

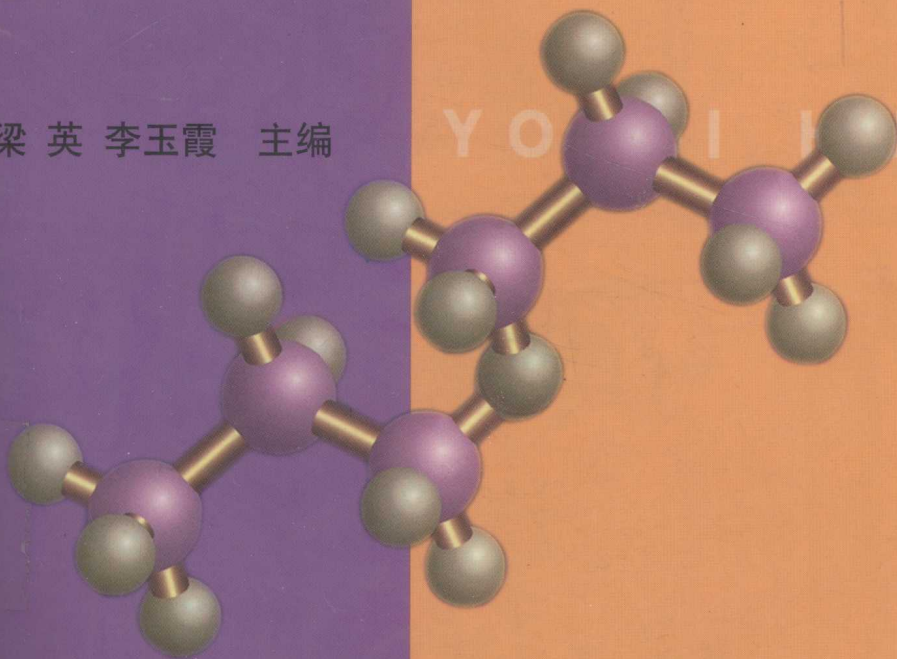
高等农林院校教材

GAODENG NONGLING YUANXIAO JIAOCAI

有机化学实验与习题

YOUJI HUAXUE SHIYAN YU XITI

徐清海 梁 英 李玉霞 主编



中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学实验与习题/徐清海等主编. —北京: 中国农业出版社, 2001. 3

高等农林院校教材

ISBN 7-109-06784-X

I. 有... II. 徐... III. ①有机化学-化学实验-高等学校-教学参考资料②有机化学-高等学校-习题 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 07105 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

出版人: 沈镇昭

责任编辑: 舒 薇

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2001 年 3 月第 1 版 2001 年 3 月北京第 1 次印刷

开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 19.25

字数: 439 千字 印数: 1~6 000 册

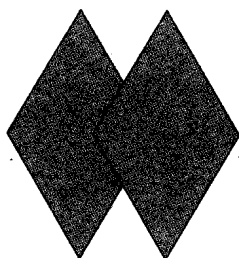
定价: 24.90 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

主 编 徐清海 梁 英 李玉霞

副主编 付田霞 孙太凡 王丽凤

主 审 刘秀杰



前言

步入 21 世纪, 中国高等农业教育正面临着前所未有的变革。教育改革基础工程之一, 是编写出能适应这场变革的教材。根据全国高等农业院校有机化学教学大纲的要求, 我们总结了近年来在教材建设方面的经验, 编写了这本教材, 以满足基础有机化学课程的需要。希望同学们在目前的课时内, 能够借助本教材, 掌握必备的理论基础和实验技能, 使自身综合素质得到提高。

全书包括有机化学实验及习题两部分内容。

有机化学实验根据农学各专业的特点, 结合课时及各校教学实际, 除选编了一些典型的实验外, 还选入了近年来各校教学改革中的新增实验, 注意了有机化合物制备实验、有机化合物性质实验、天然有机化合物的提取实验各自所占的比例。为使学生在学习与生命科学有关的专业课前奠定牢固的实验基础, 重点介绍了基础操作的原理、装置操作及注意事项, 部分操作还附有相关的实验内容, 以供同学们在今后的学习与工作中查阅和参考。

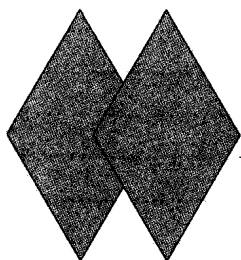
有机化学习题是在多年的使用、考试基础上, 征询了几所院校的主讲教师的意见, 收集了历届学生的反映情况下选编的。内容涵盖了有机化学教材所涉及的各知识点。为了便于同学们自学, 每章均对解题所需的理论要点做了归纳和概括, 并详解了具有代表性的习题, 同时也考虑了报考硕士研究生的同学们复习、考试的需要。

