



高等院校网络教育系列教材

有机化学实验

任玉杰 ©主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

高等院校网络教育系列教材

有机化学实验

任玉杰 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/任玉杰主编. —上海:华东理工大学出版社, 2010. 3

ISBN 978-7-5628-2747-4

I. ①有… II. ①任… III. ①有机化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 026208 号

高等院校网络教育系列教材

有机化学实验

.....

主 编 / 任玉杰

责任编辑 / 周永斌

封面设计 / 陆丽君

责任校对 / 李 晔

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64252253(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟市华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 6.25

字 数 / 158 千字

版 次 / 2010 年 3 月第 1 版

印 次 / 2010 年 3 月第 1 次

印 数 / 1—2000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2747-4/O·220

定 价 / 22.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

前 言

有机化学实验是有机化学的重要组成部分,与有机化学理论一样,既不可偏废,也不能相互取代。要想学好有机化学,必须做好有机化学实验。

该书分为四个部分:第一部分为有机化学实验基本知识;第二部分为有机化学实验基本操作;第三部分为有机化学实验部分;第四部分为有机化学实验常用附录。为了便于学生的学习,每个单元部分都配有紧扣实验内容的思考题目,有利于学生及时了解自己的预习情况和进一步熟悉实验操作等。

本书由华东理工大学任玉杰教授担任主编并负责统稿,陈君琴工程师参加编写了实验 15~实验 17 三个实验。感谢吴海霞副教授对本书编写给予的支持。感谢荣国斌教授精心地审阅了全部书稿,并提出了宝贵的建议和很好的改进意见,在此致以衷心的感谢和诚挚的谢意。感谢华东理工大学网络教育学院对本书编写的支持。

我们在编写过程中参考了很多文献、书籍以及其他形式的一些教学资源,如果在本书的参考文献罗列中有所疏漏,我们对此表示歉意并致以真诚的感谢,敬请有关作者谅解并请及时与我们联系,以便有机会再版时更改。

限于编者的水平和疏漏,书中可能会存在不当与不妥之处,敬请各位同仁和使用本书的读者不吝赐教和批评(cbsch@ecust.edu.cn)。

编 者

2009 年 10 月

目 录

第1章 有机化学实验基本知识	(1)
1.1 有机化学实验的教学目的和任务	(1)
1.2 有机化学实验室的一般规则	(1)
1.3 有机化学实验室的安全预防及处理	(1)
1.4 有机化学实验须知	(3)
1.5 有机化学实验报告书写要求和范例	(3)
1.6 有机化学实验室常用玻璃仪器介绍	(6)
1.7 有机化学实验的加热和冷却操作	(8)
1.8 干燥和干燥剂的使用	(10)
第2章 有机化学实验基本操作	(11)
2.1 仪器的装配、拆卸与选择方法	(11)
2.2 玻璃工操作与塞子钻孔	(11)
2.3 普通蒸馏与分馏	(14)
2.4 水蒸气蒸馏	(16)
2.5 减压蒸馏	(18)
2.6 熔点测定(齐氏管法)	(20)
2.7 重结晶及过滤操作	(21)
2.8 萃取与洗涤	(23)
2.9 薄层色谱	(24)
2.10 液态有机化合物折光率的测定	(25)
第3章 有机化学实验部分	(27)
实验1 乙醇-水溶液的分馏	(27)
实验2 工业乙醇的蒸馏和无水乙醇的制备	(30)
实验3 粗苯甲酸乙酯的水蒸气蒸馏	(32)
实验4 粗乙酰苯胺的重结晶	(35)
实验5 未知化合物熔点的测定	(38)
实验6 苯甲酸乙酯的减压蒸馏	(41)
实验7 环己烯的绿色合成	(44)
实验8 半微量法合成乙酰苯胺	(47)
实验9 正溴丁烷的制备	(50)
实验10 乙酸正丁酯的合成	(54)
实验11 肉桂酸的制备	(57)
实验12 苯丁醚的制备	(60)
实验13 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的制备	(63)
实验14 苯甲酸的制备	(66)

实验 15	甲基橙的制备	(69)
实验 16	环己酮的制备	(72)
实验 17	茶叶中咖啡因的提取	(75)
第 4 章	有机化学实验常用附录	(79)
附录一	常用有机溶剂的纯化方法	(79)
附录二	常见有机名词缩写	(85)
附录三	常用有机溶剂的物理常数	(88)
附录四	有毒化学药品知识介绍	(90)
附录五	常用酸、碱试剂的密度与浓度	(92)
参考文献		(93)

1

有机化学实验基本知识

1.1 有机化学实验的教学目的和任务

- (1) 使学生掌握有机化学实验的基本操作技术, 培养学生在实验室中制备、分离和鉴定有机化合物的能力。
- (2) 使学生了解和掌握有机实验室常用仪器的使用方法。
- (3) 培养学生初步查阅文献、规范完成实验报告的能力。
- (4) 培养学生实事求是、严谨的科学态度和良好的实验工作习惯。

