

## 有机化学基础实验

### 3.1 有机化合物物理常数的测定

#### 3.1.1 固体有机物熔点的测定及温度计的校正

##### 一、实验目的

- (1) 了解熔点测定的意义。
- (2) 掌握毛细管法测定固体熔点的操作方法。
- (3) 熟悉温度计校正的意义和方法。

##### 二、实验原理

通常结晶物质加热到一定温度时,即从固态转变为液态,此时的温度可以视为该物质的熔点。然而熔点的严格定义为:固液两态在一定压力下达到平衡时的温度。对于一种物质,一般都有固定的熔点,即在一定压力下,固液两态之间的变化非常敏锐,自初熔至全熔的温度范围称作熔程或熔点范围,熔程很窄,一般不超过  $0.5\sim 1^{\circ}\text{C}$ 。如果被测物质含有杂质,其熔点往往较纯物质为低,且熔程较长。因此,可根据熔点变化和熔程长短来定性地检验该物质的纯度。如果测定某种未知物与已知物的熔点相同,再按不同比例混合,测其熔点,无降低现象,说明两者为同一化合物。若熔点下降(少数情况会升高),熔程显著增大,说明二者不是同一物质。

熔点测定原理可以用简单的相图加以说明,图 3-1(a)表示固体的蒸气压随温度升高而增大的曲线,图 3-1(b)表示该物质液态时的蒸气压-温度曲线。将这两条曲线综合,即得到图 3-1(c)中的曲线。由于固相的蒸气压随温度变化的速率较相应的液相大,最后两曲线相交,在交叉点 M 处(只能在此温度时)固液两相可同时并存,此时的温度  $T_{\text{M}}$ 即为该物质的熔点。当温度高于  $T_{\text{M}}$ 时,固相的蒸气压已较液相的蒸气压大,因而可使所有的固相全部转变为液相;若低于  $T_{\text{M}}$ 时,则由液相转变为固相;只有当温度等于  $T_{\text{M}}$ 时,固液两相的蒸气压才是一致的,此时固液两相可同时并存。这就是纯物质所以有固定和敏锐熔点的道理,若当温度超过  $T_{\text{M}}$ ,甚至只有几分之一摄氏度时,固体就可以全部转变为液体,若要精确测定熔点,在接近熔点时加热速度一定要慢,温度的升高不超过  $1\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

当有杂质存在时(假定两者不成固熔体),根据拉乌尔定律可知,在一定的压力和温度下,在溶剂中增加溶质,导致溶剂蒸气压分压降低(图 3-2),因此该化合物的熔点比较纯粹

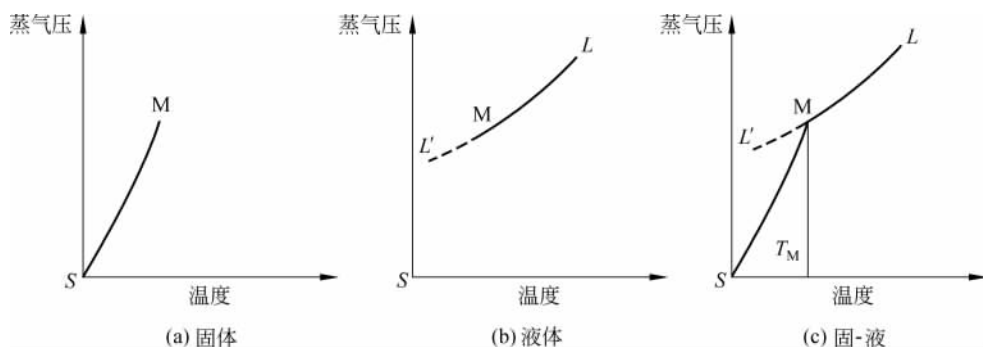
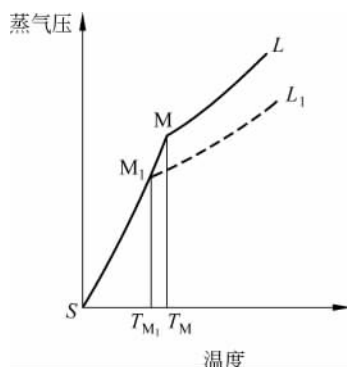


