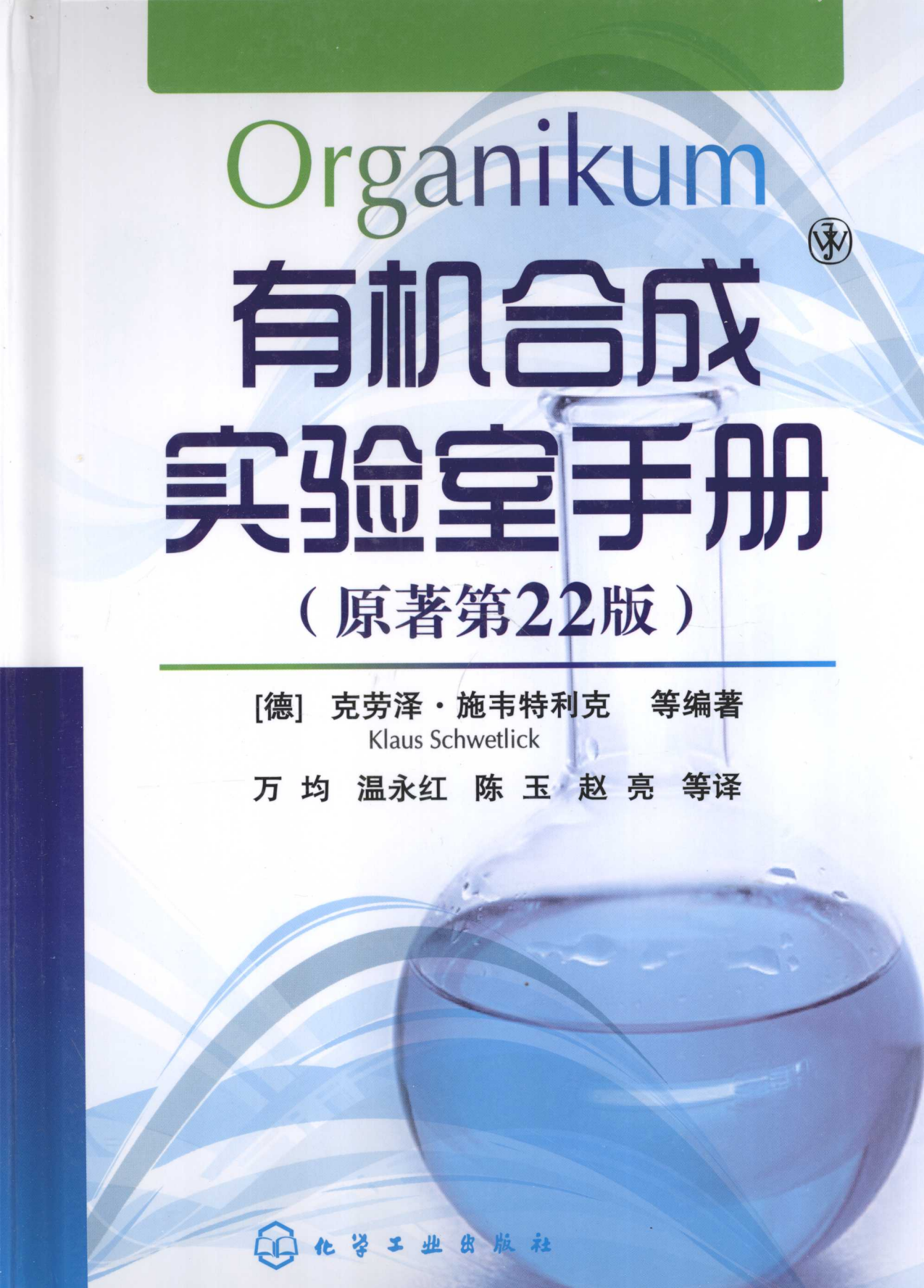




Organikum[®]

有机合成

实验室手册

(原著第22版)

[德] 克劳泽·施韦特利克 等编著
Klaus Schwetlick

万均 温永红 陈玉 赵亮 等译



化学工业出版社

Organikum[®]

有机合成

实验室手册

(原著第22版)

[德] 克劳泽·施韦特利克 等编著
Klaus Schwetlick

万 均 温永红 陈 玉 赵 亮 等译



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机合成实验室手册/[德]施韦特利克(Schwetlick, K.)
等编著;万均等译. —北京:化学工业出版社, 2010.5
书名原文: Organikum
ISBN 978-7-122-07843-8

I. 有… II. ①施… ②万… III. 有机合成-实验-
技术手册 IV. 0621.3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 033129 号

Original published in the German Language by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstrabe 12, D-69469 Weinheim, Federal Republic of Germany, under the title "Schwetlick: Organikum. 22. Auflage. Copyright 2004 by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA."

本书中文简体字版由 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 授权化学工业出版社独家出版发行。未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分, 违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2005-0867

责任编辑: 梁虹 李晓红
责任校对: 郑捷

文字编辑: 陈雨
装帧设计: 张辉

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: 北京白帆印务有限公司
720mm×1000mm 1/16 印张 38¼ 字数 889 千字 2010 年 6 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: 98.00 元

版权所有 违者必究

有机合成实验室手册

(Organikum)

原著编著者：

Heinz G. O. Becker

Werner Berger

Günter Domschke

Egon Fanghänel

Jürgen Faust

Mechthild Fischer

Frithjof Gentz

Karl Gewalt

Reiner Gluch

Roland Mayer

Klaus Müller

Dietrich Pavel

Hermann Schmidt

Karl Schollberg

Klaus Schwetlick

Erika Seiler

Günter Zeppenfeld

原著第 22 版修订者：

Rainer Beckert

Egon Fanghänel

Wolf D. Habicher

Peter Metz

Dietrich Pavel

Klaus Schwetlick

译 序

《有机合成实验室手册》是一部信息量非常大的实用工具书。全书共 9 部分 (A~G)，主要内容包括有机化学的基本原理，有机合成实验技术，有机化合物的合成及鉴定，有机化学文献，实验报告的写作方法，常用试剂、溶剂及辅助试剂的性质、纯化和制备，重要化学品的毒性等。本书主要内容及翻译工作具体分工如下：

