

高等学校教材

有机化学实验

孙才英 于朝生 主编

李 斌 主审

YOUJI
HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社



高等学校教材

有机化学实验

孙才英 于朝生 主编

李 斌 主审

YOUJI
HUAXUE
SHIYAN



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书第1章为有机化学实验一般知识,第2章为有机化学实验技术和基本操作,第3章为单元反应与有机物的制备,包括39个独立的有机合成实验和4个天然产物活性成分提取实验,为方便验证,部分合成实验给出了产物的红外光谱图,第4章为有机化合物官能团检验与元素定性分析。本书设计实验时以绿色环保为宗旨,尽可能以小量的药品、小规格的仪器,训练常量实验的技能。

本书可供高等院校化学化工类、农林类等专业的本科生使用,也可供从事相关专业实验的人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/孙才英,于朝生主编. —北京:化学工业出版社,2015.6
高等学校教材
ISBN 978-7-122-23869-6

I. ①有… II. ①孙…②于… III. ①有机化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①O62-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第093796号

责任编辑:宋林青
责任校对:王素芹

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:三河市延风印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张9½ 字数227千字 2015年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:20.00元

版权所有 违者必究

前 言

根据教育部“十二五”规划确定的高等教育要以培养生产、建设、管理、服务第一线的高素质技能型专门人才的根本任务,结合新时期高职学生的特点和行业、企业对化工人才培养的新要求,编写符合高职教育规律和特点的教材已经成为当务之急。

本教材根据高职高专的教学特点和高职学生的认知规律,对无机化学的课程体系和教学内容进行了适当的调整,删减了应用性较差的内容,按照模块结构把理论和实践内容结合在一起进行编排。

(1) 教材内容与生产实践紧密结合,突出基本知识、基本理论、基本技能在生产中的应用,体现“贴近学生、贴近生活、贴近行业”的高职教育特色。

(2) 教材内容进行有序化重建,以模块结构进行编写。模块及任务结构编写方式更有利于推进基于工作过程的行动导向教学法的实施。

(3) 教材内容安排注重中高职衔接,适合高等职业院校的实际教学需要。以“实用为主,够用为度”为原则,删减了部分不常用的内容,同时加入了选学内容,可根据具体情况选择学习。突出了基础知识和基本操作技能,力求基础、够用、实用,为学生将来的职业能力的进一步发展奠定坚实的基础。

(4) 教材内容形式和文字表达适合高等职业院校的教学需要。根据高职学生的学习特点,文字表达深入浅出,通俗易懂。表现形式多用图表,体现直观性、多样化的特点。综合应用采用有实用价值的案例,以增强学生的学习兴趣。

本书由任洁、刘旭峰担任主编,吴舒红任副主编。全书分上下两册,上册为理论部分,下册为实验部分。参加编写的人员有任洁(第1、2、8、11章)、彭涛(第3、4章)、梁冬(第5章)、何丽清(第6章)、刘旭峰(第7、12章)、周芬(第9章)、魏芬芬(第10章)、吴舒红(实践模块一、实践模块二)、黄景怡(实践模块三)、吴志敏(附录)。最后全书由任洁、刘旭峰统稿。

在本书编写过程中,编者得到了所在院系领导的大力支持,在此表示感谢。本书的编写参考了大量公开发行的教材及精品课程网站资源,在此也向有关作者和相关老师表示感谢。

东华大学出版社为本书的出版做了大量的工作,在此谨表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免有不足之处,热切希望广大同行和读者批评指出,使本教材得到不断的完善。

编者

2015-3-15

目 录

第 1 章 有机化学实验的一般知识	1
1.1 有机化学实验室规则和安全知识	1
1.1.1 实验室规则	1
1.1.2 常见事故的预防和处理	1
1.2 有机化学实验常用玻璃仪器简介和保养	3
1.2.1 使用玻璃仪器须知	3
1.2.2 有机化学实验常用玻璃仪器	3
1.2.3 清洗仪器	4
1.2.4 仪器的干燥	5
1.3 实验预习、记录和实验报告基本要求	5
1.3.1 实验预习	5
1.3.2 实验记录	5
1.3.3 实验报告基本要求	5
第 2 章 有机化学实验技术和基本操作	9
2.1 有机化学实验中的物料计量与转移	9
2.2 塞子钻孔和简单玻璃工技术	10
2.3 加热和冷却	13
2.3.1 加热	13
2.3.2 冷却	14
2.4 搅拌与搅拌器	15
2.5 干燥与干燥剂	16
2.5.1 液体有机化合物的干燥	16
2.5.2 固体化合物的干燥	18
2.6 萃取与洗涤	19
2.7 蒸馏	22
2.8 分馏	25
2.9 减压蒸馏	27
2.10 水蒸气蒸馏	31
2.11 重结晶和过滤	34
2.12 升华	38
2.13 熔点的测定和温度计的校正	39
2.14 沸点的测定	44
2.15 液体化合物折射率的测定	45