图 3-1 物质的温度与蒸气压曲线图

图 3-2  $\alpha$ -萘酚混有少量萘时的蒸气压降低图

者要低。

有机化合物的熔点范围是用熔程来表示的,所以不能取初熔和全熔的平均值。

### 三、熔点的测定方法与实验装置

#### 1. 毛细管法

中华人民共和国国家标准《化学试剂 熔点范围测定通用方法》(GB/T 617—2006)规定了用毛细管法测定有机物熔点的通用方法,适用于结晶或粉末物熔点的测定。

图 3-3 是测定熔点的提勒(Thiele)管,又称 b 形管。管口装有开口橡皮塞,温度计插入其中。装好样品的熔点管(即一端封口的玻璃毛细管),用橡皮圈固定在温度计上。b 形管中装入传热液体(如石蜡油、浓硫酸等),高度达到上支口处即可。b 形管一定要干燥。这种装置必须用有缺口的塞子,避免加热体系的封闭。

这种装置是目前实验室中较为广泛使用的熔点测定装置。其特点是操作简便,溶液用量少,节省测定时间。

#### 2. 显微熔点测定法

用毛细管法测定熔点,其优点是实验装置简单,方法简便,但缺点是不能观察晶体在加热过程中的变化情况。为了克服这一缺点,可用显微熔点仪测定熔点。这种熔点测定装置的优点是可测微量及高熔点(至  $350^{\circ}\text{C}$ )试样的熔点。

将微量样品放到载玻片上,如图 3-4 所示,在显微镜下观察熔化过程;样品结晶的棱角

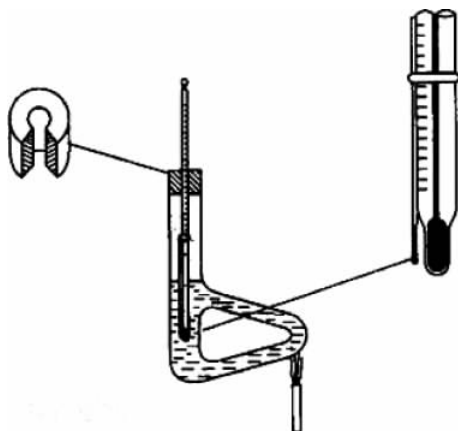


图 3-3 提勒管(b形管)式熔点测定装置

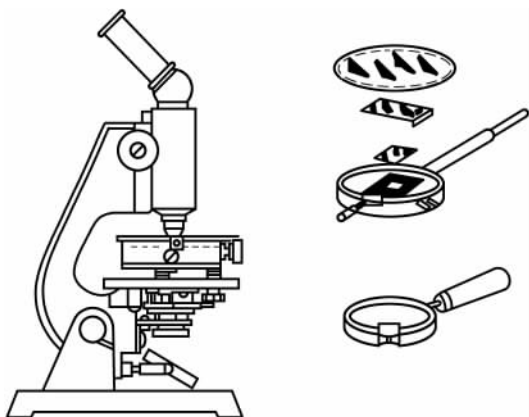


图 3-4 显微熔点测定仪

开始变圆时为初熔,结晶形状完全消失为全熔。使用该仪器时,一定要按照仪器的使用说明书,小心操作,仔细观察现象,正确记录。

#### 四、仪器与试剂

仪器: 提勒管(b形管),玻璃毛细管,温度计( $200^{\circ}\text{C}$ ),玻璃管(约 40 cm 长),表面皿,带缺口软木塞。

试剂: 已知物,如肉桂酸(A. R.)或尿素(A. R.)、乙酰苯胺(A. R.)等;未知物(如按一定比例混合的已知物),液体石蜡。

#### 五、实验步骤

方法一: 毛细管法

1) 样品的填装

将少许研细的待测干燥样品集中堆在干燥的表面皿上,将熔点管(一端封口的毛细管)