A 实验技术简介，由刘永军、詹天荣译。本部分主要介绍了有机化学实验操作的手段和方法，分离方法，有机化合物物理性质的测定，化学药品的储存，危险废品的销毁。

B 有机化学文献及实验报告的写作方法，由温永红译。本部分概括了有机化学中常见的图书文献、期刊文献、专利文献、手册、表格、教科书等，并简要介绍了有机化学实验报告的写作方法。

C 基本原理，由万均译。本部分首先介绍了有机化学反应的分类及酸碱概念，在此基础上详细介绍了有机化学反应中的时间因素和取代基对有机分子反应性能的影响。

D 有机制备，其中，D. 1、D. 3、D. 5、D. 7 和 D. 9 由陈玉和赵亮译，张福丽协助录入图表；其余内容由袁冰、于凤丽、温会玲、张晓译。本部分为全书重点，内容包括自由基取代反应，饱和碳原子上的亲核取代反应，消除反应，重排反应，非活化 C-C 多重键的加成反应，芳烃的亲电取代和亲核取代反应，氧化与脱氢，羰基化合物的反应及其它杂原子羰基化合物的反应。

E 有机化合物的鉴别，由陈玉和赵亮译，张福丽协助录入图表。

F 主要试剂、溶剂及辅助试剂的性质、纯化和制备，由李风华译。

G 重要化学品的毒性，由李风华译。

附录，由温永红译。

索引，由温会玲译。

全书由万均统稿。

译者在翻译过程中力图忠实于原著。本书取材新颖，数据翔实，内容丰富，适合有机化学、生物有机化学、金属有机化学、高分子化学及材料化学等领域的学生和研究人員使用。

由于译者水平所限，译文中可能还有欠缺，不妥之处在所难免，敬请同行和读者们批评指正。

译者
2010 年 1 月

德文第 22 版前言

修订的第 21 版发行以来，再次得到了学生以及广大学术界和工业界人士的高度评价和支持，使得四年后又亟需重新修订。本次修订将一些印刷错误予以清除，参考文献引用到最新文献，危险物品附录也按当前的法规进行了对应。

《有机合成实验室手册》第 1 版发行至今已有 42 年了，希望新修订的第 22 版能得到读者一如既往的支持，欢迎批评指正，以及对补充新的重要有机合成制备方面指出有益的建议。通过与专业院所以及学生的这种联系，可使得本手册能继续更新以便于使用，并且不必放弃那些必须遵守和保留的方法上的基本原理。

作者感谢所有为本书付出努力的人们，特别感谢 Ulrich Haug 博士为危险物品相关数据更新所做的工作。

最后，衷心感谢出版社工作人员，正因为他们的辛勤劳动以及对我们编撰本手册愿望和设想的理解，才使得本手册能够顺利出版。

作者
2004 年 1 月
于德累斯顿

目 录

A 实验技术简介	1	A. 2. 2. 1 溶剂的选择	26
A. 1 有机实验操作的手段和 方法	1	A. 2. 2. 2 重结晶步骤	27
A. 1. 1 玻璃及玻璃接头的类型	1	A. 2. 2. 3 熔化物的结晶	27
A. 1. 2 容器类型	2	A. 2. 3 蒸馏和精馏	28
A. 1. 3 冷凝管类型	3	A. 2. 3. 1 压力与沸点的关系	28
A. 1. 4 有机化学反应标准装置	4	A. 2. 3. 2 简单蒸馏	29
A. 1. 5 搅拌和振摇	6	A. 2. 3. 3 精馏	34
A. 1. 5. 1 搅拌器类型	6	A. 2. 3. 4 水蒸气蒸馏	40
A. 1. 5. 2 搅拌套管和密封类型	7	A. 2. 4 升华	43
A. 1. 5. 3 电动机的使用	8	A. 2. 5 萃取和分液	43
A. 1. 5. 4 振摇	8	A. 2. 5. 1 固体的提取	44
A. 1. 6 气体的计量和导入	9	A. 2. 5. 2 液体的萃取	45
A. 1. 7 加热和降温	11	A. 2. 5. 3 多效分配	46
A. 1. 7. 1 热源、传热和热浴	11	A. 2. 6 吸附	48
A. 1. 7. 2 易燃液体的加热	12	A. 2. 6. 1 溶液脱色	49
A. 1. 7. 3 制冷剂使用	13	A. 2. 7 色谱	50
A. 1. 8 带压操作	13	A. 2. 7. 1 薄层色谱	50
A. 1. 8. 1 Carius 管	13	A. 2. 7. 2 吸附柱液相色谱	53
A. 1. 8. 2 高压釜的使用	14	A. 2. 7. 3 高压液相色谱	54
A. 1. 8. 3 压力钢瓶	15	A. 2. 7. 4 气相色谱	55
A. 1. 9 真空操作	16	A. 3 有机化合物物理性质的测定	57
A. 1. 9. 1 获得真空	16	A. 3. 1 熔点	57
A. 1. 9. 2 真空度的测量	17	A. 3. 1. 1 毛细管法测熔点	57
A. 1. 9. 3 真空操作	18	A. 3. 1. 2 显微熔点仪测定熔点	59
A. 1. 10 干燥	19	A. 3. 2 沸点	60
A. 1. 10. 1 气体的干燥	19	A. 3. 3 折光法	60
A. 1. 10. 2 液体的干燥	20	A. 3. 4 旋光测定	61
A. 1. 10. 3 固体的干燥	20	A. 3. 5 光谱	62
A. 1. 10. 4 常用干燥剂	21	A. 3. 5. 1 紫外和可见光谱	63
A. 1. 11 微量实验操作	22	A. 3. 5. 2 红外光谱	67
A. 2 分离方法	24	A. 3. 6 核磁共振波谱	73
A. 2. 1 过滤和离心分离	24	A. 3. 6. 1 ^1H NMR	75
A. 2. 2 结晶	26	A. 3. 6. 2 ^{13}C NMR	78
		A. 3. 7 质谱	82
		A. 3. 8 借助光谱法进行结构	