2.16	旋光度	47
2.17	相对密度	49
2.18	色谱法	50
2.18.1	柱色谱	50
2.18.2	纸色谱	52
2.18.3	薄层色谱	55
2.19	红外光谱	58
2.20	核磁共振谱	61
第3章	单元反应与有机物的制备	64
3.1	消除反应——引入 $C=C$ 键	64
	制备实验 1 环己烯的制备	64
	制备实验 2 戊醇脱水制备烯烃	66
3.2	卤化反应——卤代烷的制备	66
	制备实验 3 溴乙烷的制备	67
	制备实验 4 1-溴丁烷的制备	68
3.3	醚键的形成	69
	制备实验 5 正丁醚的制备——醇的分子间脱水	69
	制备实验 6 苯乙醚的制备——Williamson 合成法	72
	制备实验 7 苯氧乙酸的制备	73
3.4	康尼查罗 (Cannizzaro) 反应——醛的碱性歧化	74
	制备实验 8 苯甲醇和苯甲酸的制备	75
	制备实验 9 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	77
3.5	酯化反应	79
	制备实验 10 乙酸乙酯的制备	79
	制备实验 11 乙酸丁酯的制备	81
	制备实验 12 乙酰水杨酸的制备	82
	制备实验 13 邻苯二甲酸二正丁酯的制备	84
	制备实验 14 苯甲酸乙酯的制备	86
3.6	格利雅反应 (Grignard 反应)——醇的制备	87
	制备实验 15 2-甲基-2-己醇的制备	87
	制备实验 16 三苯甲醇的制备	89
3.7	Friedel-Crafts 酰基化反应——芳酮的制备	91
	制备实验 17 苯乙酮的制备——苯的乙酰化	91
	制备实验 18 邻苯甲酰基苯甲酸的制备	93
3.8	硝化反应	94
	制备实验 19 硝基苯酚的制备	94
	制备实验 20 间二硝基苯的制备	96
3.9	芳香族硝基化合物的还原——芳胺的制备	97

制备实验 21 苯胺的制备	97
3.10 酰胺化反应	98
制备实验 22 乙酰苯胺的制备	99
制备实验 23 邻苯二甲酰亚胺的制备	101
3.11 羧酸衍生物的水解	102
制备实验 24 肥皂的制备	102
制备实验 25 脱乙酰基甲壳质的制备	103
3.12 霍夫曼酰胺降级反应 (Hofmann 降级反应)	104
制备实验 26 邻氨基苯甲酸的制备	104
3.13 氧化反应	105
制备实验 27 丙酮的制备	105
制备实验 28 己二酸的制备	107
制备实验 29 外消旋樟脑的制备	108
3.14 重氮化及重氮盐的反应	109
制备实验 30 邻氯苯甲酸的制备——取代反应	109
制备实验 31 甲基橙的制备——偶合反应	110
3.15 缩合反应	112
制备实验 32 乙酰乙酸乙酯的制备——Claisen 缩合	112
制备实验 33 肉桂酸的制备——Perkin 反应	114
制备实验 34 8-羟基喹啉的制备——Skraup 反应	116
制备实验 35 双酚 A 的制备	117
3.16 Diels-Alder 反应 (双烯合成)	118
制备实验 36 蒎和马来酐的加成	119
制备实验 37 <i>endo</i> -二氯亚甲基四氯代四氢邻苯二甲酸的制备	120
3.17 碳烯和苯炔的反应	120
制备实验 38 7,7-二氯双环 [4.1.0] 庚烷的制备	120
制备实验 39 三蝶烯的制备	122
3.18 天然有机化合物的提取与鉴定	123
制备实验 40 橘皮油主要成分的提取与鉴定	124
制备实验 41 从黄连中提取黄连素	125
制备实验 42 从桂皮中提取肉桂醛	127
制备实验 43 从茶叶中提取咖啡碱	128
第 4 章 有机化合物官能团检验与元素定性分析	131
4.1 元素定性分析	131
4.1.1 碳和氢的定性鉴定	131
4.1.2 硫、氮和卤素的鉴定	131
4.2 官能团检验	133
4.2.1 不饱和烃的鉴定	133

4.2.2	芳烃的检验	133
4.2.3	卤代烃的检验	133
4.2.4	醇和酚的检验	133
4.2.5	醛和酮的检验	134
4.2.6	羧酸及其衍生物的检验	134
4.2.7	胺的检验	135
4.2.8	糖类的鉴别	135
4.2.9	氨基酸和蛋白质的检验	135
附 录		137
附录 1	水的饱和蒸气压(1~100℃)	137
附录 2	实验室中常用试剂的性质	138
附录 3	常用酸碱溶液的密度和浓度	140
参考文献		142

