

有机化学基本实验操作

1.1 常用玻璃仪器的使用

1.1.1 常用玻璃仪器

玻璃仪器是有机化学实验反应必备的物品,通常实验中常用玻璃仪器每人一套,由个人保管使用,使用玻璃仪器时轻拿轻放,除试管等少数仪器可以直接用明火加热外,一般都不能直接用明火加热。使用前注意仪器的选择和安装,注意玻璃仪器的规格及配套性。玻璃仪器通常分为普通玻璃仪器和标准口玻璃仪器两类。

1. 普通玻璃仪器

普通玻璃仪器见图 1.1。

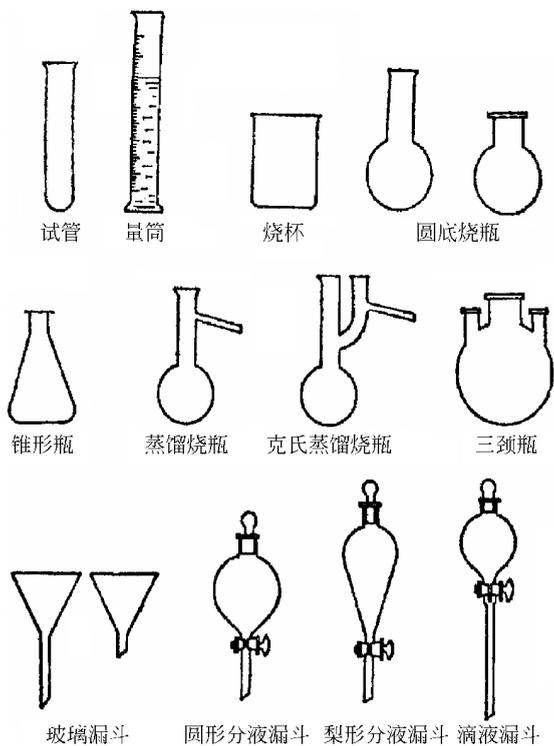


图 1.1 普通玻璃仪器

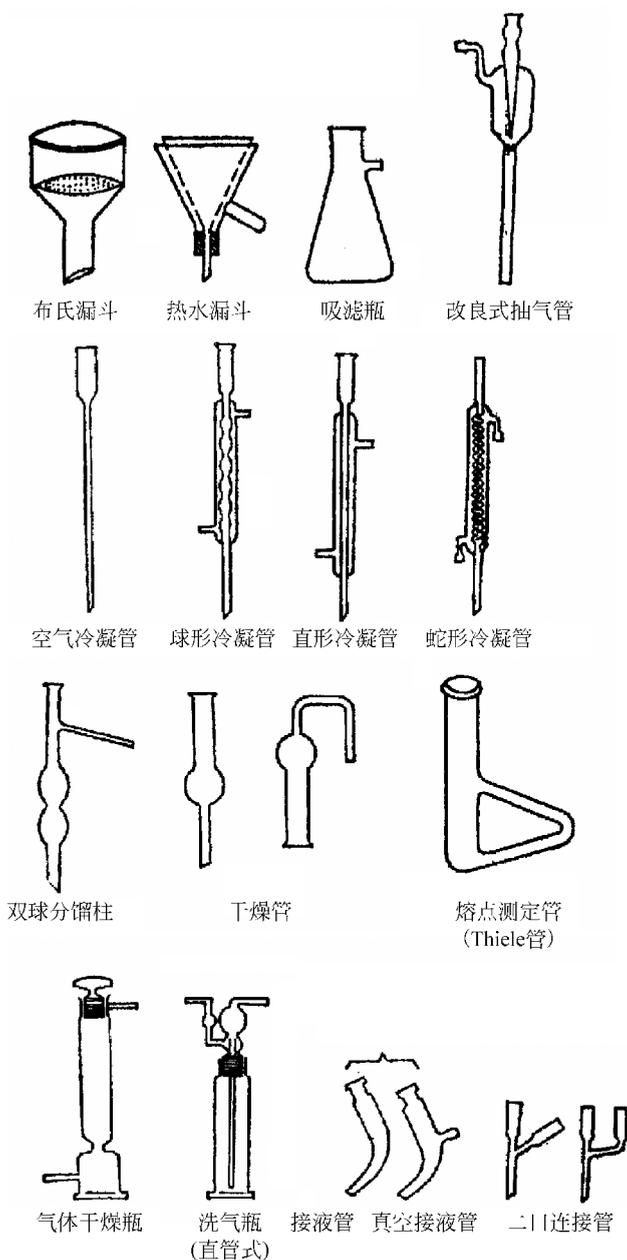


图 1.1(续)