表征的注意事项	85
A. 3. 9 伦琴射线法进行结构分析	85
A. 4 化学药品的储存、危险废品的销毁	86
A. 4. 1 化学药品的储存	86
A. 4. 2 废弃物及其销毁	87
A. 5 基本仪器	88
A. 6 参考文献	89
B 有机化学文献及实验报告的写作方法	93
B. 1 原始文献	93
B. 1. 1 期刊文献	93
B. 1. 2 专利文献	94
B. 2 评述文献	94
B. 3 参考文献	95
B. 3. 1 Beilstein 有机化学手册	95
B. 3. 2 索引源	97
B. 3. 3 快速索引服务	97
B. 4 表格	97
B. 5 命名方法	98
B. 6 检索过程	99
B. 6. 1 对限定化合物的检索	99
B. 6. 1. 1 完整的文献检索	99
B. 6. 1. 2 检索便利制备方法	100
B. 6. 2 化合物分类的检索	100
B. 6. 3 计算机辅助检索	100
B. 6. 3. 1 化合物和合成方法检索	100
B. 6. 3. 2 结构检索	100
B. 6. 3. 3 反应检索	100
B. 7 实验报告写作方法	100
B. 8 参考文献	101
C 基本原理	102
C. 1 有机化学反应的分类	102
C. 2 化学反应中的能量变化	103
C. 3 有机化学反应中的时间因素	104
C. 3. 1 连续反应	105
C. 3. 2 竞争反应	106
C. 3. 3 溶剂对反应性的影响	107
C. 3. 4 催化剂	107
C. 4 酸碱反应	108
C. 5 取代基对电子密度分布和有机分子反应性能的影响	110
C. 5. 1 取代基的极性效应	110
C. 5. 1. 1 诱导效应	110
C. 5. 1. 2 中介效应	110
C. 5. 2 极性取代基对有机化合物反应性能的影响, Hammett 方程	112
C. 5. 3 立体效应	114
C. 6 化学反应的微扰理论处理	114
C. 7 立体异构体	116
C. 7. 1 构象	116
C. 7. 2 顺反异构体	117
C. 7. 3 手性和立体异构体	118
C. 7. 3. 1 对映异构体	118
C. 7. 3. 2 非对映异构体	119
C. 7. 3. 3 手性化合物的合成	119
C. 8 合成规划	121
C. 8. 1 反向(逆向)合成	121
C. 8. 2 保护基团	122
C. 9 参考文献	123
D 有机制备	127
D. 1 自由基取代反应	128
D. 1. 1 自由基的生成和稳定性	129
D. 1. 2 自由基的反应及寿命, 自由基链式反应	131
D. 1. 3 自由基取代的反应性及其选择性	133
D. 1. 4 自由基卤代反应	136
D. 1. 4. 1 氯代反应	136
D. 1. 4. 2 溴代反应	139
D. 1. 5 生成过氧化物	142
D. 1. 6 其它自由基取代反应	144
D. 1. 7 参考文献	146
D. 2 饱和碳原子上的亲核取代反应	147
D. 2. 1 一般过程和反应机理	147
D. 2. 1. 1 单分子亲核取代反应(S _N 1)	149
D. 2. 1. 2 双分子亲核取代反应(S _N 2)	150

D. 2. 2 亲核取代反应的影响因素	150	失醇	191
D. 2. 2. 1 底物 RX 的反应性	150	D. 3. 1. 5 卤代烃脱卤化氢	194
D. 2. 2. 2 试剂的亲核性	153	D. 3. 1. 6 季铵碱消除三烷基胺 (霍夫曼消除)	197
D. 2. 3 双功能亲核试剂的立体选 择性	155	D. 3. 2 热顺式消除	199
D. 2. 4 阴离子亲核试剂发生亲核 取代反应的条件	156	D. 3. 3 α, α -消除反应	201
D. 2. 4. 1 反应进行的可能性	156	D. 3. 4 参考文献	202
D. 2. 4. 2 相转移催化剂	156	D. 4 非活化 C—C 多重键的加成 反应	204
D. 2. 5 醇和醚的亲核取代反应	156	D. 4. 1 烯烃和炔烃的亲电加成 反应	205
D. 2. 5. 1 无机酸根作用下醇羟基的 取代反应	157	D. 4. 1. 1 亲电加成反应机理	205
D. 2. 5. 2 醇的醚化和醚的分解	161	D. 4. 1. 2 亲电加成反应的立体 因素	207
D. 2. 6 卤代烷、硫酸酯和烷基磺酸酯 的亲核取代反应	162	D. 4. 1. 3 质子酸及水与烯烃、 炔烃的加成反应	208
D. 2. 6. 1 水解反应	162	D. 4. 1. 4 卤素和次卤酸的加成 反应	211
D. 2. 6. 2 由醇盐或酚盐合成醚	165	D. 4. 1. 5 汞化	213
D. 2. 6. 3 羧酸酯的合成	168	D. 4. 1. 6 环氧化和羟基化反应	214
D. 2. 6. 4 氨及胺的烷基化反应	169	D. 4. 1. 7 臭氧分解反应	218
D. 2. 6. 5 含磷化合物的烷基化	171	D. 4. 1. 8 硼氢化反应	218
D. 2. 6. 6 含硫化合物的烷基化 反应	172	D. 4. 1. 9 阳离子聚合反应	220
D. 2. 6. 7 由 Finkelstein 反应合成 卤代烷	175	D. 4. 2 亲核加成反应	221
D. 2. 6. 8 亲核取代反应制备硝 基烷	176	D. 4. 2. 1 烯烃的阴离子聚合反应	221
D. 2. 6. 9 烷基氰化物的制备 (Kolbe 腈合成)	177	D. 4. 2. 2 炔烃的亲核加成反应	222
D. 2. 7 取代硅烷的亲核取代	180	D. 4. 3 自由基加成反应	225
D. 2. 8 参考文献	181	D. 4. 4 环加成	230
D. 3 形成 C—C 不饱和键的消除 反应	182	D. 4. 4. 1 [1+2]环加成	231
D. 3. 1 离子型 α, β -消除反应	182	D. 4. 4. 2 [2+2]环加成	232
D. 3. 1. 1 取代和消除作为竞争反应, 离子型消除反应的 机理	183	D. 4. 4. 3 [3+2]环加成 (1,3-偶极 加成)	233
D. 3. 1. 2 分子数和空间效应对 消除取向的影响	186	D. 4. 4. 4 [4+2]环加成 (Diels-Alder 反应)	233
D. 3. 1. 3 立体电子效应和消除取向, 消除反应的立体化学	188	D. 4. 5 金属和金属复合物催化的 烯烃的反应	236
D. 3. 1. 4 醇失水 (脱水) 及醚		D. 4. 5. 1 烯烃和乙炔发生的同相 催化反应	236
		D. 4. 5. 2 异类催化氢化反应	240
		D. 4. 6 参考文献	246
		D. 5 芳香族化合物的取代反应	251