1.2 有机化学实验室的一般规则

为确保有机化学实验安全、有序、正常地进行, 为了培养学生良好的实验工作习惯和严谨的科学态度, 学生进入有机化学实验室必须遵守以下规则。

- (1) 学生进入实验室首先要了解实验室内水、电、煤气开关位置以及灭火器材放置的地点。
- (2) 教师要首先向学生介绍有机实验室常见事故的应急方法和处理解决办法, 要求学生掌握灭火器材的使用方法。
- (2) 在实验前学生必须认真预习实验内容, 写好预习报告。
- (3) 在实验过程中, 学生要仔细操作, 用心观察, 认真记录, 做到实验台面整洁、操作有条不紊。
- (4) 在实验操作时, 要严格执行实验教材或实验教师规定的药品规格和用量, 不得擅自更改, 如若更改, 需经实验指导教师同意。
- (5) 实验室内不准吸烟、不得大声喧哗, 不得擅自离开实验室。
- (6) 实验室的公用仪器、药品、试剂用完后要放回原处, 不得擅自带出实验室。仪器损坏要及时办理登记、补领手续。
- (7) 废液、废渣不得乱丢、乱倒, 要倒入指定的废液缸、回收容器或废物箱内。
- (8) 实验完毕, 将个人实验台面打扫干净, 仪器洗净放好, 经指导教师检查、签字后方可离开实验室。
- (9) 值日生做好卫生工作, 检查实验室安全, 关好水、电、煤气及门、窗, 经指导教师和实验室值班教师检查后方可离开。

1.3 有机化学实验室的安全预防及处理

有机化学实验室常用的有机溶剂多数是易燃的, 很多试剂还有毒性或爆炸性。因此, 防火、防爆、防中毒是成为有机化学实验室中的重要问题。

1. 火灾的预防和处理

实验室的火灾预防非常重要,应从以下方面预防火灾发生。

(1) 实验装置安装一定要正确,实验操作必须规范。

(2) 不能用敞口容器加热和放置易燃、易挥发的化学试剂和药品,且不能用明火直接加热,加热时必须采用带有回流冷凝管的装置。

(3) 实验室内不得大量存放易燃物。

(4) 要经常检查煤气开关、煤气橡皮管及煤气灯是否完好。

一旦发生火灾,要沉着、冷静。应采取正确措施。首先要关闭煤气,切断电源,然后迅速移开周围易燃或易爆物质,根据易燃物的性质和火势采取适当的措施进行扑救。有机物着火通常不用水进行扑救,小火可用石棉布盖熄,火势较大时,使用黄沙、灭火器扑灭,火势控制有困难,一定要立即求救火警(119)。

2. 爆炸事故的预防

实验室中一旦发生爆炸事故,后果往往是很严重的。为了防止爆炸事故的发生,一定要注意以下方面的问题。

(1) 仪器安装要正确并严格按操作规程进行操作,常压或加热系统一定要与大气相通,不能在密闭体系中进行。

(2) 在进行减压操作时,系统中严禁使用锥形瓶、平底烧瓶等不耐压的玻璃仪器。

(3) 无论是常压还是减压蒸馏,均不能将液体蒸干,以免局部过热或产生过氧化物而发生爆炸。

(4) 反应过于猛烈时,应控制加料速度和反应温度,必要时采取冷却措施,使反应缓慢进行。

(5) 在蒸馏乙醚和四氢呋喃等醚类化合物之前,首先要检查是否有过氧化物存在,如有过氧化物,必须先要除去再进行蒸馏,蒸馏时一定不要蒸干。严禁明火加热!

3. 分解爆炸性物质使用的安全预防

分解爆炸性物质常因烟火、撞击或摩擦等作用而引起爆炸。因此,必须充分了解其危险程度。分解爆炸性物质危险程度的符号表示所代表的含义:A=灵敏度大、威力大;B=灵敏度大、威力中等;C=灵敏度大、威力小;A'=灵敏度中等、威力大;B'=灵敏度中等、威力中等;C'=灵敏度中等、威力小。使用时注意以下事项。

(1) 由于这些物质能作为各类反应的副产物生成,所以实验时,往往可能会发生意外的爆炸事故。

(2) 此类物质接触酸、碱、金属及还原性等物质时,往往会发生爆炸。因此,不可随意将其混合。

(3) 防护方法:根据需要准备好或戴上防护面具、耐热防护衣或防毒面具。

(4) 灭火方法:可根据由此类物质爆炸而引起延续燃烧的可燃物的性质,采取相应的灭火措施。

4. 中毒事故的预防和处理

(1) 称量药品(尤其是有毒物质)时要使用工具,不得用手直接接触,更不允许在实验室里吃东西。

(2) 使用和处理有毒物质时,应在通风橱内进行或加气体吸收装置,实验室要保持空气流通。

(3) 剧毒药品应该由专人负责保管,不得随意乱放。使用时必须严格按照操作规程进行。

(4) 一旦发生中毒现象,应立即让中毒者到空气流通、通风好的地方,并立即采取解毒措施,轻者先自救,重者立即送往医院救治。

5. 化学灼伤的处理

强酸、强碱和溴等化学药品触及皮肤均会引起化学灼伤。使用时要特别小心,一旦被灼伤,应马上用自来水冲洗,然后根据情况进行处理,具体处理方法如下:

酸灼伤 皮肤灼伤可用 5%NaHCO₃ 溶液洗涤,眼睛灼伤可用 1%NaHCO₃ 溶液洗涤;

碱灼伤 皮肤灼伤可用 1%~2%醋酸溶液洗涤,眼睛灼伤可用 1%硼酸溶液洗涤;

溴灼伤 应立即用酒精洗涤,然后涂上甘油或烫伤膏;

灼伤 严重的经急救后应立即送往医院治疗。

6. 割伤和烫伤的处理

在玻璃工操作或使用玻璃仪器时,常因操作不当发生割伤或烫伤。因此,完成该操作时一定要规范,按照正确的方法使用玻璃仪器。一旦发生割伤或烫伤,请按下面方法处理。

割伤 取出玻璃碎片,用蒸馏水洗净伤口,小伤口用创可贴,伤口较大时,应在伤口上用纱布扎紧或按住动脉防止大量出血,并立即送往医院。

烫伤 切勿用手触摸刚加热过的玻璃管(棒)及玻璃仪器。烫伤后,轻者涂烫伤膏,重者涂烫伤膏后立即送往医院。

7. 实验室用电注意事项

在实验室使用电器前,应首先检查线路连接是否正确,要保持电器内外干燥,不能用湿手或手握湿物接触电源插头,装置和设备的金属外壳应连接地线。

1.4 有机化学实验须知

1. 学生要提前进入实验室,实验时必须穿实验服。
2. 实验前必须写好预习报告,预习报告不合格不允许做实验。
3. 实验时必须听从实验教师的指导。
4. 学生在未经实验指导教师同意的情况下,不得擅自决定重做实验或离开实验室。

1.5 有机化学实验报告书写要求和范例

1.5.1 有机化学实验报告书写要求

一份完整的有机化学实验报告,通常包括以下内容。

1. 实验目的

实验目的一般包括以下三个方面:①表达本实验的基本原理;②说明需要掌握哪些基本操作;③明确进一步熟悉和巩固已学过的某些基本操作。

2. 实验原理

用文字简单明了的叙述实验原理,对化合物的制备要写出主、副反应的反应式。

3. 列出原料及主、副产物的物理常数

物理常数包括:化合物的性状、相对分子质量、熔点、沸点、相对密度、折光率、溶解度等。

查物理常数的目的不仅是学会物理常数手册的查阅方法,更重要的是因为知道物理常数

在某种程度上可以指导实验操作。例如：根据物质相对密度的大小，可以知道在洗涤操作中哪个组分在上层，哪个组分在下层；根据溶解度的高低，可以帮助操作者正确选择溶剂。

4. 实验装置图

通过画实验装置图，进一步了解本实验所需仪器的名称、各部件之间的连接次序，画出的实验装置图要规范，要比例适当。

5. 实验操作流程

实验操作示意流程是实验操作的指南。通常用框图形式来表示，其基本要求是：简单明了、操作次序准确、突出操作要点。

6. 实验记录

边实验边记录是科研工作者的基本素质之一。实验时认真操作，仔细观察，积极思考，学生在实验课中就应养成这一良好的习惯，切忌实验结束后凭记忆或纸片上的零星记载来补做实验记录。实验记录中应包括以下内容。

(1) 每一步操作所观察到的现象，如：是否放热、是否有颜色变化、有无气体产生、分层与否、温度、时间等。

(2) 实验中测得的各种数据，如：沸程、熔程、密度、折光率、称量数据(质量或体积)等。

(3) 产品的色泽、晶形等。

(4) 实验操作中的失误，如：抽滤中的失误、粗产品或产品的意外损失等。

实验记录要实事求是，文字简明扼要。实验结束后交实验指导教师审阅签字。

7. 实验结果与讨论。

实验结果包括产物的物理状态、产量、产率。

在实验前，应根据主反应的反应方程式计算出理论产量。计算方法是以前相对用量最少的原料为基准，按其全部转化为产物来计算。产率的计算方法如下。

$$\text{产率} = (\text{实际产量} / \text{理论产量}) \times 100\%$$

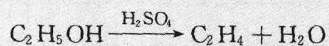
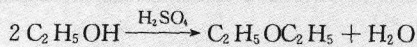
在有机化学实验中，产率的高低和质量的好坏也是评价一个实验的方法和考核实验者实验技能的重要指标之一。