参加本书编写工作的有沈阳农业大学徐清海、付田霞, 黑龙江八一农垦大学梁英、孙太凡, 北华大学李玉霞, 中国人民解放军长春军需大学王丽凤。全书由徐清海统稿, 沈阳药科大学刘秀杰副教授审定。

本书在编写过程中, 沈阳农业大学杨东初、关万鹏教授、李秉超副教授、东北林业大学赵殊副教授、中国人民解放军长春军需大学蔡辉副教授提出了宝贵意见, 在此谨向他们致以衷心感谢。

由于编者水平有限及时间仓促, 书中难免有不足及错误, 敬请读者斧正。

编 者 2000 年 11 月于沈阳



前 言

第一部分 有机化学实验	1
第一章 有机化学实验的一般知识	3
一、有机化学实验的教学目的	3
二、实验须知	3
三、有机化学实验室的安全知识	4
四、常规玻璃仪器	6
五、仪器的清洗、干燥和塞子的配置	10
六、有机化学实验常用装置	11
七、实验预习、记录和实验报告	15
第二章 基本操作	16
一、简单玻璃工	16
实验一 简单玻璃工操作	19
二、加热与冷却	19
三、干燥和干燥剂的使用	21
四、熔点的测定及温度计的校正	24
实验二 熔点的测定	28
五、蒸馏及沸点测定	29
六、液体化合物折光率的测定	31
七、分馏	33
实验三 四氯化碳—甲苯混合物的简单分馏	37
八、减压蒸馏	38
九、水蒸气蒸馏	41
十、重结晶及过滤	44

实验四 粗乙酰苯胺的纯化	48
十一、升华	49
十二、萃取	51
十三、纸色谱	55
实验五 氨基酸的纸上层析	56
十四、柱色谱	57
实验六 柱色谱法分离孔雀绿和亚甲基蓝	59
十五、薄层色谱	59
十六、离子交换色谱	61
第三章 有机化合物的制备	63
实验七 无水乙醇的制备	63
实验八 丙酮的制备	64
实验九 乙酸乙酯的制备	65
实验十 乙酸丁酯的制备	66
实验十一 乙酸异戊酯的制备	67
实验十二 己二酸的制备	68
实验十三 苯甲酸的制备	69
实验十四 苯胺的制备	70
实验十五 乙酰苯胺的制备	71
实验十六 邻硝基苯酚和对硝基苯酚的制备与分离	73
实验十七 乙酰乙酸乙酯的制备	74
实验十八 正溴丁烷的制备	75
第四章 有机化合物的性质	77
实验十九 元素定性分析	77
实验二十 烃及卤代烃的性质	80
实验二十一 醇、酚、醚的性质	82
实验二十二 醛、酮的性质	85
实验二十三 羧酸、取代酸及羧酸衍生物的性质	88
实验二十四 胺的性质	90
实验二十五 碳水化合物性质	93
实验二十六 氨基酸和蛋白质的性质	95
实验二十七 糖的旋光度测定	97
实验二十八 立体模型组合	99
第五章 天然有机化合物的提取	102
实验二十九 烟叶中烟碱的提取	102

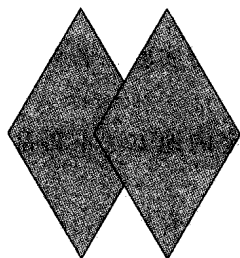
实验三十 茶叶中咖啡因的提取	104
实验三十一 胆汁中胆红素的提取	106
实验三十二 菠菜叶中植物色素的提取和分离	108
实验三十三 从奶粉中分离酪蛋白、乳糖和脂肪	108
实验三十四 黑胡椒中胡椒碱的提取	111
 第二部分 有机化学习题	 113
 第六章 饱和脂肪烃	 115
一、内容提要	115
二、例题	117
三、习题	119
 第七章 不饱和脂肪烃	 123
一、内容提要	123
二、例题	126
三、习题	130
 第八章 环烃	 135
一、内容提要	135
二、例题	137
三、习题	144
 第九章 旋光异构	 150
一、内容提要	150
二、例题	152
三、习题	155
 第十章 卤代烃	 159
一、内容提要	159
二、例题	161
三、习题	166
 第十一章 醇、酚、醚	 172
一、内容提要	172
二、例题	175
三、习题	180