D. 5.1 芳香族化合物的亲电取代反应	251	D. 6.4.2 取代芳烃氧化制备醌	324
D. 5.1.1 芳香族化合物亲电取代反应的反应历程	252	D. 6.4.3 氧化偶联制备醌	326
D. 5.1.2 取代基对芳香烃反应活性的影响和定位作用	253	D. 6.5 有 C—C 键断裂的氧化反应	327
D. 5.1.3 硝化反应	256	D. 6.5.1 C—C 多重键的氧化	328
D. 5.1.4 磺化反应	259	D. 6.5.2 乙二醇的氧化断裂	329
D. 5.1.5 卤化反应	264	D. 6.5.3 仲醇和酮的氧化断裂	330
D. 5.1.6 硫氰化反应	268	D. 6.6 烃和氢化芳烃的脱氢	331
D. 5.1.7 傅-克烷基化反应	269	D. 6.7 参考文献	333
D. 5.1.8 羰基化合物对苯环的亲电取代反应	272	D. 7 羰基化合物的反应	335
D. 5.1.9 亚硝化反应	285	D. 7.1 羰基化合物与杂原子亲核试剂的反应	337
D. 5.2 芳香亲核取代反应	286	D. 7.1.1 醛和酮与胺的反应	341
D. 5.2.1 活化芳烃上的亲核取代反应	286	D. 7.1.2 醛酮与水 and 醇的反应	346
D. 5.2.2 未活化芳烃上的亲核取代反应	290	D. 7.1.3 醛和酮生成缩醛和亚硫酸加成物的反应	350
D. 5.3 金属引起的芳环上的取代反应	291	D. 7.1.4 羧酸和羧酸衍生物与含杂原子亲核试剂的反应	350
D. 5.3.1 芳烃的金属化	292	D. 7.1.5 腈的亲核加成	373
D. 5.3.2 芳基与有机金属化合物的偶联	295	D. 7.1.6 特殊羰基化合物上的亲核加成	376
D. 5.3.3 Heck 反应	300	D. 7.1.7 羰基化合物的硫化	379
D. 5.3.4 芳基-杂原子偶联	302	D. 7.2 羰基化合物与含碳亲核试剂的反应	381
D. 5.4 参考文献	303	D. 7.2.1 羰基化合物与 CH 酸类化合物的反应	383
D. 6 氧化与脱氢	307	D. 7.2.2 羰基化合物与有机金属化合物的反应	424
D. 6.1 通性	307	D. 7.3 羰基化合物的还原	431
D. 6.2 甲基与亚甲基的氧化	308	D. 7.3.1 羰基化合物通过 H 亲核试剂还原	432
D. 6.2.1 烷基芳烃氧化成芳香羧酸	310	D. 7.3.2 羰基化合物的催化氢化	444
D. 6.2.2 甲基芳烃氧化生成芳香醛	312	D. 7.3.3 非贵金属和低化合价金属化合物对羰基化合物的还原	448
D. 6.2.3 羰基化合物中活化甲基和亚甲基的氧化	314	D. 7.4 插烯羰基化合物及其它插烯体系的反应	452
D. 6.3 伯醇、仲醇及醛的氧化	317	D. 7.4.1 插烯接受电子化合物—— α, β -不饱和羰基化合物的反应	454
D. 6.3.1 伯醇氧化生成醛, 仲醇氧化生成酮	317	D. 7.4.2 插烯供电子化合物——烯醇	
D. 6.3.2 伯醇和醛氧化成羧酸	321		
D. 6.4 氧化制备醌	323		
D. 6.4.1 芳烃氧化制备醌	323		