实验结果讨论主要是针对产品的产量、质量进行讨论，找出实验成功或失败的原因。

1.5.2 有机化学实验报告范例

有机化学实验报告				
姓名 <u> ××× </u>	学号 <u> ××× </u>	班级 <u> ××× </u>	指导老师 <u> </u>	成绩 <u> </u>
溴乙烷的制备				
一、实验目的				
1. 学习从醇制备溴代烷的原理和方法。				
2. 掌握蒸馏装置和分液漏斗的使用方法。				
二、实验原理				
主反应：				
$\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HBr}$				
$\text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$				

副反应:



反应是典型的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核取代反应机理。反应是可逆的,为了使反应平衡向右进行,生成较高产率的溴乙烷,通常可采用如下几种方法来提高产率:

- (1) 增加醇或氢溴酸的浓度;
- (2) 不断蒸出反应生成的溴乙烷或水;
- (3) 反应中,硫酸要大大过量。一部分用于制备氢溴酸,另一部分是在反应中吸收生成的水,以使氢溴酸保持不变的浓度。

三、主要试剂及产物的物理常数

名称	相对分子质量	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	溶解度/[$\text{g} \cdot (100 \text{g 溶剂})^{-1}$]
乙醇	46	0.79	-117.3	78.4	水中, ∞
溴乙烷	109	1.46	-118.6	38.4	水中,1.06(0°C);醇中, ∞
乙醚	74	0.71	-116	34.6	水中,7.5(20°C);醇中, ∞
乙烯	28		-169	-103.7	

四、主要试剂及用量

名称	规格	用量				备注
		g	mL	mol		
				实验	理论	
95%乙醇	化学纯	8	10	0.165	0.126	
NaBr	化学纯	13		0.126		
98%浓硫酸	化学纯		18	0.32	0.126	

五、实验装置图

(略)

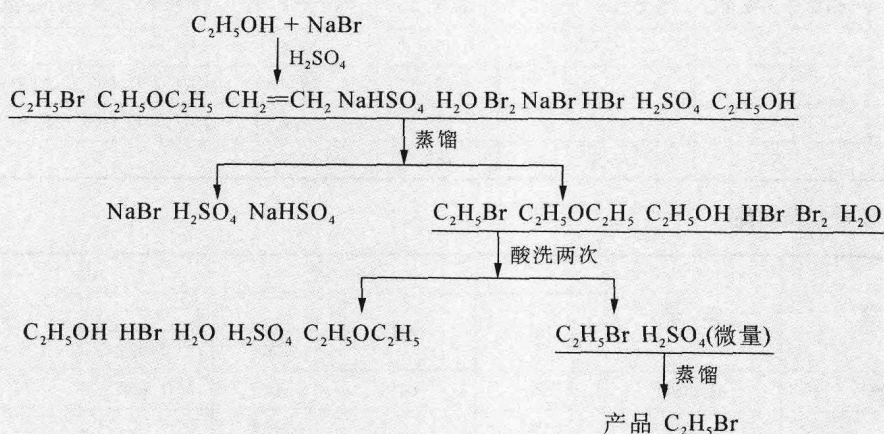
六、实验记录

记录时间	步骤	现象	备注
	安装反应装置,在烧瓶中加入 13 g 溴化钠,然后加入 9 mL 水,振荡使其溶解	固体成碎粒状,未全溶	
	加入 10 mL 95%乙醇,混合均匀振荡下逐渐滴加 19 mL 浓硫酸,同时用水浴冷却	放热	
	加沸石,开始加热	出现大量细泡沫,冷凝管中有馏出液,乳白色油状物沉在水底,固体消失	
	停止加热	馏出液中已无油滴 瓶中残留物冷却成无色晶体	用试管盛少量水试验是 NaHSO_4
	用分液漏斗分出油层	油层:8 mL,浑浊	
	油层用冰水冷却,滴加 5 mL 浓硫酸,振荡后静置	分层:油层(上)变透明	

续表

记录时间	步骤	现象	备注
	分去下层硫酸		
	安装蒸馏装置 水浴加热, 蒸馏油层	收集馏分: 38~39.5°C	
	观察产品外观	无色透明液体	
	称重	接收瓶: 53.0 g 接收瓶+溴乙烷: 63.0 g 溴乙烷: 10.0 g	

七、实验操作流程



八、实验结果

产物: 溴乙烷, 无色透明液体, 沸程 38~39.5°C, 产量 10.0 g

理论产量 = $109 \times 0.126 = 13.73 \text{ g}$

产率 = $10/13.73 \times 100\% = 73\%$

九、问题与讨论

本次实验所得产品产量和质量基本合格。加浓硫酸洗涤时发热, 表明粗产物中含乙醚、乙醇或水分过多。这可能是反应时加热过猛, 使副产物增加所致。另外, 也可能由于从水中分出粗油层时, 将水带了一些进来。溴乙烷沸点很低, 硫酸洗涤时发热使一部分产物挥发损失。