2. 标准磨口仪器

有机化学实验室常用带标准磨口的玻璃仪器(简称标准磨口仪器),使用磨口仪器,实验中可省去配塞子、钻孔等多项操作,比普通玻璃仪器使用方便,并能提高产物的纯度。

常用的标准磨口仪器有以下几种。

1) 烧瓶

常用烧瓶见图 1.2。

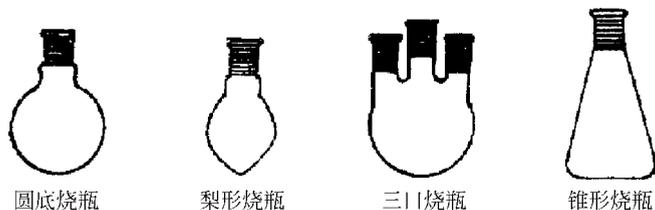


图 1.2 烧瓶

(1) 圆底烧瓶：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。

(2) 梨形烧瓶：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。

(3) 三口烧瓶：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)：常用于有机溶剂进行重结晶的操作,或有固体产物生成的合成实验中,因为生成的固体物容易从锥形烧瓶中取出来。通常也用作常压蒸馏实验的接收器,但不能用作减压蒸馏实验的接收器。

2) 冷凝管

常用冷凝管见图 1.3。

(1) 直形冷凝管：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。

(2) 空气冷凝管：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。

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

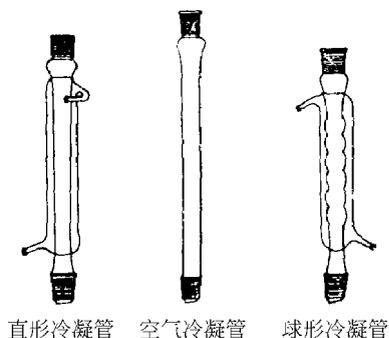


图 1.3 冷凝管

3) 漏斗

常用漏斗见图 1.4。

(1) 漏斗：在普通过滤时使用。

(2) 分液漏斗：用于液体的萃取、洗涤和分离;有时也可用于滴加试剂。

(3) 滴液漏斗：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。

(4) 恒压滴液漏斗：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：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,外壳与漏斗之间装水,用煤气灯加热侧面的支管,以保持所需要的温度。