化物、烯醇、烯醇醚、 烯胺——的反应	465	E. 1.2.2 芳香化合物的鉴别	532
D. 7.5 参考文献	475	E. 1.2.3 强还原性化合物的鉴别 (与银氨溶液的反应)	533
D. 8 其它杂原子羰基化合物的 反应	481	E. 1.2.4 醛和酮的鉴别	533
D. 8.1 硝基和亚硝基的还原	483	E. 1.2.5 醇、酚、烯醇的鉴别	533
D. 8.2 亚硝酸的反应	486	E. 1.2.6 碘仿试验(与次碘酸钠的 反应)	535
D. 8.2.1 亚硝酸与氨基化合物的 反应	486	E. 1.2.7 可碱性水解的化合物的 鉴别	535
D. 8.2.2 亚硝酸和醇的反应(酯化 反应)	489	E. 1.2.8 胺的鉴别	536
D. 8.2.3 亚硝酸和 CH 酸性化合物 的反应	489	E. 1.2.9 硝基和亚硝基化合物的 鉴别	536
D. 8.3 重氮盐的反应	490	E. 1.2.10 可水解卤化物的鉴别	537
D. 8.3.1 煮沸和还原	490	E. 1.2.11 硫醇和噻吩的鉴别	537
D. 8.3.2 Sandmeyer 反应	493	E. 2 衍生物和光谱	538
D. 8.3.3 偶氮与偶氮染料	495	E. 2.1 氨基化合物的鉴定	538
D. 8.4 脂肪族重氮化合物的反应	498	E. 2.1.1 伯胺和仲胺	538
D. 8.4.1 重氮烷的合成	498	E. 2.1.2 叔胺	542
D. 8.4.2 脂肪重氮化合物的 反应	499	E. 2.1.3 氨基酸	544
D. 8.5 磺酸衍生物的反应	502	E. 2.2 羰基化合物的鉴别	545
D. 8.6 参考文献	506	E. 2.2.1 醛和酮	545
D. 9 重排反应	507	E. 2.2.2 醌	551
D. 9.1 (1,2)-重排	508	E. 2.2.3 单糖	552
D. 9.1.1 碳原子上的亲核 (1,2)- 重排	510	E. 2.2.4 缩醛	553
D. 9.1.2 氮原子上的重排	514	E. 2.2.5 羧酸	553
D. 9.1.3 氧原子上的重排	520	E. 2.2.6 酰胺和腈	558
D. 9.2 (3,3)-重排	521	E. 2.2.7 羧酸酯	558
D. 9.3 参考文献	524	E. 2.3 醚的鉴别	559
E. 有机化合物的鉴别	527	E. 2.3.1 用氢碘酸或者氢溴酸 分解醚	559
E. 1 官能团的初步试验和检验	527	E. 2.3.2 用氯化锌-3,5-二硝基苯 甲酰氯分解醚	559
E. 1.1 初步试验	528	E. 2.4 含卤化合物的鉴别	560
E. 1.1.1 试样的外观	528	E. 2.4.1 酰苯胺的制备	560
E. 1.1.2 物理常数的确定	528	E. 2.4.2 S-烷基硫脲苦味酸盐的 制备	560
E. 1.1.3 燃烧和焰色试验	528	E. 2.5 羟基化合物的鉴别	563
E. 1.1.4 元素分析	529	E. 2.5.1 伯和仲醇	563
E. 1.1.5 溶解度的测定	530	E. 2.5.2 叔醇	564
E. 1.2 官能团的鉴别	531	E. 2.5.3 酚	566
E. 1.2.1 不饱和化合物的鉴别	532	E. 2.6 烃类化合物的鉴别	568
		E. 2.6.1 烷烃和环烷烃	568

E. 2. 6. 2	芳香烃	570	E. 2. 9	磺酸的鉴别	574
E. 2. 6. 3	烯烃和炔烃	571	E. 2. 9. 1	S-苯甲基硫脲磺酸盐的 制备	574
E. 2. 7	硝基和亚硝基化合物的 鉴定	573	E. 2. 9. 2	磺酰胺的制备	575
E. 2. 7. 1	用锡-盐酸制备胺	573	E. 3	混合物的分离	575
E. 2. 7. 2	用水合肼-兰尼镍制 备胺	573	E. 4	有机化合物的分离和鉴别 实例	576
E. 2. 8	磺胺化合物的鉴别	573	E. 5	参考文献	577
E. 2. 8. 1	3,5-二硝基硫代苯甲酸酯 的制备	573	F	主要试剂、溶剂及辅助试剂的性质、 纯化和制备 (试剂附录)	578
E. 2. 8. 2	硫化 2,5-二硝基苯的制备 以及转化成砷的氧化 反应	573		参考文献	596
E. 2. 8. 3	物质的量的测定	573	G	危险物的性质 (危险物附录)	597
				参考文献	600

A 实验技术简介

A.1 有机实验操作的手段和方法

A.1.1 玻璃及玻璃接头的类型

玻璃是化学实验室最常用的仪器和设备材料。

钠玻璃价廉，可塑性强且操作简单，但对化学试剂耐腐蚀能力相对较差。由于线性膨胀系数较大（约为 $7.5 \times 10^{-6} \text{ cm/K}$ ，而熔融石英为 $0.57 \times 10^{-6} \text{ cm/K}$ ），对温度变化的耐受力很低，此类玻璃不宜用作蒸馏瓶或冷凝器等热应力仪器的制作材料。

硼硅酸盐玻璃具有良好的耐水、耐酸碱特点，线性膨胀系数小，抗变温能力强。因此可用来制作蒸馏瓶、冷凝器或色谱柱等热应力仪器。由于使用寿命较长，弥补了成本较高的不足。

Pyrex、Phoenix 和 Fermasil 等硼硅酸盐玻璃的线性膨胀系数约为 $3.2 \times 10^{-6} \text{ cm/K}$ ，可承受 250°C 瞬间温差。这类玻璃由于软化点较高，只能用氧气焰加工。Monax 硼硅酸盐玻璃线性膨胀系数为 $4.4 \times 10^{-6} \text{ cm/K}$ ，可承受 190°C 瞬间温差，由于软化点低于 Pyrex 等，可使用空气焰加工。

Supremax 玻璃热应力很高，专门制作高温裂解管等仪器，使用温度可高达 680°C 。不过，由于 Supremax 玻璃比较脆，常用耐压的 Durobax 玻璃制作 Carius 管。