第1章 有机化学实验的一般知识

1.1 有机化学实验室规则和安全知识

1.1.1 实验室规则

为了确保有机化学实验安全、正确地进行，培养学生良好的实验习惯和严谨的科学态度，学生必须遵守以下规则。

① 学生进实验室后首先要了解实验室内水、电、煤气的开关位置和放置灭火器材的地点及其使用方法。

② 实验前必须认真预习实验内容，写好预习报告。

③ 实验过程中应保持桌面清洁整齐，有条不紊。要认真操作，仔细观察，详细记录，不得擅自离开。

④ 实验中固体废物（如火柴杆、废纸等）和废液（如废酸、废碱及废有机溶剂等）不得乱丢或乱倒。固体废物应放入废物箱中，废液要倒入指定的废液缸内，应养成良好的实验习惯。

⑤ 尊重教师的指导，严格按照实验中规定的药品规格、用量和步骤进行实验。若要更改，须征得指导教师同意后方可实施。

⑥ 爱护实验仪器。自管仪器用后必须洗净，妥善收藏，公用仪器用后放回原处。仪器若有损坏要及时办理登记、补领手续。公用药品不得任意挪动，用后立即盖好，注意节约使用。

⑦ 实验结束后须经教师全面检查，待教师在实验本上签字后才能离开实验室。

⑧ 值日学生在实验结束后，负责打扫实验室，复原公用仪器的位置，关闭水、电、煤气开关总阀，由教师检查后方可离去。

1.1.2 常见事故的预防和处理

1.1.2.1 火灾的预防和灭火

在有机化学实验中，常用的有机溶剂大多数是易燃的，而且多数有机反应往往需要加热，因此在有机化学实验中防火就显得十分重要。要预防火灾的发生必须注意以下几点。

① 实验装置安装一定要正确，操作必须规范。

② 在使用和处理易挥发、易燃溶剂时不可将其存放在敞口容器内，要远离火源。加热时必须采用具有回流冷凝管的装置，且不能用直接火加热。

③ 在距明火 1m 范围内不可将可燃溶剂从一个容器倒入另一个容器。也不允许将可燃液体随便倒入水槽，因为其蒸气有可能散发到明火处。

④ 实验室内不得存放大量易燃物。一旦发生火患，一定要沉着、冷静。首先要关闭煤

气，切断电源，然后迅速移开周围易燃物质，再用石棉布覆盖火源或用灭火器灭火。当衣服着火时，应立刻用石棉布覆盖着火处或赶快脱下衣服，火势大时，应一面呼救，一面卧地打滚。

1.1.2.2 爆炸事故的预防

如实验中发生爆炸其后果往往是严重的。为了防止爆炸事故的发生，一定要注意以下事项。

① 仪器装置应安装正确，常压或加热系统一定要与大气相通。

② 在减压系统中严禁使用不耐压的仪器，如锥形瓶、平底烧瓶等。

③ 在蒸馏醚类化合物（如乙醚、四氢呋喃等）之前，需要检查是否有过氧化物存在。如果有过氧化物存在，必须先除去，再进行蒸馏，但是蒸馏时切勿蒸干。

④ 在使用易燃易爆物（如氢气、乙炔等）或遇水会发生剧烈反应的物质（如钾、钠等）时，要特别小心，必须严格按照实验规定操作。

⑤ 对反应过于剧烈的实验，应引起特别注意。有些化合物因受热分解、体系热量和气体体积突然猛增而发生爆炸，对这类反应，应严格控制加料速度，并采取有效的冷却措施，使反应缓慢进行。

1.1.2.3 中毒事故的预防

① 反应中产生有毒或腐蚀性气体的实验，应在通风橱内进行，而且应装有吸收装置，实验室要保持空气流通。

② 有些有毒物质易渗入皮肤，因此不能用手直接拿取或接触化学药品，更不准在实验室内吃东西。如果有毒或腐蚀性化学药品迸溅到皮肤上，应该立即用大量水冲洗。应特别注意不要让有毒药品接触伤口。

③ 剧毒药品应有专人负责保管，不得乱放。使用者必须严格按照操作规程进行实验。

④ 嗅闻化学品要谨慎从事，用手轻轻将气体拂向自己。

⑤ 洒落或溅出的化学品应该立即清除，拖延时间可能会造成其蒸气中毒、台面损坏、较难清除等后果。如果将汞溅落，要尽可能收回，无法收回的少量汞，可以撒上硫黄粉充分混合，使其转化成无毒的硫化汞后扫去。