1.6 有机化学实验室常用玻璃仪器介绍

1. 有机化学实验室玻璃仪器介绍

有机化学实验室玻璃仪器可分为普通玻璃仪器和标准口玻璃仪器。

标准口玻璃仪器是指具有标准化磨口或磨塞的玻璃仪器。由于仪器口塞尺寸的标准化、系统化、磨砂密合, 凡属于同类规格的接口, 均可任意连接, 各部件能组装成各种配套仪器。与不同类型规格的部件无法直接组装时, 可使用转换接头连接。使用标准口玻璃仪器, 既可免去配塞子, 又能避免反应物或产物被塞子玷污的可能, 磨口磨砂性能良好, 密合性可达较高真空度, 对蒸馏特别是减压蒸馏有利, 对于毒物或挥发性液体的实验较为安全。

标准口玻璃仪器, 均按国际通用的技术标准制造, 当某个部件损坏时, 可以选购。标准

口仪器的每个部件在其口塞的上或下显著部位均具有烤印的白色标志,标明规格。常用的有 12, 14, 16, 19, 24, 29, 34, 40 等。有的标准口玻璃仪器有两个数字,如 10/30, 10 代表磨口大端的直径为 10 mm, 30 代表磨口的高度为 30 mm。使用标准口玻璃仪器应注意以下几点:

(1) 磨口塞应经常保持清洁,使用前宜用软布揩拭干净,但不能附着棉絮。

(2) 使用前在磨砂口塞表面涂以少量凡士林或真空油脂,以增强磨砂口的密合性,避免磨面的相互磨损,同时也便于接口的装拆。

(3) 装配时,把磨口和磨塞轻轻地对旋连接,不宜用力过猛。但不能装得太紧,只要达到润滑密闭要求即可。

(4) 用后应立即拆卸洗净。否则,对接处常会粘牢,以致拆卸困难。

(5) 装拆时应注意相对的角度,不能在角度偏差时进行硬性装拆,否则极易造成破损。磨口套管和磨塞应该是由同种玻璃制成的。

2. 有机化学实验室常见玻璃仪器

玻璃仪器品种繁多,根据国际标准分为 8 类:

① 输送和截流装置,如玻璃接头、接口、阀门、塞、管和棒等。

② 容器,如皿、瓶、烧杯、烧瓶、槽、试管等。

③ 基本操作仪器和装置。基本操作包括吸收、干燥、蒸馏、冷凝、分馏、蒸发、萃取、提纯、过滤、分液、搅拌、破碎、离心、气体发生、色谱、燃烧、燃烧分析等。

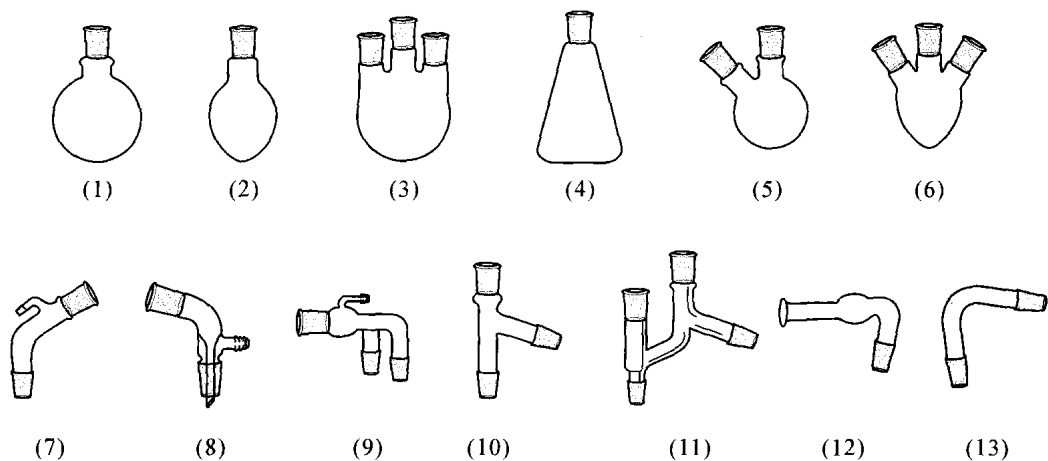
④ 测量器具,如流量、密度、压力、温度、表面张力等测量仪表以及量器、滴管、吸液管、注射器等。