石英玻璃或透明石英常用来制作热应力仪器。透明石英即乳石英玻璃，比无色石英玻璃便宜。由于软化点高达 1400°C ，且线性膨胀系数极低（ $5.8 \times 10^{-7} \text{ cm/K}$ ），石英玻璃具有极高的耐高温和温度变化能力。

不过，石英玻璃加工困难，因此价格较高。由于普通玻璃不能透过紫外线，故需要透过紫外线的仪器必须使用石英部件。

如果玻璃仪器等所用玻璃类型未标明，可通过其破碎表面的色差或其软化点来判断。

玻璃器件可以通过烧融连接，但烧融连接后制成的较大型玻璃仪器使用范围受限，故而只在特殊情况下比如极高真空操作时用烧融法连接玻璃器件。在一般的有机制备操作中，常使用磨砂玻璃接头连接，部分最常用连接器件见图 A.1。

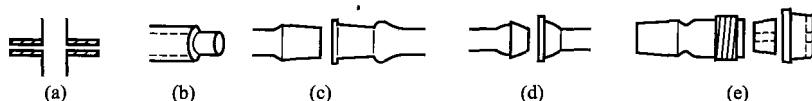


图 A.1 玻璃接头类型

- (a) 平口接口，如在脱水器上连接的接口；(b) 圆柱形接口，如 KPG-搅拌密封（比较图 A.6）；
(c) 圆锥形接口（NS 29）；(d) 带螺旋密封的球形接口；(e) 连接 schraubdichtung 的锥形口

多数实验仪器使用的是经标准化处理的（圆）锥形接头（标准接头），可相互交换使用。一套锥形接头由内接头和外接头组成。按照英国的标准，按磨口的长度区分共有 A、B、C、D 四个系列的锥形标准接头，其内接头较宽一端的内径用数字/字母以毫米为单位注明。其中，B 系列使用最普遍。美国标准的接头分三个系列：长接头、中长接头和短接头。每个接头由两个数字表示，分别代表内接头较宽一端的内径和磨口的长度，单位为毫米。比如 19/22，表示接头的最大直径为 19 mm 左右（实际尺寸 18.8 mm），磨口长度为 22 mm，属于中长标准一类，大概相当于英国标准的 B 系列（英国标准中 B 系列的 19 接头最大直径也为 18.8 mm，但磨口长度为 26 mm）。

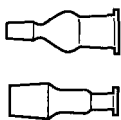


图 A.2 转接头

不同宽度的接头可由转接头或异径管连接，见图 A.2。这样，借助标准磨口接头，按照“由下向上”的原则可以迅速搭建相对复杂的实验装置。

使用锥形磨口接头连接实验装置需注意以下几点：

① 通常内、外接头应使用同种类型玻璃（在英国一般采用 Pyrex 玻璃）。必要时可使内接头的线性膨胀系数大于外接头。

② 使用时应轻微旋转使内、外锥形接头连接紧密。

③ 接头磨口处应尽可能远离易形成树脂、聚合物或强碱的物质。

球形接头比较特殊，一般用于较大的仪器连接。接头处变动灵活、易于拆卸。虽然使用锥形接头的所谓“接头链”也可实现，但价格昂贵。球形接头在有轻微内压时很难保持气密性，但在真空操作中很有优势。一般来说，球形接头比锥形接头价格高些。

无论什么接头，在真空操作中都必须涂脂润滑。润滑剂的使用应尽可能少，以防污染反应产物或馏分。使用润滑剂时最好只在锥形接头的中部涂抹一圈，然后旋转内接头使之分布均匀。涂抹润滑剂后，接头处应呈透明状态。

润滑剂主要包括：凡士林和动物油脂，用于旋塞、平面接头（干燥器）、常压锥形接头；Ramsay 油脂——橡胶的凡士林黏性溶胶，用于真空球形接头或真空锥形接头；Kapsenberg 水溶性接头润滑剂，制备方便，适用于中等温度（ $-40 \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）下有机溶剂对油脂溶解力强的实验环境。各种润滑剂的制备参见试剂目录。在高真空操作中，可使用蒸气压非常低的 Apiezon 真空脂或硅脂。

如果玻璃接头被牢牢卡住无法拆开，一般不可强行拧动分离。可采取如下方法：两手指紧靠，分别握住内外接头处，其它手指协助，就像要折断木棍一样向各个方向扳动；或者用本生灯略微加热内接头至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并尽可能使外接头保持冷态，用木块轻击使接头松动（如玻璃塞卡在瓶子上）。

软木接头或橡胶接头重要性次于玻璃接头。软木接头气密性差，因此不宜用于真空操作中，且软木接头对很多化学试剂敏感。橡胶塞、橡胶管等易被卤素、强酸等化学试剂腐蚀，遇有机溶剂易产生气味。聚氯乙烯、聚乙烯、特氟隆或尼龙管可用于氯气、溴化氢、光气或臭氧等工作环境，然后在沸水中略煮即很容易从玻璃管口拆卸下来。

A.1.2 容器类型

通常，有机化学实验室使用的容器与无机化学实验容器相同。比如，试管（ $15\text{ mm} \times 60 \sim 80\text{ mm}$ ）、烧杯、Erlenmeyer 烧瓶、平底烧瓶等。短、宽试管适用于半微量操作。烧

杯一般不宜盛储低沸点易燃有机溶剂，因为挥发速度太快。Erlenmeyer 烧瓶（应带有标准磨口内接头）最适于用作容器。

平底容器切勿进行真空操作，有爆裂的危险。

圆底烧瓶、梨形瓶和锥底瓶常用作蒸馏瓶和接受瓶。锥底瓶特别适用于半微量蒸馏操作，因半微量蒸馏残留物很少，参见图 A. 59。两口烧瓶、三口烧瓶和四口烧瓶则用于较复杂的反应，见图 A. 4。