第十二章 醛、酮、醌	188
一、内容提要	188
二、例题	190
三、习题	203
第十三章 羧酸及其衍生物	206
一、内容提要	206
二、例题	208
三、习题	214
第十四章 取代酸	219
一、内容提要	219
二、例题	220
三、习题	223
第十五章 胺	226
一、内容提要	226
二、例题	228
三、习题	236
第十六章 含硫和含磷有机化合物	239
一、内容提要	239
二、例题	241
三、习题	244
第十七章 天然有机化合物	246
一、内容提要	246
二、例题	252
三、习题	260
第十八章 波谱和质谱在有机化学中的应用	263
一、内容提要	263
二、例题	265
三、习题	270
附录	284
附录 1 常用元素的原子量	284

附录 2	常用有机溶剂的物理常数	285
附录 3	常用酸碱溶液的密度和浓度	286
附录 4	水的饱和蒸气压	289
附录 5	常用化合物在水中最大溶解度	290
附录 6	常用干燥剂的应用	291
附录 7	特殊试剂的配制	291
附录 8	常用有机试剂的纯化	294

第一部分

有机化学实验



第一章 有机化学实验的一般知识

一、有机化学实验的教学目的

有机化学是一门以实验为基础的科学，而有机化学实验是有机化学的重要组成部分。尽管由于现代科学技术的迅猛发展，使有机化学从经验科学走向理论科学，但它仍然是以实验为基础的科学，特别是新的实验手段的普遍应用，使有机化学面貌一新。

在高等农业院校，掌握有机化学的基本知识、基础理论及实验技术，对于学好专业课，并为这些课程打好基础，是十分必要的。有机化学实验在高等农业院校是一门必修课，通过实验教学可以达到以下目的：

1. 熟悉有机化学实验的一般知识，掌握有机化学实验的基本技术，培养操作能力。
2. 通过性质实验，配合课堂讲授，验证和巩固课堂讲授的基本理论和知识。
3. 通过合成实验，系统学习一些重要有机物的制备。
4. 培养学生观察问题、分析问题和解决问题的能力，并养成实事求是的科学态度和严谨的工作作风。

因此，必须十分重视实验课的教学，努力提高实验课的质量。

二、实验须知

为了保证有机化学实验的顺利进行，学生做实验时必须遵守如下规则：

1. 认真预习。实验前要认真预习实验教材，明确实验目的和要求，理解基本原理，明白操作步骤，了解实验的关键及注意事项，订出实验计划，做到心中有数。同时实验前要找全器材，以免临时慌乱。
2. 熟悉环境。进入实验室时，应熟悉实验室及其周围的环境，熟悉灭火器材、急救药箱的使用和放置的位置。严格遵守实验室的安全守则和每个具体实验操作中的安全注意事项。
3. 遵守纪律。要求精神集中，认真操作，细致观察，积极思考，如实记录，不得擅

自离开实验室。

4. 遵从指导。按照实验讲义中所规定的步骤、试剂的规格和用量进行实验；若要更改，须征求教师同意方可。

5. 保持整洁。污水、污物、残渣、火柴梗、废纸等应分别放在指定的地方，不得乱丢，更不得扔入水槽，废酸和废碱应分别倒入指定的缸中。

6. 爱护公共财物。仪器和工具应在指定的地点使用，并保持整洁，如有损坏，要办理登记换领手续。

7. 实验完毕后离开实验室时，应关好水、电、煤气。值日生打扫实验室时要把废物缸倒净。

三、有机化学实验室的安全知识

有机化学实验所用的药品多数是易燃、易爆、有毒、有腐蚀性的物品。所用的仪器大部分为玻璃制品，所以，在有机化学实验中，若粗心大意则易发生事故。但是，只要我们高度重视安全问题，实验时严格遵守操作规程，加强安全防范措施，事故是可以避免的。下面介绍实验室的安全守则和实验室事故的预防和处理方法。

(一) 实验的安全守则

1. 实验开始前应检查仪器是否完整无损，装置是否安装得正确稳妥，在征求指导教师同意之后，才可进行实验。

2. 实验进行时，不得离开岗位，要经常注意反应情况是否正常、装置有无漏气、破裂等现象。

3. 做危险性较大的实验时，要根据情况采取必要的安全措施，如戴防护眼镜、面罩、橡皮手套等。

4. 使用易燃、易爆药品时，应远离火源。

5. 取用有毒药品须小心，不得接触伤口，实验药品不得入口，严禁在实验室内吸烟或吃饮食物。实验完毕后要仔细洗手。

6. 熟悉安全物品，如灭火器材、沙箱以及急救药箱的放置地点和使用方法。安全用品要妥善保管，不准移作他用。

(二) 实验室事故的预防和处理

1. 火灾。实验室中使用的有机溶剂大多数是易燃的，着火是有机实验室最易发生的事故之一。为了防止火灾的发生，必须遵守以下原则：

(1) 使用易燃溶剂时应远离火源，加热易燃物时有采用水浴、油浴等加热方法，切忌将易燃物盛装在广口容器中直接用火加热，而且勿使容器封闭，否则会造成爆炸。

(2) 在进行易燃物试验时，应养成先将酒精一类易燃的物质搬开的习惯。

(3) 回流或蒸馏低沸点易燃液体时，应用水浴加热，并加入少量的沸石或瓷片以防止暴沸，若在加热后发现未加助沸物，切不可立即打开瓶塞补加，而要等被蒸馏液冷却后才能加入，否则将引起严重暴沸。