实验中如有头晕、恶心等中毒症状，应立即到空气新鲜的地方休息，严重的应马上送医院。

1.1.2.4 化学灼伤

强酸、强碱和溴等化学药品触及皮肤均可引起烧伤，因此在使用或转移这类药品时要十分小心。如果被酸、碱或溴灼伤，应立即用大量水冲洗，然后再用以下方法处理。

① 酸灼伤 皮肤灼伤可用 5% 碳酸氢钠溶液洗涤；眼睛灼伤可用 1% 碳酸氢钠溶液清洗。

② 碱灼伤 皮肤灼伤用 1%~2% 醋酸溶液洗涤；眼睛灼伤用 1% 硼酸清洗。

③ 溴灼伤 应立即用酒精洗涤，然后涂上甘油或烫伤油膏。灼烧严重的经急救后应速送医院治疗。

1.1.2.5 割伤和烫伤

在玻璃工操作或使用玻璃仪器时，因操作或使用不当，常会发生割伤。要预防割伤，玻璃工操作一定要规范，玻璃仪器使用要正确。如果被割伤，应先要取出玻璃碎片，用蒸馏水或双氧水洗净伤口，然后涂上红药水，再用消毒纱布包扎。严重割伤，大量出血，应在伤口

上方用纱布扎紧或按住动脉防止大量出血并立即送往医院医治。

在玻璃工操作中最容易发生烫伤，要预防烫伤，切勿用手去触摸刚加热过的玻璃管（棒）以及玻璃仪器。若发生烫伤，轻者涂烫伤膏，重者涂烫伤膏后立即送往医院。

1.2 有机化学实验常用玻璃仪器简介和保养

1.2.1 使用玻璃仪器须知

- ① 玻璃仪器易碎，使用时要轻拿轻放。
- ② 玻璃仪器中除烧杯、烧瓶和试管外都不能用直接火加热。
- ③ 锥形瓶、平底烧瓶不耐压，不能用于减压系统。
- ④ 带活塞的玻璃器皿（如分液漏斗等）用过洗净后在活塞和磨口间垫上小纸片，以防止黏结。
- ⑤ 温度计测量的温度范围不得超出其刻度范围，也不能把温度计当搅拌棒使用。温度计在使用之后应缓慢冷却，不能立即用冷水清洗，以免炸裂或汞柱断裂。

1.2.2 有机化学实验常用玻璃仪器

实验常用玻璃仪器分为两类，一类为普通玻璃仪器，另一类为标准磨口玻璃仪器。

1.2.2.1 普通玻璃仪器

目前在大部分学校中普通玻璃仪器都被标准磨口仪器所取代，但有一些仪器还有一定用途，见图 1-1。

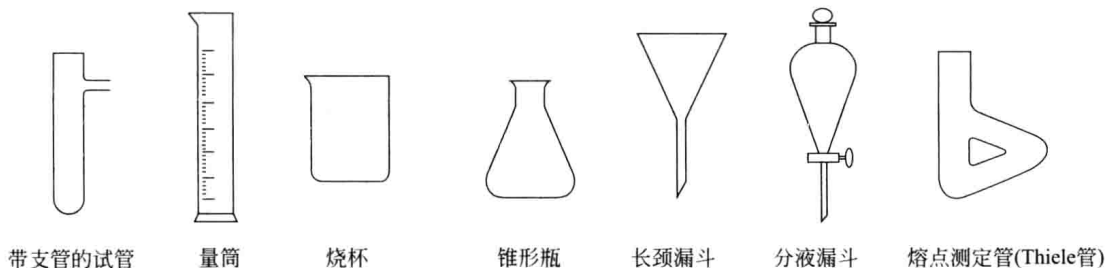


图 1-1 常见普通玻璃仪器

1.2.2.2 标准磨口玻璃仪器

标准磨口玻璃仪器是具有标准磨口或标准磨塞的玻璃仪器。这类仪器具有标准化、通用化和系列化的特点，见图 1-2。

标准磨口玻璃仪器均按国际通用技术标准制造，常用的标准磨口规格为 10、12、14、16、19、24、29、34、40 等，这里的数字编号是指磨口最大端的直径（mm）。有的标准磨口玻璃仪器用两个数字表示，如 10/30，10 表示磨口最大端的直径为 10mm，30 表示磨口的高度为 30mm。相同规格的内外磨口仪器可以相互紧密连接，而不同的规格则不能直接连接，但可以通过大小口变口接头，使它们彼此连接起来。使用标准磨口玻璃仪器既可免去配塞子、钻孔等手续，又可避免塞子给反应带进杂质的可能，而且磨砂塞与磨口可紧密配合，密封性好。