通常可用铅笔在容器蚀刻面板上记录空玻璃容器的重量。

A. 1.3 冷凝管类型

有机化学反应中，反应组分一般需要加热，且常常使用溶剂。为使挥发性物质不从容器中逸出，需用冷凝装置使蒸气在装置表面冷凝后流回反应体系（回流冷凝管）。蒸馏操作中，则需将冷凝物导出来（产物冷凝管）。最常用的冷凝管类型见图 A. 3。

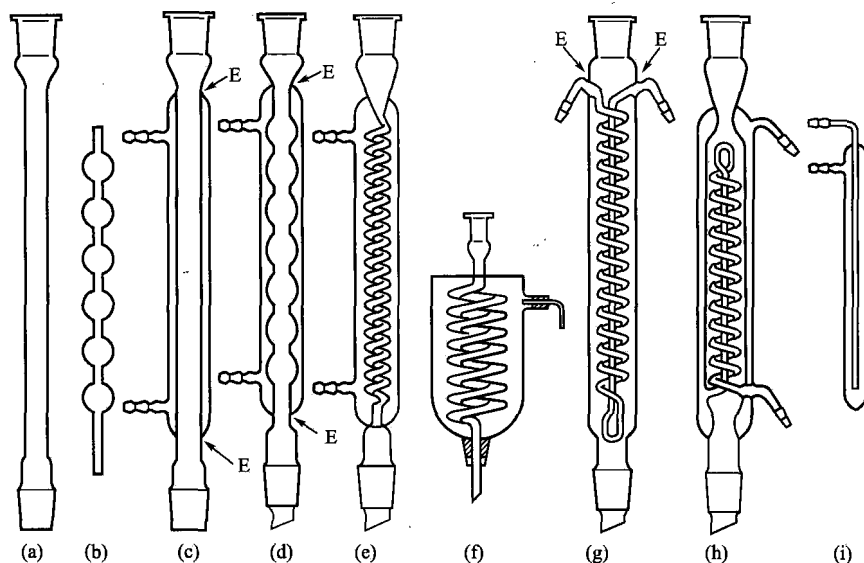


图 A. 3 常用的冷凝管

(a), (b) 空气冷凝管；(c) Liebig 冷凝管；(d) 球形冷凝管；(e) 蛇形冷凝管；(f) Städel 冷凝管；(g) Dimroth 冷凝管；(h) (强度冷却) 套管式蛇形冷凝管；(i) 悬挂式冷凝管，指形冷凝管

最简单的是空气冷凝管 (a)。空气冷凝管冷凝效率低，只用于冷凝沸点在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的高沸点物质。有时空气冷凝管也用于回流操作，采取“垂直管”的形式。不过冷凝效果并不好，由于回流以层流为主，很容易逸出。如果改进为 (b) 型，则较适于回流操作，在半微量制备中比较实用。半微量制备需要冷凝的液体量少，即使液体沸点较低，空气冷凝效果也可以满足；必要时可用润湿的滤纸或湿布包裹冷凝管外部。在蒸馏速率不是很快时，空气冷凝管 (a) 也可冷凝 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的高沸点产物。

如图 A. 57 所示的空气冷凝管同时具有接受瓶的功能，作为烧瓶的附带组件比较实用。

Liebig 冷凝管 (c) 主要用作产物冷凝，最高使用温度大约为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。冷凝介质如果是流动水，冷凝温度最高为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，静止水则为 $120\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由于 Liebig 冷凝管冷凝表面积小且为层流，故其回流冷凝效果较差，只能用作沸点在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的液体回

流。回流操作时，空气中的水汽会在冷凝管外表面冷凝流下并经毛细作用由接头渗入烧瓶，因此接头必须涂抹油脂，或在接头上端使用干燥滤纸包裹。钠玻璃制作的 Liebig 冷凝管不能用以冷凝高沸点液体，因热应力会导致图 A. 3 中 E 处的玻璃封头破裂。

球形冷凝管 (d) 只能用于回流操作。由于其冷凝以湍流为主，冷凝效果大大优于 Liebig 冷凝管。由于空气中的水汽会在其外表面冷凝，封头处也有破裂的可能。

蛇形冷凝管 (e) 切勿用于回流冷凝操作，这是由于冷凝液不能从细窄的蛇管中充分回流，而常常从顶端喷出导致发生事故。采取垂直安置的蛇管冷凝管进行产物冷凝的效果非常优越，特别适用于冷凝低沸点物质，但倾斜安置时则不可进行产物冷凝 (为什么?)。

Städeler 冷凝管 (f) 的冷凝系统内可以加入冰盐混合物或干冰丙酮混合物等冷凝剂，因此可以冷凝沸点很低的化合物；还可以将绕管直接接受馏分，使之同时具有冷凝管和低温接收器的功能。

Dimroth 冷凝管 (g) 是具有增强功能的回流冷凝管。当蒸馏量较大时，冷凝绕管上沾附的蒸馏液量可以忽略，此时也可用作产物冷凝管。封头部位 E 不存在较大温度梯度，因此不需特殊处理即可用于 160 °C。冷凝管外壁温度通常等于或高于室温，就不会有水汽冷凝沉积 (见前文)，不过，低沸点化合物也易于沿外壁内侧经冷凝区逸出，故而 Dimroth 冷凝管不能用来冷凝沸点较低的化合物 (如乙醚)。另一方面，空气中水汽会在末端敞口处的冷凝绕管上冷凝沉积，可使用干燥管以防出现这种情况 [图 A. 4(a)]。