开口向下插入样品粉末中,熔点管中将进入一些样品,然后将它开口向上放入垂直于桌面的长 30~40 cm 的玻璃管中垂直落下,使样品落于熔点管的底部。为了使管内装入 2~3 mm 紧密结实的样品,一般需要这样重复数次。

## 2) 安装实验装置

将 b 形管固定在铁架台上,装入溶液(本实验用液体石蜡)。测定熔点在 150℃ 以下的有机物,可选用液体石蜡、甘油;测定熔点在 300℃ 以下的可采用有机硅油作为溶液。将装好样品的熔点管用橡皮圈套在温度计上(注意橡皮圈不能浸入到石蜡油的液面下),样品部位在温度计水银球的中部,小心地将温度计放入已装好液体石蜡油的提勒管中,水银球在提勒管上下两叉口中部(见图 3-3),注意温度计刻度应置于塞子的开口侧并朝向操作者,熔点管应在温度计的侧面,以便于观察。

## 3) 加热升温

用酒精灯加热 b 形管侧管弯曲部位,使受热液体沿管上升运动。整个 b 形管中溶液对流循环,使温度均匀。注意当温度升至接近熔点时(距粗测熔点约 10℃),要缓慢加热,控制升温速度不得超过 1~2℃/min。对未知物熔点的测定,第一次可快速升温,测定化合物的大概熔点。

## 4) 观察记录

在接近熔点范围时,注意观察熔点管内样品的状态。样品开始萎缩(塌落)并不是熔化开始的指示信号,实际的熔化开始于能看到第一滴液体时,记下此时的温度,即为初熔温度;当有最后一小粒固体消失在液化区内时,立即记下此时的温度,即为全熔时温度。用初熔到全熔的温度来表示该物质的熔程,例如 123~125℃,决不能仅记录一个数据或这两个温度的平均值,例如 124℃。

一个未知样品一般先进行一次粗测,即检查一下熔点的大概范围,然后进行细测,每个样品至少要有两次重复的数据。每次测定必须更换新毛细管,重新填装样品。进行第二次测定时溶液温度应比熔点温度低 10℃ 以下。

实验结束,实验结果经指导教师认可后,可拆卸实验仪器。温度计从热浴中取出后,不要马上用自来水冲洗,否则,容易发生水银球破裂。应当用干布或纸将温度计上的热油擦去,待温度恢复至接近室温后再进行清洗。溶液是否倒回指定的回收瓶,应由实验指导教师决定。倒出溶液后的 b 形管也要在指导教师的安排下决定是否清洗。

## 方法二:显微镜法

(1) 接通电源,打开仪器开关。

(2) 按“+”键选择测量模式,按“-”键确认测量方式<sup>[1]</sup>。

(3) 按预置键设置初始温度,按“初熔,终熔”键确定调节光标位置,按“+,-”键设置数字大小<sup>[2]</sup>。

(4) 再按一次“预置”键,仪器开始升温。

(5) 待温度稳定后,放上载玻片<sup>[3]</sup>,加药品<sup>[4]</sup>,盖上盖玻片。

(6) 调节显微镜至看清楚药品的轮廓。

(7) 按“升温”键,仪器屏幕显示示数 1.0,再按“升温”键,仪器开始以 1℃/min 的速率加热。

(8) 观察待测药品,待药品开始熔化时按下“初熔”键;待药品完全熔化时,按下“终熔”

键。记录初熔温度和终熔温度。

(9) 关闭仪器,整理试验台。

## 六、注释

[1] 用显微熔点测定仪测定熔点有两种模式,分别是盖玻片法和毛细管法。本实验采用盖玻片法。

[2] 可以根据测试样品的熔点合理设置初始温度,以节约后面观察过程的加热时间,例如苯甲酸的熔点为  $121\sim 123^{\circ}\text{C}$ ,可以设置预置温度为  $100^{\circ}\text{C}$ 。