使用标准磨口玻璃仪器时应该注意以下几点。

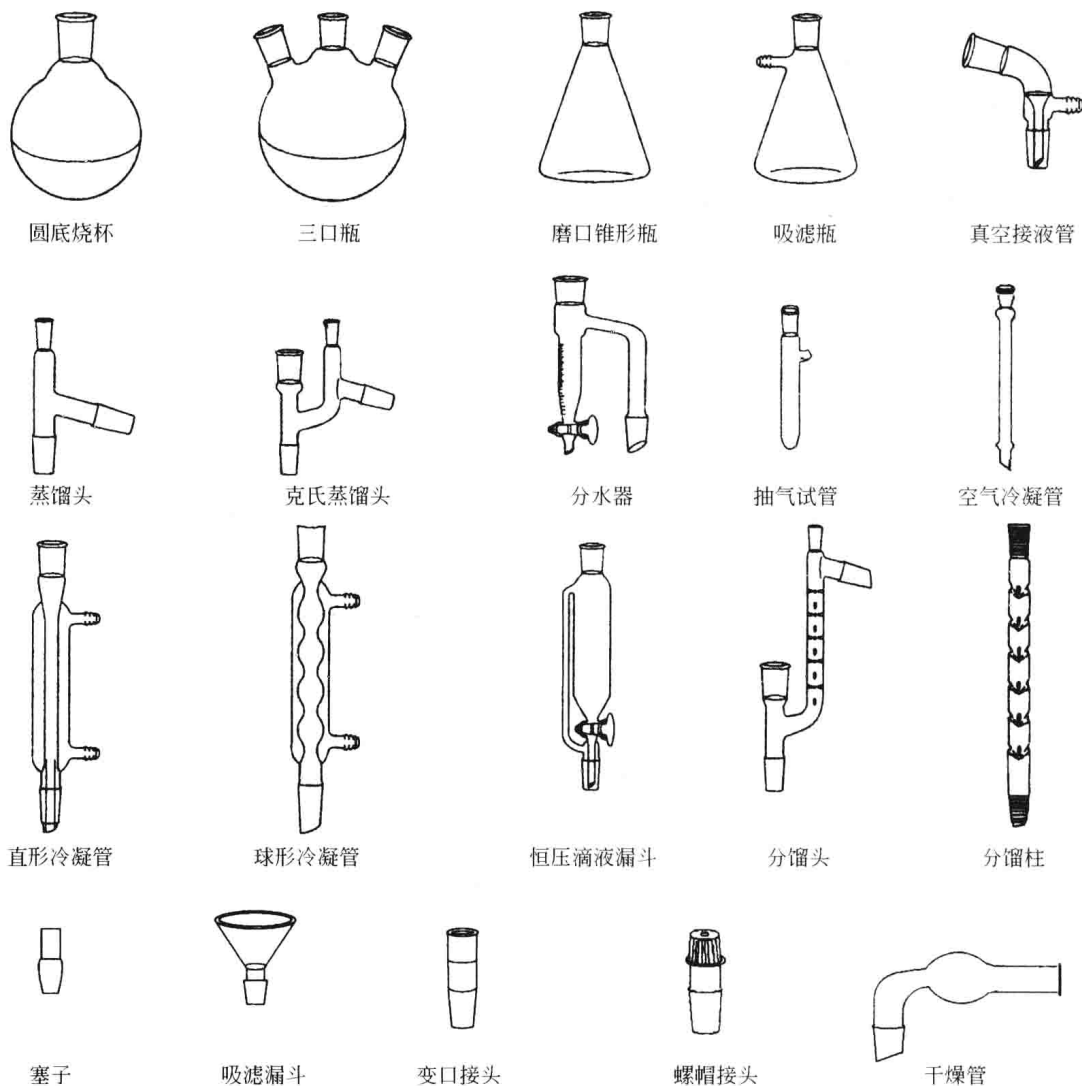


图 1-2 常见磨口玻璃仪器

- ① 磨口表面必须保持清洁，若沾有固体物质，可导致接口处漏气，同时会损坏磨口。
- ② 使用磨口仪器时一般不需涂润滑剂以免玷污产物，但在反应中若有强碱性物质时，则要涂润滑剂以防黏结。减压蒸馏时也要涂一些真空脂类的润滑剂。
- ③ 磨口仪器使用完毕后，应立即拆开洗净，以防磨口长期连接使磨口黏结而难以拆开。分液漏斗及滴液漏斗用毕洗净后，必须在活塞处放入小纸片以防黏结。
- ④ 安装仪器的方法要正确，首先选好主要仪器的位置，先下后上、从左到右（或从右到左）依次装配，磨口连接处要呈一直线，不能歪斜以免因力量集中而造成仪器的破损。
- ⑤ 在常压下进行反应的装置，要与大气相通，不能密闭。
- ⑥ 夹烧瓶或冷凝管的铁夹的双钳，应贴有橡胶或石棉布，或缠上石棉绳或布条等，以防将仪器夹坏。夹子夹得也不要太紧，以能旋动烧瓶或冷凝管为宜。

1.2.3 清洗仪器

仪器用毕后应养成立即清洗的习惯。清洗玻璃仪器的一般方法是把仪器和毛刷淋湿，蘸取肥皂粉、去污粉或洗涤剂，刷洗仪器内外壁，除去污物后，用清水洗涤干净。若要求洁净

度较高时，可依次用洗涤剂、去离子水清洗。

1.2.4 仪器的干燥

在有机反应中，水的存在往往会影响反应的速度和产率，有些反应必须在无水条件下才能进行，因此仪器洗涤后常常要干燥。最简单的干燥是把仪器倒置，使水自然流下、晾干，也可将仪器放入烘箱或气流干燥器上烘干。若需要急用则倒尽仪器中的存水后，用少量95%乙醇或丙酮荡涤，把溶剂倒入回收瓶中后，用电吹风把仪器中存留的溶剂吹干。