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

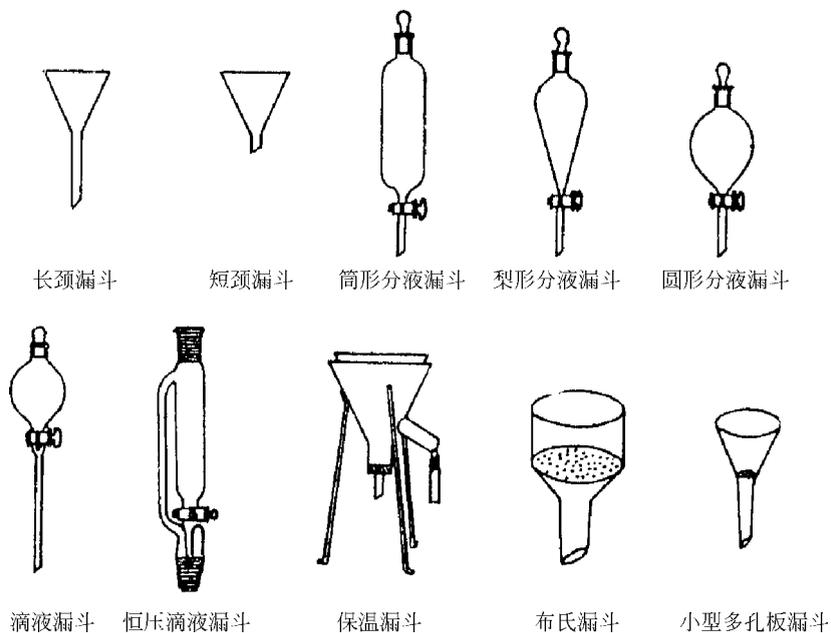


图 1.4 漏斗

4) 其他仪器

这些仪器多数用于各种仪器连接(图 1.5)。

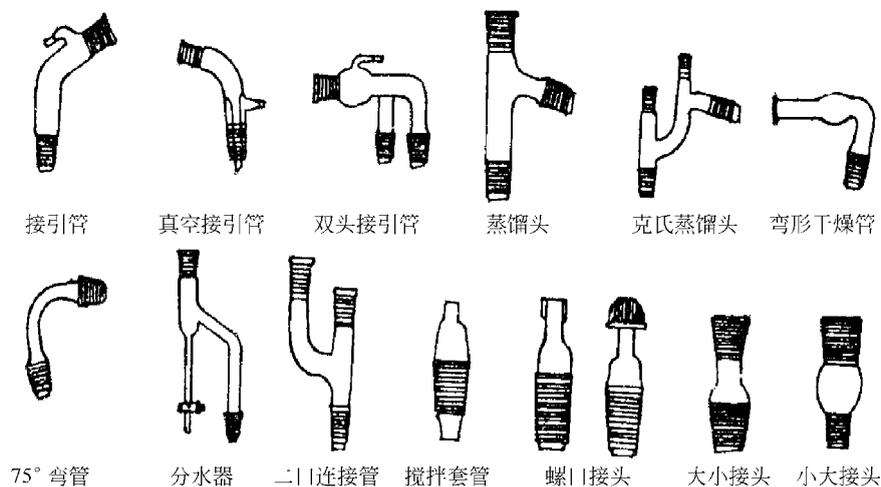


图 1.5 常用的配件

标准磨口仪器的磨口,采用国际通用的 $1/10$ 锥度(即磨口每长 10 个单位,小端直径比大端直径缩小一个单位),由于磨口的标准化、通用化,凡属相同号码的接口可以任意互换,可按需要组装各类实验装置。不同编号的内外磨口则不能直接相连,但可借助于不同编号的磨口接头而相互连接。

常用标准磨口有 10、14、19、24、29、34 等多种。如“14”即表示磨口大端直径为 14mm。

使用磨口仪器应注意以下几点。

(1) 磨口必须保持洁净,不能有灰尘和砂粒。磨口不能用去污粉擦洗,以免影响其精密密度。

(2) 一般使用时,磨口不必涂润滑脂,以防磨口连接处因碱性腐蚀而粘连,造成拆卸困难。

(3) 安装实验装置时,要求紧密、整齐、端正、美观。

(4) 实验完毕,立即拆卸、洗净、晾干并分开存放。由于磨口仪器价格较贵,在使用和保管上更要小心仔细。

3. 配套用品

配套用品见图 1.6。



图 1.6 配套用品

1.1.2 玻璃仪器的洗涤和干燥

在实验室中,洗涤玻璃仪器不仅是一项实验前必须做的准备工作,也是一项技术性的工作。仪器洗涤是否符合要求,对实验结果有很大影响。

1. 洁净剂及使用范围

最常用的洁净剂是肥皂、肥皂液(特制商品)、洗衣粉、去污粉、洗液、有机溶剂等。

肥皂、肥皂液、洗衣粉、去污粉,用于可以用刷子直接刷洗的仪器,如烧杯、三角瓶、试剂瓶等;洗液多用于不使用刷子洗刷的仪器,如滴定管、移液管、容量瓶、蒸馏器等特殊形状的仪器,也用于洗涤长久不用的杯皿器具和刷子刷不下的结垢。用洗液洗涤仪器,是利用洗液本身与污物的化学反应,将污物去除。因此需要浸泡一定的时间使其充分作用;有机溶剂