[3] 取放盖玻片和载玻片的时候需要用镊子,禁止用手拿载玻片,防止烫伤,同时要小心取放载玻片和盖玻片,防止掉入仪器缝隙。

[4] 药品量的多少对熔点的观察影响很大。药品量过大,不易观察到药品的初熔,造成测量误差较大。因此实验过程中取用的药品量不宜过多,用镊子夹取少量即可。

## 七、温度计的校正

用上述方法测定熔点时,熔点的读数与实际熔点之间常有一定的差距,原因是多方面的,温度计的影响是一个重要因素。如温度计中毛细管孔径不均匀,有的刻度不准确。温度计刻度划分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,在测定熔点时仅有部分汞线受热,因而露出来的汞线当然较全部受热者为低。另外,长期使用的温度计,玻璃也可能发生变形使刻度不准。因此,在需要准确测量温度时,应对温度计进行校正。

校正温度计时,常采用纯粹有机化合物的熔点作为校正的标准。校正时只要选择数种已知熔点的纯粹有机化合物作为标准,测定它们的熔点,以实测的熔点为纵坐标、测得的熔点与应有熔点的差值作横坐标作图,便可得到一条该温度计的校正曲线。在以后用该温度计测量温度时,所得到的数据,通过该曲线可换算成准确值。每个实验者都应当将自己所用的温度计,通过测定标准化合物的熔点,进行温度计校正。表 3-1 给出了一些标准化合物的熔点,校正时可以选用。

表 3-1 校正温度计常用的标准样品

| 样品           | 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 样品      | 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ |
|--------------|------------------------|---------|------------------------|
| 水-冰          | 0                      | 苯甲酸     | 122                    |
| 环己醇          | 25.5                   | 尿素      | 132                    |
| $\alpha$ -萘胺 | 50                     | 二苯基羟基乙酸 | 150                    |
| 二苯胺          | 53                     | 水杨酸     | 159                    |
| 苯甲酸苯酯        | 70                     | 磺胺二甲嘧啶  | 200                    |
| 萘            | 80                     | 酚酞      | 215                    |
| 间二硝基苯        | 90                     | 蒽       | 216                    |
| 乙酰苯胺         | 114                    | 蒽醌      | 286                    |

## 八、注意事项

### 方法一：毛细管法

(1) 样品一定要干燥,并要研成细粉末,往毛细管内装样品时,一定要反复冲撞夯实,否则会使测量数据不准确。

(2) b形管一定要干燥,内壁不能有水,否则油浴加热时会产生油爆的噼啪响声,严重时油会迸出来,就像炒菜时油锅进水的情况。

(3) 熔点管在使用前,一定要检查一端是否封闭完全,可对着光亮观察封口处是否呈圆形亮点。

(4) 由于第二次测量时,油浴的冷却比较占用时间,因此可以先测熔点较低的样品,这样再测熔点较高的样品时,油浴的温度就不需要降很多了,从而节省了实验时间。

### 方法二：显微镜法

(1) 实验前需先清洗载玻片,保证其清洁。

(2) 实验过程中,观测台上温度较高,需要注意防止烫伤。

(3) 实验过程中,如果药品洒到仪器上,实验后需要及时清理,防止腐蚀仪器,造成仪器的损坏。

(4) 实验过程中,注意显微镜的用法。

## 九、思考题

(1) 已测得甲、乙两样品的熔点均为  $130^{\circ}\text{C}$ ,将它们以任何比例混合后测得的熔点仍为  $130^{\circ}\text{C}$ ,这说明什么?

(2) 测熔点时,若有下列情况将产生什么结果? ①熔点管底部未完全封闭,尚有一针孔; ②样品未完全干燥或含有杂质; ③样品研得不细或装得不紧密; ④加热太快。

(3) 是否可以用第一次熔点测定时已用过的毛细管再作第二次测定? 为什么?

(4) 加热速度对测定结果有哪些影响?

(5) 药品的纯度对测定结果有哪些影响?