⑤ 物理测量仪器,如测试颜色、光、密度、电参数、相变、放射性、相对分子质量、黏度、颗粒度等的仪器。

⑥ 化学元素和化合物测定仪器,如砷、二氧化碳、元素分析、官能原子团分析、金属元素、硫、卤素和水等测定仪器。

⑦ 材料试验仪器,如气氛、爆炸物、气体、金属及矿物、矿物油、建筑材料、水质等测量仪器。

⑧ 食品、医药、生物分析仪器,如食品分析、血液分析、微生物培养、显微镜附件、血清和疫苗试验、尿化验等分析仪器。



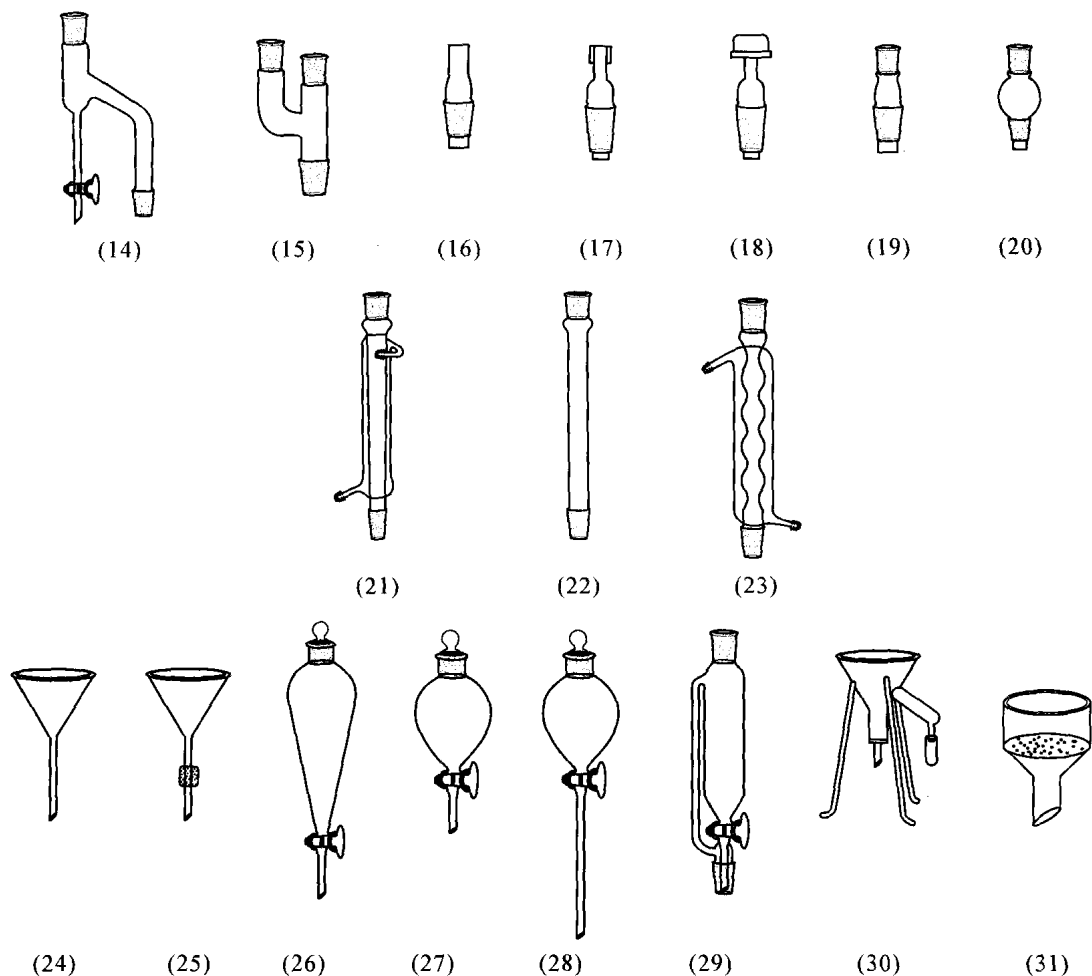


图 1-1 常见仪器示意图

(1)圆底烧瓶;(2)梨形烧瓶;(3)三口圆底烧瓶;(4)锥形烧瓶;(5)二口烧瓶;(6)梨形三口烧瓶;(7)接引管;(8)真空接引管;(9)双头接引管;(10)蒸馏头;(11)克氏蒸馏头;(12)弯形干燥管;(13)75°弯管;(14)分水器;(15)二口连接管;(16)搅拌套管;(17)、(18)螺口接头;(19)大小接头;(20)小大接头;(21)直形冷凝管;(22)空气冷凝管;(23)球形冷凝管;(24)长颈漏斗;(25)带磨口漏斗;(26)梨形分液漏斗;(27)圆形分液漏斗;(28)滴液漏斗;(29)恒压滴液漏斗;(30)保温漏斗;(31)布氏漏斗

1.7 有机化学实验的加热和冷却操作

1. 加热

目前有机化学实验室常用的热源有煤气灯、电热套和加热炉等,一般要避免直接加热玻璃仪器,以免温度剧烈变化或加热不均匀造成玻璃仪器破损。同时,局部过热,还容易导致反应物部分分解或炭化。根据反应的温度要求,通常采用以下几种加热方式。

