正压和差压时，使读数为正；测负压时，使读数为负。

选择键：共有 kPa, mmH₂O 和 V_B 三种工作位置，每按键 3 次，依次循环变换 1 次。

(a) kPa 位置：kPa 指示灯亮，示值为以 kPa 为单位的压力值。

(b) mmH₂O 位置：mmH₂O 指示灯亮，示值为以 mmH₂O 为单位的压力值。

(c) V_B 位置：V_B 指示灯亮，示值为以伏为单位的机内电池电压值。

调零器：测压前，用以调零。

数字式压力计后面板（如图 2-8 所示）。

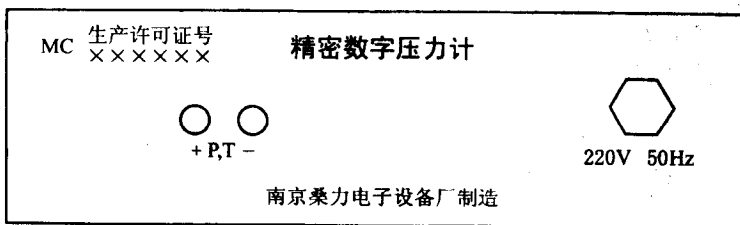


图 2-8 数字式压力计后面板示意图

压力接嘴：量程在 600kPa 以上者只有 1 个压力接嘴；250kPa 以下者，有正压和负压