## 3.1.2 折光率的测定

### 一、实验目的

(1) 学习折光率的测定原理和测定方法。

(2) 了解阿贝折光仪的构造,掌握阿贝折光仪的使用。

### 二、实验原理

折光率是有机化合物重要的物理常数之一。作为液体物质纯度的标准,它比沸点更为可靠。利用折光率,可以鉴定未知化合物,也可以确定液体混合物的组成。物质的折光率不但与它的结构和光线有关,而且受温度、压力等因素的影响。所以表示折光率时,须注明所用的光线和测定时的温度,常用  $n_D^{20}$  表示。

当光线从一种介质  $m$  射入另外一种介质  $M$  时光的速度发生变化,光的传播方向也会改变(除了光线与两介质的界面垂直这种情况)。这种现象称为光的折射现象。光线方向的改变是用入射角  $\theta_i$  和折射角  $\theta_r$  来量度的。光的折射现象如图 3-5 所示。

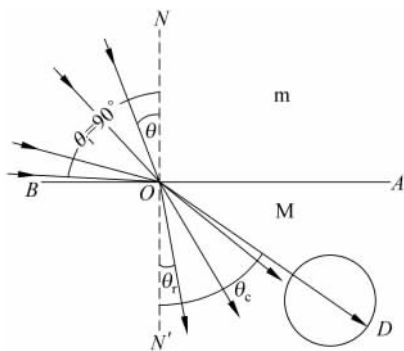


图 3-5 光的折射现象

根据光的折射定律,

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r} = \frac{v_m}{v_M}$$

我们把光的速度的比值  $v_m/v_M$  称为介质 M 的折光率(对介质 m), 即  $n' = v_m/v_M$ 。

若 m 是真空, 则  $v_m = C$  (真空中的光速),

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

在测定折光率时, 一般都是光从空气射入液体介质中, 而

$$\frac{C}{v_{\text{空气}}} = 1.000\,27 \text{ (即空气的折光率)}$$

因此, 我们通常用在空气中测得的折光率作为该介质的折光率:

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

但是在精密的工作中, 对两者应加以区别。折光率与入射波长及测定时介质的温度有关。故表示为  $n_D^{20}$ 。例如  $n_D^{20}$  即表示以钠光的 D 线(波长 589 nm)在 20℃ 时测定的折光率。对于一个化合物, 当  $\lambda$ 、 $t$  都固定时, 它的折光率是一个常数。

### 三、阿贝折光仪的结构及使用方法

在有机化学实验里, 一般常用阿贝 (Abbe) 折光仪来测定折光率。在折光仪上所刻的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。

阿贝折光仪现有两种形式: 其一为双目镜, 结构如图 3-6 所示; 其二为单目镜, 结构如图 3-7 所示。

它们的主要部分都由两块棱镜组成, 上面一块是光滑的, 下面一块是磨砂的。测定时, 将被测液体滴入磨砂棱镜, 然后将两块棱镜叠合关紧。光线由反射镜入射到磨砂棱镜, 产生漫射, 以  $0^\circ \sim 90^\circ$  不同入射角进入液体层, 再到达光滑棱镜。光滑棱镜的折射率很高(约 1.85), 大于液体的折射率, 其折射角小于入射角, 这时在临界角以内的区域有光线通过, 是明亮的, 而临界角以外的区域没有光线通过, 是暗的, 从而形成了半明半暗的图像, 如图 3-8 所示。

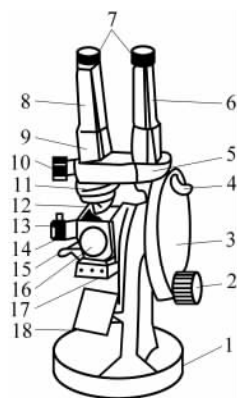


图 3-6 双目阿贝折射仪仪器结构

1—底座；2—棱镜转动手轮；3—圆盘组(内有刻度盘)；4—小反光镜；5—支架；6—读数镜筒；7—目镜；8—望远镜筒；9—示值调节螺丝；10—阿米西棱镜手轮；11—色散值刻度圈；12—棱镜锁紧扳手；13—棱镜组；14—温度计座；15—恒温器接头；16—保护罩；17—主轴；18—反光镜