(1)油浴加热 实验室中常用的油浴有植物油、液体石蜡和硅油。植物油的加热温度一般为 200~220℃,为防止植物油在高温下分解,常可加入 1%对苯二酚等氧化剂,以增加其热稳定性。液体石蜡的加热温度一般为 220℃。硅油可以加热到 250℃,比较稳定,透明度高,但价格较贵。真空泵油也可加热到 250℃以上,也比较稳定,价格较高。油浴加热时,要注意安全,防止着火。

(2) 水浴加热 加热温度在 80°C 以下,最好使用水浴加热。如果需要加热到接近 100°C ,可用沸水浴或蒸汽浴加热。

(3) 空气浴加热 把容器放在石棉网上,留有 $0.5\sim 1\text{ cm}$ 间隙,使之形成空气浴,注意容器不能紧贴石棉网。电热套也是一种较好的空气浴,在蒸馏时随着蒸馏容器内蒸馏物质的不断减少,注意调节电热套的温度,避免局部炭化问题。

(4) 砂浴 砂浴可加热到 350°C 。由于砂浴温度不宜控制,故在实验室中使用较少。常用的一些液体热浴介质的温度范围见表 1-1。

表 1-1 热浴用的液体介质及温度范围

热浴名称	介 质	温度范围/ $^{\circ}\text{C}$
水浴	水	$0\sim 80$
油浴	植物油	$100\sim 220$
	石蜡油	$60\sim 200$
	甘油	$0\sim 260$
	硅油	$0\sim 250$
酸浴	浓硫酸	$20\sim 250$
	80%磷酸	$20\sim 250$
	40%硫酸钾硫酸溶液	$100\sim 365$

2. 冷却

在有机反应中有时会产生大量的热,促使反应温度迅速升高,如果控制不当,可能引起副反应或使反应物挥发,甚至会发生冲料或爆炸等事故。因此,要把反应温度控制在一定范围内,就要进行适当的冷却。有时为了降低溶质在溶剂中的溶解度或加速结晶析出,也要采用冷却的方法。实验室中的低温操作有如下几种方法。

(1) 用冰盐冷却剂产生低温

配比方法及效果如下:碎冰, $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$; 3 份冰+1 份食盐, $-18\sim -15^{\circ}\text{C}$; 3 份冰+3 份结晶氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), -40°C ; 4 份冰+5 份结晶氯化钙, $-50\sim -40^{\circ}\text{C}$ 。

无论用哪一种冷冻混合物,先决条件是须将冰和盐很好地粉碎,而且要混合均匀。用两种冷冻混合物时,须先将 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在冰箱中冷却,才能达到上述温度。

(2) 用升华过程来产生低温

配比方法及效果如下:固态二氧化碳(干冰), -78.9°C ; 固态二氧化碳+乙醇, -72°C ; 固态二氧化碳+乙醚、氯仿或丙酮, $-78\sim -77^{\circ}\text{C}$ 。

由于固态二氧化碳的导热能力很差,应将它混合在一种适当的液体中使用,如丙酮、酒精等。三氯乙烯特别合适,因为固体二氧化碳能漂浮在三氯乙烯上面,因此混合物就不会发泡沫而溢出。但用丙酮做溶剂和干冰混合,干冰溶解快,是比较常用的一种冷却方法。

(3) 利用蒸发过程产生低温

在实际应用中一般使用液氮,因为它有一定的优点,它是一种无色、无臭、无味的液体,微溶于水,对热电传导不良,稍轻于水,不产生有毒或刺激性气体。同时不燃烧亦不自炸,与钠、钙或镁结合,形成氮化物(Nitrides),低温可达 -196°C 。此外,采用液氮还因为:①在大气压下 N_2 沸点较低(-196°C),如果配合适当的调节控制系统可获得在 $-37\sim -196^{\circ}\text{C}$ 的任意一个温度;②生产成本低,来源容易;③安全可靠。

1.8 干燥和干燥剂的使用

1. 干燥剂的选择

干燥剂应与被干燥的液体有机化合物不发生化学反应,包括溶解、络合、缔合和催化等作用,例如酸性化合物不能用碱性干燥剂等等。表 1-2 列举了实验室常用干燥剂及其性能。

表 1-2 常用干燥剂及其性能

干燥剂	吸水作用	干燥效能	干燥速度	不适用范围
氯化钙	$\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 1, 2, 4, 6$	中等	较快,但吸水后易在其表面覆盖液体,应放置较长时间	不能用于干燥醇、氨、胺、酚、氨基酸、酰胺、酮及某些醛和酯等
硫酸镁	$\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 1, 2, 4, 5, 6, 7$	较弱	较快	
硫酸钠	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	弱	缓慢	
硫酸钙	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	强	快	
氢氧化钠(钾)	溶于水	中等	快	不能用于干燥醇、酯、醛、酮、酸、酚等
碳酸钾	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	较弱	慢	不适于酸、酚及其他酸性化合物