对油腻污物有溶解作用,可有效将其洗除;此外,某些有机溶剂能与水混合而又挥发快,可用于冲洗带水的仪器将水洗去。例如,甲苯、二甲苯、汽油等可以洗油垢,酒精、乙醚及丙酮可以冲洗刚洗净而带水的仪器。

2. 洗涤液的制备及使用注意事项

洗涤液简称洗液,根据不同的要求有各种不同的洗液,现将较常用的几种介绍如下。

1) 强酸氧化剂洗液

强酸氧化剂洗液是用重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)和浓硫酸(H_2SO_4)配成。 $K_2Cr_2O_7$ 在酸性溶液中,有很强的氧化能力,对玻璃仪器又极少有侵蚀作用。所以这种洗液在实验室内使用最广泛。

酸性洗液 $K_2Cr_2O_7$ 的质量分数为 5%~12%。配制方法为:取一定量的工业用 $K_2Cr_2O_7$,先用 1~2 倍的水加热溶解,稍冷后,将所需体积的工业用浓 H_2SO_4 徐徐加入 $K_2Cr_2O_7$ 溶液中(切勿将水或溶液加入 H_2SO_4 中),边加边用玻璃棒搅拌,并注意不要溅出,混合均匀,待冷却后,装入洗液瓶备用。新配制的洗液为红褐色,氧化能力很强。洗液可多次使用,当洗液用久后变为黑绿色,即说明洗液已无氧化洗涤能力。

例如,配制 12% 的洗液 500mL。取 60g 工业用 $K_2Cr_2O_7$ 置于 100mL 水中(加水量不是固定不变的,以能溶解为度),加热溶解,冷却,徐徐加入浓 H_2SO_4 340mL,边加边搅拌,冷后装瓶备用。

这种洗液在使用时要切实注意不能溅到身上,以防“烧”破衣服和损害身体。洗液倒入要洗的容器中,将仪器周壁全浸洗后稍停一会再倒回洗液瓶。第一次用少量水冲洗刚浸洗过的仪器后,废液应倒入废液缸中,不要倒入水池或下水道,以免腐蚀水池和下水道以及污染环境。

2) 碱性洗液

碱性洗液用于洗涤带有油污物的仪器,此洗液是采用长时间(24h 以上)浸泡法,或者浸煮法进行洗涤的。从碱洗液中捞取仪器时,要戴乳胶手套,以免烧伤皮肤。

常用的碱洗液有:碳酸钠(Na_2CO_3 ,即纯碱)液,碳酸氢钠(Na_2HCO_3 ,小苏打)液,磷酸钠(Na_3PO_4)液,磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)液等。

3) 碱性高锰酸钾洗液

用碱性高锰酸钾作洗液,作用缓慢,适合用于洗涤有油污的器皿。配法:取高锰酸钾($KMnO_4$)4g 加少量水溶解后,再加入 10% 氢氧化钠($NaOH$)100mL。

4) 纯碱纯碱洗液

根据器皿污垢的性质,直接用浓盐酸(HCl)或浓硫酸(H_2SO_4)、浓硝酸(HNO_3)浸泡或浸煮器皿(温度不宜太高,否则浓酸挥发刺激人)。纯碱洗液多采用 10% 以上的浓烧碱($NaOH$)、氢氧化钾(KOH)或 Na_2CO_3 液浸泡或浸煮器皿(可以煮沸)。

5) 有机溶剂

带有脂肪性污物的器皿,可以用汽油、甲苯、二甲苯、丙酮、酒精、三氯甲烷、乙醚等有机溶剂擦洗或浸泡。但用有机溶剂作为洗液浪费较大,能用刷子洗刷的大件仪器尽量采用碱性洗液。只有无法使用刷子的小件或特殊形状的仪器才使用有机溶剂洗涤,如活塞内孔、移液管尖头、滴定管尖头、滴定管活塞孔、滴管、小瓶等。