金属蛇形冷凝管可视为 Dimroth 冷凝管 [图 A. 3(g)] 的变种。

套管式蛇形冷凝管 (h) 兼具 Liebig 冷凝管和 Dimroth 冷凝管功能，冷凝效果极佳，低沸点化合物如乙醚也难逸出。空气中水汽会在其外壁冷凝。由于这种冷凝管价格昂贵，轻易不会使用。还要注意的是充水后的套管式蛇形冷凝管比较重，必须用夹子固定牢固。

悬挂式冷凝管，指形冷凝管 (i)：这类特殊形式的冷凝器可以自由悬挂于回流系统内，特别适用于半微量仪器。如果用橡胶塞等将指形冷凝管固定安装于反应器内，则反应系统必须另留通气口，见图 A. 4 (e) 和 (f)。

注意：冷凝过程中应时刻注意通水不可间断，否则可能出现着火或爆炸等危险事故。特别要注意的是，水龙头的垫圈膨胀经常导致水流减慢，水量不足以充分冷凝。当冷凝过程中还使用水银装置和油扩散泵等重要设备时，应采用冷凝水安全装置与加热装置结合以保证冷凝水量。这类装置可商业购得。

A. 1. 4 有机化学反应标准装置

使用标准接头可搭建的一些最重要反应装置如图 A. 4 所示。

装置 (a) 多用于反应物可预先混合的反应和重结晶操作中 (参见 A. 2. 2. 2)。如果操作要求无水条件，必须外接干燥管。干燥管使用前应先通过吹气检查透气性。切勿忘记加入沸石 (参见 A. 1. 7. 2)。

两口烧瓶和三口烧瓶是有机化学制备中的标准反应容器，常用于几种操作同时进行的实验过程。比如通入气体与回流冷凝同时进行 (b)，滴液、搅拌^❶和冷凝同时进行 (c) 等。借助 Anschütz 多口转接头，三口烧瓶可转换为四口烧瓶，可同时进行搅拌、

❶ 此处为精密磨光搅拌器。其它类型搅拌密封和搅拌器参见 A. 1. 5. 1。

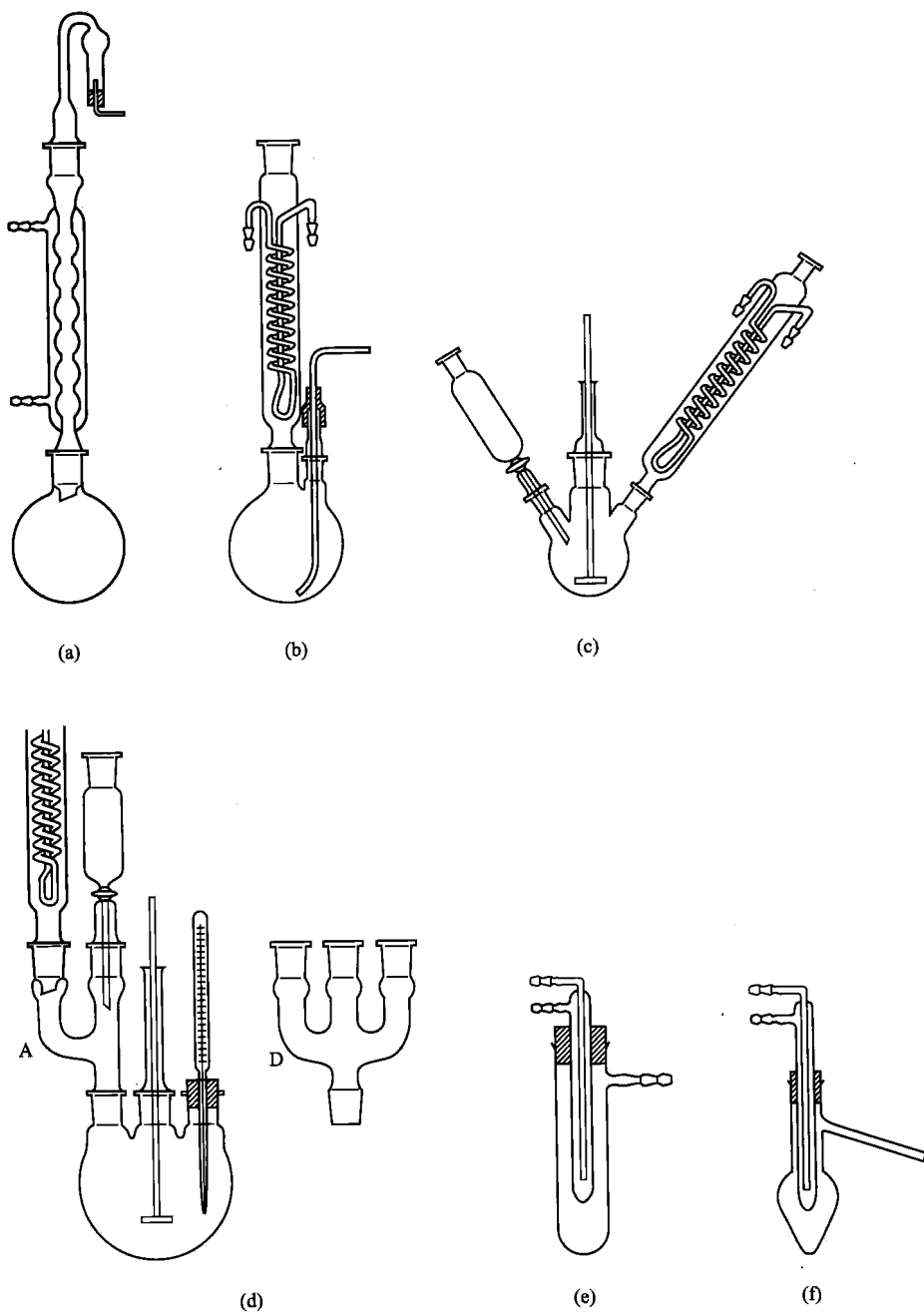


图 A.4 反应装置

A—Anschütz 接头；D—三重接头