2. 干燥剂的用量

根据水在液体中溶解度和干燥剂的吸水量,可算出干燥剂的最低用量。但是,干燥剂的实际用量远超过计算的最低用量。实际操作中,可以根据以下观察判断。

(1) 首先观察被干燥液体:是否呈清澈透明状,如果呈清澈透明状表示干燥剂用量合适。

(2) 观察干燥剂的状态:加入干燥剂后,因其吸水变黏,粘在器壁上,表明干燥剂用量不够,应适量补加干燥剂,直到新加的干燥剂不结块,不粘壁,摇动时干燥剂旋转并悬浮(尤其 MgSO_4 等小晶粒干燥剂),表明所加干燥剂用量合适。

由于干燥剂还能吸附一部分有机液体,影响产品收率,故干燥剂用量应适中。应加入少量干燥剂后静置一段时间,观察用量不足时再补加。由于含水量不等、干燥剂质量的差异、干燥剂的颗粒大小和干燥时的温度不同等因素,较难规定具体数量,一般每 10 mL 样品约需加入 0.5~1 g 干燥剂。

3. 固体有机化合物的干燥

干燥固体有机化合物,主要是为除去残留在固体中的少量低沸点溶剂,如水、乙醚、乙醇、丙酮、苯等。由于固体有机物的挥发性比溶剂小,所以采取蒸发和吸附的方法来达到干燥的目的,常用的固体干燥方法如下:①晾干。②烘干 (a)用恒温烘箱烘干或用恒温真空干燥箱烘干;(b)用红外灯烘干。③冻干。④若遇难抽干溶剂时,把固体从布氏漏斗中转移到滤纸上,上下均放 2~3 层滤纸,挤压,使溶剂被滤纸吸干。⑤干燥器干燥 (a)普通干燥器;(b)真空干燥器;(c)真空恒温干燥器。

2

有机化学实验基本操作

2.1 仪器的装配、拆卸与选择方法

在有机实验室,能够正确的安装仪器是非常重要的。仪器的安装遵循以下原则:应选好主要仪器的位置,按照先下后上、先左后右的顺序,逐个将仪器边固定边组装。实验结束,仪器拆卸的顺序则与组装相反。拆卸前,应先停止加热,移走热源,待稍微冷却后,先取下产物,然后再逐个拆掉,与仪器的安装顺序正好相反。

有机化学实验的各种反应装置都是由一件件玻璃仪器组装而成的,实验中应根据要求选择合适的仪器。一般选择仪器的原则如下。

(1) 烧瓶的选择:根据液体的体积而定,一般液体的体积应占容器体积的 $1/3 \sim 1/2$,进行水蒸气蒸馏或减压蒸馏时,液体体积不应超过烧瓶容积的 $1/3$ 。

(2) 冷凝管的选择:一般情况下回流用球形冷凝管,蒸馏用直形冷凝管。但是当蒸馏温度超过 140°C 时用空气冷凝管,以防温差较大时,由于仪器受热不均匀而造成冷凝管断裂。

(3) 温度计的选择:一般选用的温度计要高于被测温度 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 。

思考题

1. 如果被蒸馏液体混合物的体积是 30 mL,请思考选择下面哪个圆底烧瓶比较合适?

(1) 50 mL (2) 100 mL (3) 150 mL (4) 200 mL

2. 如果被蒸馏的液体的沸程是 $145 \sim 146^\circ\text{C}$,请问应选用哪种冷凝管?

(1) 直型冷凝管 (2) 空气冷凝管 (3) 球形冷凝管

2.2 玻璃工操作与塞子钻孔

在有机实验室中经常需要自制滴管、搅拌棒和弯管等,要进行玻璃管的截断、拉细、弯曲和熔光操作。所以,学会玻璃管的简单加工和塞子打孔等基本操作是非常必要的。

1. 玻璃管的简单加工

(1) 截断

将玻璃管平放在实验台上,左手按住玻璃管要截断处的左侧,右手用锉刀的棱在要截断的位置锉出一道凹痕。锉刀应该向一个方向锉,不要来回拉,锉痕应与玻璃管垂直,这样才能保证断后的玻璃管截面是平整的。然后,手持玻璃管凹痕向外用拇指在凹痕后面轻轻加压,同时食指向外拉,使玻璃管断开,见图 2-1。

(2) 熔光

玻璃管和玻璃棒的断面很锋利,不但容易把手划破也难于插入塞子的圆孔内。所以,必须把玻璃管和玻璃棒的断面进行熔光。操作时,把截面斜插入煤气灯的氧化焰中,缓慢转动玻璃