6) 洗消液

盛放过致癌性化学物质的器皿,为了防止对人体的侵害,在洗刷之前应使用对这些致癌性物质有破坏分解作用的洗消液进行浸泡,然后再进行洗涤。

经常使用的洗消液有:1%或5%次氯酸钠(NaOCl)溶液、20% HNO_3 和2% KMnO_4 溶液。

1%或5% NaOCl 溶液对黄曲霉素有破坏作用。用1% NaOCl 溶液对污染的玻璃仪器浸泡半天或用5% NaOCl 溶液浸泡片刻后,即可达到破坏黄曲霉素的效果。配方:取漂白粉100g,加水500mL,搅拌均匀,另将工业用 Na_2CO_3 80g溶于温水500mL中,再将两液混合,搅拌,澄清后过滤,此滤液含 NaOCl 为2.5%;若用漂粉精配制,则 Na_2CO_3 的质量应加倍,所得溶液浓度约为5%。如需要1% NaOCl 溶液,可将上述溶液按比例进行稀释。

20% HNO_3 溶液和2% KMnO_4 溶液对苯并芘有破坏作用,被苯并芘污染的玻璃仪器可用20% HNO_3 浸泡24h,取出后用自来水冲去残存酸液,再进行洗涤。被苯并芘污染的乳胶手套及微量注射器等可用2% KMnO_4 溶液浸泡2h后,再进行洗涤。

3. 洗涤玻璃仪器的步骤与要求

1) 常法洗涤仪器

洗刷仪器时,应首先将手用肥皂洗净,免得手上的油污附在仪器上,增加洗刷的困难。如仪器长久存放附有灰尘,先用清水冲去,再按要求选用洁净剂洗刷或洗涤。如用去污粉,将刷子蘸上少量去污粉,将仪器内外全刷一遍,再边用水冲边刷洗至肉眼看不见有去污粉时,用自来水洗3~6次,再用蒸馏水冲三次以上。一个洗干净的玻璃仪器,应该以挂不住水珠为度。如仍能挂住水珠,则需要重新洗涤。用蒸馏水冲洗时,要用顺壁冲洗方法并充分振荡,经蒸馏水冲洗后的仪器,用指示剂检查应为中性。

2) 作痕量金属分析的玻璃仪器,应使用1:1~1:9 HNO_3 溶液浸泡,然后进行常法洗涤。

3) 进行荧光分析时,玻璃仪器应避免使用洗衣粉洗涤(因洗衣粉中含有荧光增白剂,会给分析结果带来误差)。

4) 分析致癌物质时,应选用适当洗消液浸泡,然后再按常法洗涤。

4. 玻璃仪器的干燥

做实验经常要用到的仪器,应在每次实验完毕后洗净干燥备用。不同实验对仪器干燥有不同的要求,一般定量分析用的烧杯、锥形瓶等仪器洗净即可使用,而用于其他实验的仪器多要求进行干燥。常用干燥方法可分为以下几种。

1) 晾干

不急用的仪器,可在蒸馏水冲洗后在无尘埃处倒置控去水分,然后自然干燥。可用安有木钉的架子或带有透气孔的玻璃柜放置仪器。

2) 烘干

洗净的仪器控去水分,可放在烘箱内烘干,烘箱温度为105~110℃,烘干时间为1h左右;也可放在红外灯干燥箱中烘干。此法适用于一般仪器。称量瓶等在烘干后要放在干燥器中冷却和保存。带实心玻璃塞的及厚壁仪器烘干时要注意缓慢升温并且温度不可过高,以免破裂。量器不可放于烘箱中烘干。此外还可以采用玻璃仪器气流烘干器,具有快速、节能、烘干后无水渍、操作方便等优点。

硬质试管可用酒精灯加热烘干,要从底部烤起,管口向下,以免水珠倒流把试管炸裂,烘到无水珠后把试管口向上赶净水汽。

3) 热(冷)风吹干

对于急于干燥的仪器或不适于放入烘箱的较大的仪器可用吹干的办法。通常用少量乙醇、丙酮(或最后再用乙醚)倒入已控去水分的仪器中摇洗,然后用电吹风机吹,开始用冷风吹1~2min,当大部分溶剂挥发后吹入热风至完全干燥,再用冷风吹去残余蒸汽,避免其又冷凝在容器内。