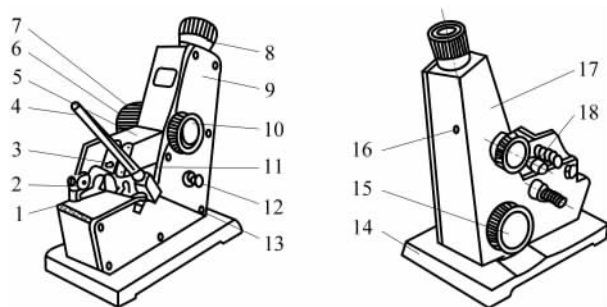


图 3-7 单目阿贝折射仪仪器结构

1—反射镜；2—转轴；3—遮光板；4—温度计；5—进光棱镜座；6—色散调节手轮；7—色散值刻度圈；8—目镜；9—盖板；10—手轮；11—折射标棱镜座；12—照明刻度盘聚光灯；13—温度计座；14—仪器的支承座；15—折射率刻度调节手轮；16—小孔；17—壳体；18—恒温器接头

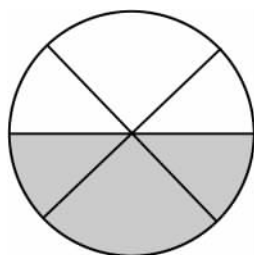


图 3-8 临界角时目镜视野图

双目阿贝折射仪的使用方法：

先将折射仪与恒温槽相连接。恒温后，小心地扭开直角棱镜的闭合旋钮，把上下棱镜分开。用少量丙酮、乙醇或乙醚润湿冲洗上下两镜面，分别用擦镜纸顺一方向把镜面擦干净。待完全干燥，使下面毛玻璃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



旋紧闭合旋钮。调节反射镜使光线射入棱镜。转动棱镜,直至从目镜中可观察到视场中有界线或出现彩色光带。若出现彩色光带,可调节消色散镜调节器,使明暗界线清晰,再转动棱镜,使界线恰好通过“十”字的交点。如图 3-8 所示。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( $n_D^{20} = 1.332\ 99$ )比较,就可求得仪器的校正值。然后用同样的方法,测定待测液体样品的折光率。一般来说,校正值很小。若数值太大,必须请实验室专职人员或指导教师重新调整仪器。

单目阿贝折射仪的使用方法:

(1) 在开始测定前必须先用标准玻璃块校对读数,将标准玻璃块的抛光面上加一滴溴代萘,贴在折射棱镜的抛光面上,标准玻璃块抛光的一端应向上,以接受光线,当读数镜内指示于标准玻璃块上的刻度时,观察望远镜内明暗分界线是否在十字线中间,若有偏差,则用附件方孔调节扳手转动示值调节螺丝,使明暗分界线调整至中央,在以后的测定过程中,螺丝不允许再动。

(2) 开始测定之前必须将进光棱镜及折射棱镜擦洗干净,以免留有其他物质影响测定精度(可用少量丙酮、乙醇或乙醚清洗)。

(3) 将棱镜表面擦干净后把待测液体用滴管加在进光棱镜的磨砂面上,旋转棱镜锁紧手柄,要求液体均匀无气泡并充满视场。

(4) 调节两反光镜,使镜筒视场明亮。

(5) 旋转手柄使棱镜转动,在望远镜中观察明暗分界线上下移动,同时旋转阿米西棱镜手柄使视场中除黑白两色外无其他颜色,当视场中无色且分界线在十字线中心时观察读数棱镜视场右边所指示刻度值即为测出的折光率。