1.3 实验预习、记录 and 实验报告基本要求

1.3.1 实验预习

实验之前学生必须进行预习，并写好预习报告，做到心中有数。

预习要求：明确实验目的，了解实验原理，领会实验步骤和注意事项；根据实验内容从手册或参考书中查出在实验过程中涉及的化合物的物理常数，其格式见表1-1。

表 1-1 常用化合物物理常数表

名称	相对分子质量(M)	相对密度(d)	熔点(mp)	沸点(bp)	溶解度(S)		
					水($S_{\text{水}}$)	乙醇($S_{\text{乙醇}}$)	乙醚($S_{\text{乙醚}}$)

1.3.2 实验记录

实验记录是研究实验内容、书写实验报告和分析实验成败的依据，因此实验时一定要记录实验的全过程。应仔细观察，认真思索，详细如实地记录时间、试剂级别、用量、反应温度、现象的变化以及产物的性态（性态即指液体还是固体，什么颜色，若是固体则指结晶形态等），每一个实验人员都要养成良好的实验记录习惯。建议实验记录的格式见表1-2。

表 1-2 实验记录格式

操作步骤	现象	注意事项

1.3.3 实验报告基本要求

实验报告是根据实验记录进行整理、总结，对实验中出现的问題从理论上加以分析和讨论，使感性认识发生飞跃提高到理性认识的必要手段。实验报告书写的内容有：反应原理；主要试剂用量及规格；主要试剂及产物的物理常数；仪器装置，实验步骤；实验记录；产物物理状态，产量，产率；最后总结讨论。

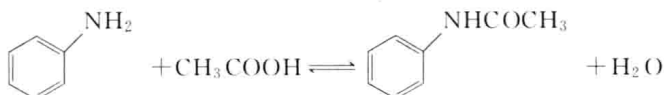
在有机化学反应中产率（或称百分产率）的高低和质量的好坏常常是评价一个实验的方法及考核实验者实验技能的重要指标。理论产量和产率的计算方法如下。

实际产量是指实验中实际得到的纯粹产物的数量，简称产量。理论产量是假定反应物完

全转化成产物，而根据反应方程式（按投料比摩尔数小的为基准物）计算得到的产物数量。在有机反应中，常因为副反应、反应不完全以及分离提纯过程中引起的损失等原因，实际产量总是低于理论产量。产率是指实际产量和理论产量的比值。

以乙酰苯胺的合成实验为例。

把 5mL (5.1g, 0.055mol) 苯胺、7.4mL (7.8g, 0.13mol) 冰醋酸以及 0.1g 锌粉（防止苯胺氧化）加热反应，经分离提纯得到乙酰苯胺 5g，试计算其产率。其反应方程式如下：



苯胺在反应中，按投料比，其摩尔数较小，因此在计算理论产量时以它为基准。乙酰苯胺相对分子质量为 135。

$$\text{理论产量} = 135 \times 0.055 = 7.4\text{g}$$

$$\text{产率} = \frac{5}{7.4} \times 100\% = 67.6\%$$

下面是一个合成实验的实验报告示例。

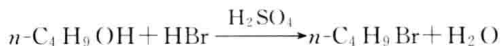
有机化学实验报告

实验名称：正溴丁烷的合成

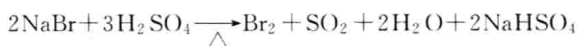
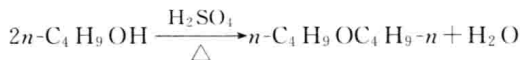
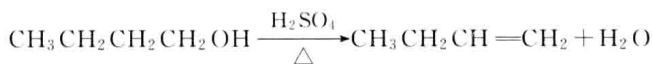
目的要求：（1）了解从醇制备溴代烷的原理以及方法；

（2）初步掌握回流以及气体吸收装置和分液漏斗的使用方法。

反应式：



副反应：



主要试剂以及产物的物理常数见表 1。

表 1 实验用到的主要原料及产物的物理常数

名称	M	性状	d	mp/°C	bp/°C	S		
						S _水	S _{乙醇}	S _{乙醚}
正丁醇	74.12	无色透明液体	0.8097	-89.2	117.7	7.920	∞	∞
正溴丁烷	137.03	无色透明液体	1.299	-112.4	101.6	不溶	∞	∞