1.2 熔点的测定和温度计的校正

1.2.1 实验目的

1. 了解熔点测定的意义;
2. 掌握熔点测定的操作方法;
3. 了解利用对纯粹有机化合物的熔点测定校正温度计的方法。

1.2.2 实验原理

固液两相蒸气压一致,固液两相平衡共存,这时的温度 T_M 即为该物质的熔点。纯粹的固体有机化合物一般都有固定的熔点,即在一定的压力下,固液两态之间的变化是非常敏锐的,自初熔至全熔(熔点范围称为熔程),温度不超过 $0.5\sim 1^\circ\text{C}$ 。如果该物质含有杂质,则其熔点往往较纯粹者为低,且熔程较长。故测定熔点对于鉴定纯粹有机物和定性判断固体化合物的纯度具有很大的价值。物质蒸气压随温度变化曲线见图 1.7。

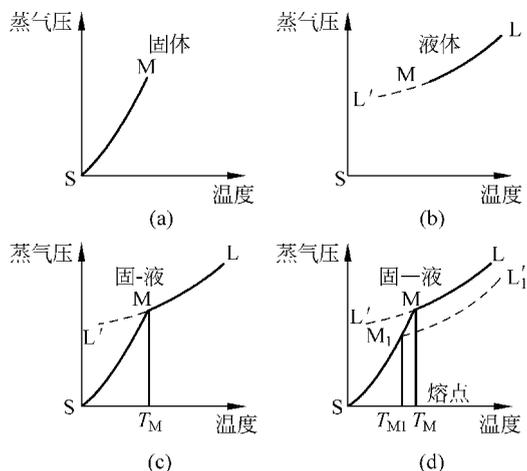


图 1.7 物质蒸气压随温度变化曲线

(a)、(b)、(c) 物质的温度与蒸气压曲线图; (d) 杂质的影响

化合物温度不到熔点时以固相存在,加热使温度上升,达到熔点,开始有少量液体出现,而后固液相平衡。继续加热,温度不再变化,此时加热所提供的热量使固相不断转变为液

相,两相间仍为平衡,最后的固体熔化后,继续加热则温度线性上升。因此在接近熔点时,加热速度一定要慢,每分钟温度升高不能超过 2°C ,只有这样,才能使整个熔化过程尽可能接近于两相平衡条件,测得的熔点也越精确。物相随时间和温度的变化如图 1.8 所示。

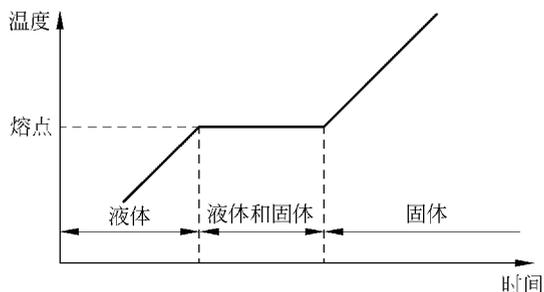


图 1.8 物相随时间和温度的变化

用毛细管法测定熔点时,温度计上的熔点读数与真实熔点之间常有一定的偏差,原因是多方面的,其中温度计的影响是一个重要因素。温度计中的毛细管孔径不均匀、刻度不精确都会对测量结果造成影响。温度计刻度有全浸式和半浸式两种。全浸式温度计的刻度是在温度计的汞线全部均匀受热的情况下刻出来的,在使用这类温度计测定熔点时仅有部分汞线受热,因而露出来的温度当然较全部受热者为低。另外长期使用的温度计,玻璃也可能发生体积变形使刻度不准。

为了消除上述误差,可选择几种已知熔点的纯粹有机化合物作为标准,以实测的熔点作纵坐标,测得的熔点与应有熔点的差值作横坐标,绘成曲线,从图中曲线上可直接读出温度计的校正值。