(6) 当测量糖溶液内含糖量浓度时,操作与测量液体折光率相同,此时应从读数镜视场左边所指示值读出,即为糖溶液含糖量浓度的百分数。

(7) 若需测量不同温度时的折光率,将温度计旋入温度计座内,接上恒温器,把恒温器的温度调节到所测量温度,待温度稳定 10 min 后,即可测量。

#### 四、注意事项

(1) 要特别注意保护棱镜镜面,滴加液体时防止滴管口划伤镜面。

(2) 每次擦拭镜面时,只许用擦镜头纸轻擦,测试完毕,也要用丙酮洗净镜面,待干燥后才能合拢棱镜。

(3) 不能测量带有酸性、碱性或腐蚀性的液体。

(4) 测量完毕,拆下连接恒温槽的胶皮管,棱镜夹套内的水要排尽。

(5) 若无恒温槽,所得数据要加以修正,通常温度升高  $1^{\circ}\text{C}$ ,液态化合物折光率降低  $(3.5 \sim 5.5) \times 10^{-4}$ 。

#### 五、思考题

(1) 测定有机化合物折光率的意义是什么?

(2) 假定测得松节油的折光率为  $n_D^{30} = 1.4710$ ,在  $25^{\circ}\text{C}$  时其折光率的近似值应是多少?

(3) 如何通过测定液体有机化合物的折光率来确定其纯度?

### 3.1.3 旋光度的测定

#### 一、实验目的

- (1) 了解旋光仪的结构和工作原理。
- (2) 学习测定旋光性物质的旋光度和浓度的方法。

#### 二、实验原理

某些有机化合物因具有手性,能使偏振光振动平面旋转一个角度。物质的这种性质称为旋光性,转过的角度称为旋光度,记作 $\alpha$ 。使偏振光振动向左旋转的物质称为左旋性物质,使偏振光振动向右旋转的物质称为右旋性物质。许多有机化合物,尤其是来自生物体内的大部分天然产物,如氨基酸、生物碱和碳水化合物等,都具有旋光性。因此,旋光度的测定对于研究这些有机化合物的分子结构具有重要的作用,此外,旋光度的测定对于确定某些有机反应的反应机理也是很有意义的。

一种化合物的旋光度和旋光方向可用它的比旋光度来表示。物质的旋光度与测定时所用物质的浓度、溶剂、温度、旋光管长度和所用光源的波长都有关系。

纯液体的比旋光度:  $[\alpha]_d^t = \alpha / (L \cdot d)$

溶液的比旋光度:  $[\alpha]_\lambda^t = \alpha / (L \cdot c)$

式中,  $[\alpha]_\lambda^t$ ——旋光性物质在温度为 $t$ 、光源的波长为 $\lambda$ 时的比旋光度,一般用钠光( $\lambda$ 为589 nm),用 $[\alpha]_D^t$ 表示;

$t$ ——测定时的温度;

$d$ ——密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$\lambda$ ——光源的光波长;

$\alpha$ ——标尺盘转动角度的读数(即旋光度),  $(^\circ)$ ;

$L$ ——样品管的长度,  $\text{dm}$ ;

$c$ ——质量浓度(100 mL溶液中所含样品的克数)。

比旋光度是旋光物质的重要物理常数,因此通过测定物质旋光度的方向和大小,可以推算出旋光性物质的纯度和含量。

#### 三、旋光仪的结构及工作原理

普通光源发出的光称为自然光,其光波在垂直于传播方向的一切方向上振动。如果我们借助某种方法而获得只在一个方向上振动的光,这种光线称为偏振光。旋光仪的主体尼科尔(Nicol)棱镜就能起到这样的作用。

尼科尔棱镜是由两块方解石直角棱镜组成。棱镜两个锐角为 $68^\circ$ 和 $22^\circ$ ,两棱镜的直角边用加拿大树胶粘和起来,见图3-9。当一束自然光 $S$ 沿平行于 $AC$ 的方向入射到端面 $AB$ 后,由于方解石晶体的双折射特性,这束自然光就被折射成两束振动方向互相垂直的偏振光。其中一束偏振光 $o$ 遵守折射定律,称为寻常光线。另一束偏振光 $e$ 不遵守折射定律,称为非寻常光线。由于寻常光线 $o$ 在直角棱镜中的折射率(1.658)大于在加拿大树胶中的折射率(1.550),因此寻常光线 $o$ 在第一块直角棱镜与加拿大树胶交界面上发生全反射,为棱