主要试剂用量及规格：

正丁醇 化学纯，2mL (0.022mol)；

浓硫酸 工业品，相对密度 1.84；

溴化钠 化学纯，2.8g (0.027mol)。

实验步骤及现象记录见表 2。

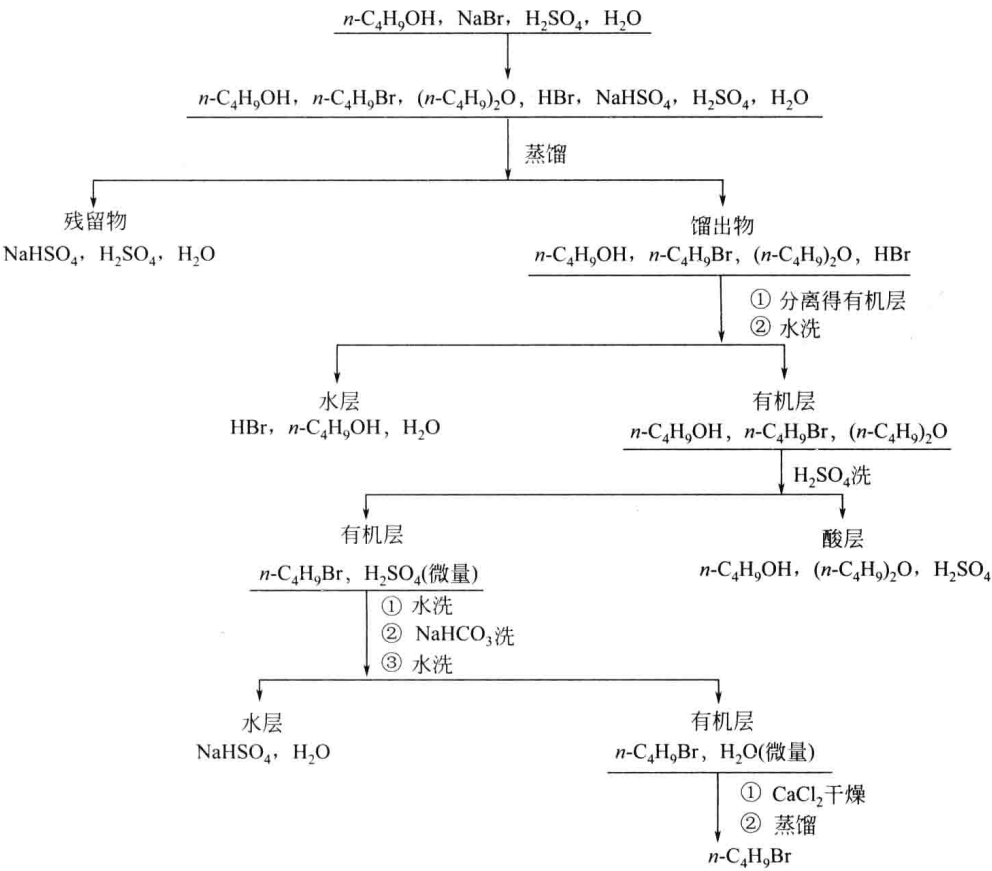
表 2 实验步骤及现象记录

步 骤	现 象	注意事项
(1) 于 25mL 烧瓶中放 3mL 水 + 3mL 浓 H ₂ SO ₄ ，振摇冷却	放热，烧瓶烫手	注意 H ₂ SO ₄ 使用安全

续表

步 骤	现 象	注意事项
(2)+2mL $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}+2.8\text{gNaBr}$ 。振荡+沸石	不分层,有许多 NaBr 未溶。瓶中已出现白雾状 HBr	加药品次序不能颠倒
(3)装冷凝管、 HBr 吸收装置,石棉网小火加热 1h	沸腾,瓶中白雾状 HBr 增多,并从冷凝管上升,为气体吸收装置吸收。瓶中液体由 1 层变成 3 层,上层开始极薄,中层为橙黄色,上层越来越厚,中层越来越薄,最后消失。上层颜色由淡黄色变为橙黄色	加热速度不能过快,防止蒸气来不及冷凝而逸出
(4)稍冷,改成蒸馏装置, + 沸石,蒸出 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	馏出液浑浊,分层,瓶中上层越来越少,最后消失,溶液棕黄色,澄清透明,冷却后蒸馏瓶冷却析出无色透明结晶(NaHSO_4)	准确判断终点
(5)① 粗产物用 2mL 水洗 ② 在干燥分液漏斗中用 2mL 浓 H_2SO_4 洗涤 ③ 等体积水洗 ④ 等体积 10% Na_2CO_3 洗涤 ⑤ 等体积水洗	① 上层浑浊,下层无色透明,经检验下层为产物 ② 起初出现三层,振荡后变为两层,下层略显黄色 ③ 两层均无色透明 ④ 两层交界处有些絮状物 ⑤ 两层均无色透明	每次检验有机层,防止倒错
(6)粗产物置 10mL 锥形瓶中, + 2g CaCl_2 , 塞好瓶塞干燥	粗产物有此浑浊,稍摇后透明 无色透明馏出液, 99°C 以前馏出液很少,长时间稳定于 $101\sim 102^\circ\text{C}$ 。后升至 103°C , 温度下降,瓶中液体很少,停止蒸馏	不时振摇
(7)产物滤入 25mL 蒸馏烧瓶中, + 沸石,蒸馏,收集 $99\sim 103^\circ\text{C}$ 馏分 产物外观,质量	无色液体,产物重 1.8g	