1.2.3 仪器与试剂

仪器: b 形管、毛细管、酒精灯、铁架台、玻璃棒、表面皿、温度计、缺口软木塞

试剂: 浓硫酸(H_2SO_4)、未知样(固体)、尿素、肉桂酸、水杨酸等

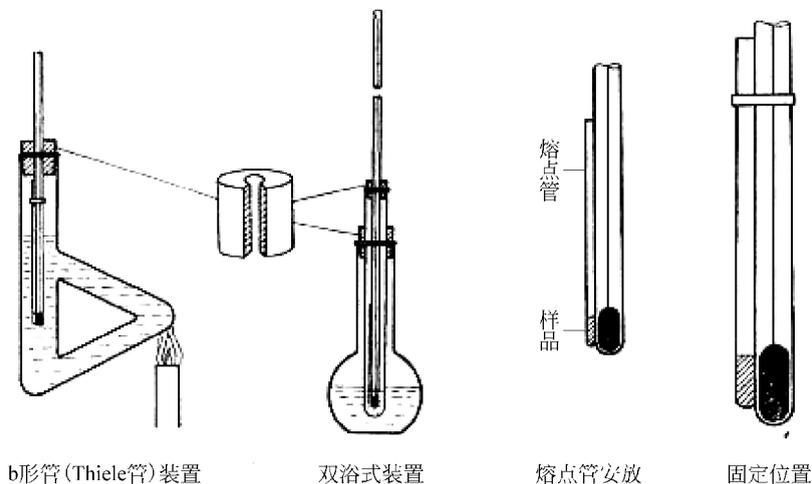


图 1.9 熔点测定装置

1.2.4 实验步骤

1. 毛细管封口

将毛细管以向上倾斜 45° 角伸入酒精灯火焰中,边烧边不停转动,以使毛细管顶端受热均匀,直到顶端熔化为—光亮小球,说明已经封好。

2. 填装样品

取 $0.1\sim 0.2\text{g}$ 样品,置于干净的表面皿中,用玻璃棒研成粉末,聚成小堆,将毛细管开口一端插入粉末堆中,样品便被挤入管中,再将玻璃管开口一端向上,放入一根长约 40cm 的玻璃管中垂直落下,使粉末落入管底,重复操作,使样品填装密实,并直至样品高 $2\sim 3\text{mm}$ 为止。

3. 安装仪器

b 形管又叫 Thiele 管、熔点管。将 b 形管夹在铁架台上,往其中装入浓硫酸或其他合适的热溶液至高出其上侧管 1cm 为宜。管口配一缺口单孔软木塞。把毛细管中下部用浓硫酸润湿后,将其紧附在温度计旁,样品部分应靠在温度计水银球的中部。或用橡皮圈将毛细管紧固在温度计上。要注意使橡皮圈置于距浓硫酸 1cm 以上的位置。将粘附有毛细管的温度计小心地插入 b 形管中,插入的深度以水银球恰在 b 形管两侧管的中部为准。加热时火焰须与 b 形管的倾斜部分接触。

凡是熔点在 300°C 以下的样品,均可利用浓硫酸作为热溶液。如是长期没有用过的硫酸,应先逐渐加热去掉些许水分。

4. 测定熔点

初始加热时,可按 $3\sim 4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升高温度。当温度升高至与待测样品的熔点相差 $10\sim 15^\circ\text{C}$ 时,减弱加热火焰,使温度缓慢而均匀地以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度上升。注意观察毛细管中样品的变化。近熔点时,毛细管中样品开始出现塌落现象,当有湿润现象或出现有小滴液体时,为初熔点,当样品全部熔化时为全熔点,记下温度。由初熔到全熔的温度范围即为此样品的熔化温度范围,又称熔程。熔点测定,至少要有两次平行的数据。每一次测定必须用新的毛细管另装样品,不得将已测过熔点的毛细管冷却,使其中样品固化后再作第二次测定。因为有时某些化合物部分分解,有些经加热,会转变为具有不同熔点的其他结晶形式。注意,再次测定时,须等溶液冷却至低于此样品熔点的 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 时,才能开始。

测定未知物的熔点时,应先对样品粗测一次,加热可以稍快,找出大概熔程后,再认真测两次。

混合样品的熔点测定至少要测定三种比例,即 $1:9$ 、 $1:1$ 和 $9:1$ 。

实验完毕,要等温度计自然冷却至接近室温后,用废纸擦去硫酸以后才能用水冲洗。浓硫酸要冷至室温时,方可倒回原试剂瓶。