粗产物纯化过程及原理:



产率计算:

因其他试剂过量,理论产量应按正丁醇计算。 0.022mol 正丁醇能产生 0.022mol 正溴丁烷,则 $m_{\text{理}} = n \times M = 0.022 \times 137 = 3.014\text{g}$ 。

$$\text{产率} = \frac{m_{\text{产}}}{m_{\text{理}}} \times 100\% = \frac{1.8}{3.014} \times 100\% = 60\%$$

讨论:

(1) 醇能与硫酸生成钡盐,而卤代烷不溶于硫酸,故随着正丁醇转化为正溴丁烷,烧瓶中分成三层。上层为正溴丁烷,中层可能为硫酸氢正丁酯,中层消失即表示大部分正丁醇已转化为正溴丁烷。上、中两层液体呈橙黄色是由于副反应产生的溴所致。从实验可知溴在正溴丁烷中的溶解度较硫酸中的溶解度大。

(2) 蒸去正溴丁烷后,烧瓶冷却析出的结晶是硫酸氢钠。

(3) 由于操作时疏忽大意,反应开始前忘记加沸石了,使回流不正常,应停止加热,稍微冷却后,再加沸石继续回流,这样就使操作时间延长。这点应引起注意。

第2章 有机化学实验技术和基本操作

本章将系统介绍有机化学实验中较为常用的实验技术。其中部分内容可以安排独立的实验技术训练课，如蒸馏、减压蒸馏、熔沸点测定等，另外一些内容，如升华、折射率测定等可以结合具体的合成实验进行。对任何一项基本实验技术，只有搞清原理并反复运用之后，才可能很好地掌握。

2.1 有机化学实验中的物料计量与转移

在有机化学实验中常用的物料为液态或固态物质，本教材涉及的多数实验中物料用量范围是 0.02~5g (常用 1~2g)(固体) 或 0.5~10mL (常用 1~5mL)(液体)。为了确保实验现象与结果的明显可靠，个别实验的试剂用量突破上述范围，而不刻意追求微型。

在化学实验中物质的计量及其误差是极为重要的问题，在分析化学课程中会进行系统深入的学习。不过在“微型有机化学实验”中亦应对“误差”给予足够的重视，因为毕竟我们现在所要处理的物料量比较少，而且还要定量。例如，某一实验中需称量 0.5g 的物质。如果使用最小分度为 0.2g 的天平，那么即使称量的绝对误差为 $0.2/2=0.1\text{g}$ ，相对误差也达到了 $(0.1/0.5) \times 100\% = 20\%$ 。显然称量的误差太大了。如果再考虑到在实验的各个环节中还会有物料损失，实验的最终结果恐怕就没有可信度而言了。一般来说，对于一名技术熟练的操作人员，有机化学实验结果（主要就合成实验而言）的误差可以控制在 5% 左右。这就要求计量仪器的精度能保证称量误差不高于 5%，一般为 2% 左右，太多的精度并无实际意义。

对于黏度不太大的液体，用移液管量取既方便又有较高的精度；对于体积较大而又不需要准确称量的液体物料（如溶剂、洗涤用溶液等），用量筒量取就可以了。值得一提的是，以前体积小于 0.5mL 的液体只能用称重的方法准确计量，现在则可用具有适当容量的微量移液管快速而准确地量取，只是这类仪器较昂贵。要注意的是，将物质的体积换成质量时，要考虑温度对密度的影响。当取样温度与该物质的密度测定时的温度接近时，可以忽略温度的影响，否则应对密度进行校正或干脆直接改用称重法。对于黏度较大的液体，采用加热后再称重的方法计量误差较小。

固体物质的计量采用称重法。对于吸湿性大的物质，如无水三氯化铝、无水乙酸钾、氯化锌等，保持天平环境干燥和快速称量是提高称量准确度的最好方法。事实上，此时采用常规称量方法很难准确称量。

物料的转移——从一个容器转移到另一个容器，表面上看是一个不值得一提的简单问题，实际上它是实验误差的主要来源。因为任何转移物料的操作，不管是用移液管或滴管移取液体，还是将液体从一个容器倾入另一容器，都会有液体损失，至少会有一部分液体沾附于容器壁上，对于黏度大的液体，沾附相当严重，所以尽量减少转移步骤并尽可能减小容器的容积是减少转移误差的最简单和最有效的方法。此外也可以采用适当工具和方法，比如，转移少量液体时，用头部细长的滴管；转移黏度较大的少量液体时，先用低沸点的惰性溶剂