(4) 蒸馏瓶不能装得太满，一般应为烧瓶容量的一半。加热时要根据具体情况控制升

温速度,宜慢不宜快,且要避免局部过热。

(5) 用油浴加热回流时,必须注意勿使冷凝水溅到油浴上,致使油滴外溅到热源上引起火灾。

(6) 当处理大量的可燃性液体时,应在通风橱中或在指定地方进行,室内应无火源。

(7) 不得把燃着或带有火星的火柴梗或纸条等乱抛乱掷,也不得丢入废物缸中,否则会发生危险。

实验室一旦发生火灾,应保持沉着镇静。一方面防止火势扩展。立即熄灭所有火源,拉开室内总电闸,搬开易燃物品。另一方面立即灭火。有机化学实验室灭火常采用使燃着的物质隔绝空气的办法,通常不能用水,否则会引起更大的火灾。而且,无论使用哪一种灭火器材,都应从火的四周开始向中心扑灭,把灭火器的喷出口对准火焰的底部。

如果小器皿内着火(如烧杯或烧瓶),可盖上石棉板或瓷片等,使之隔绝空气而灭火,绝不能用嘴吹。

如果油类着火,要用沙或灭火器灭火。撒上干燥的固体碳酸氢钠粉末,也可扑灭。

如果电器着火,应切断电源,然后才能用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器灭火(注意四氯化碳高温时能生成剧毒的光气,不能在狭小和通风不良的实验室里使用)。

如果衣服着火,切勿奔跑,而应立即在地上打滚,用防火毯包住起火部位,使之隔绝空气而熄灭。

总之,当失火时,应根据起火的原因和火场周围的情况,采取不同的方法扑灭火焰。

2. 爆炸。在有机化学实验室里一般预防爆炸的措施有以下几种:

(1) 反应或蒸馏装置的安装必须正确,不能造成封闭体系,应使整个体系与大气相通。

(2) 减压蒸馏时应选用机械强度大、耐压的仪器,必要时应戴防护面罩或防护镜。

(3) 使用易燃易爆物(如氢气、乙炔、过氧化物、重金属炔化物、苦味酸重金属盐、三硝基甲苯等)或遇水易燃易爆物(如钾、钠等)时,应特别小心。严格执行操作规程,不可重压或撞击。对于危险残渣,必须小心销毁,不得随处乱放。

(4) 对过于猛烈的反应,要根据不同情况采取冷冻降温或调整加料速度等措施来控制反应。

3. 中毒。有机化学药品多数具有不同程度的毒性,主要通过皮肤接触或呼吸道吸入引起中毒。为防止中毒的发生,应注意以下几点:

(1) 剧毒药品要妥善保管,不许乱放,实验中所用的剧毒物质应有专人负责收发,并向使用者提出必须遵守的操作规程。实验后的有毒残渣必须作妥善而有效的处理,不许乱丢。

(2) 接触有毒物质必须戴橡胶手套,勿使剧毒药品沾在皮肤、五官或伤口上。例如氰化钠沾污伤口后可随血液循环至全身,严重者可造成中毒死亡。

(3) 处理有毒或腐蚀性物质, 以及操作在反应中可能产生这类物质的实验, 应当在通风橱内进行, 但不能将头伸入通风橱内。

(4) 实验完毕后, 使用过的器皿要及时清洗且应立即将手洗净。

一旦发现中毒现象可视情况不同采取各种急救措施。

溅入口中而未咽下的毒物应立即吐出来, 用大量水冲洗口腔; 如果已吞下时, 应根据毒物的性质采取不同的解毒方法。

腐蚀性中毒, 强酸、强碱中毒都要先饮大量的水, 对于强酸中毒可服氢氧化铝膏。不论酸碱中毒都需牛奶, 但不要吃呕吐剂。

刺激性及神经性中毒, 要先服牛奶或鸡蛋白缓和, 再服硫酸镁溶液催吐, 也可用手指刺激喉部催吐。

吸入有毒气体时, 将中毒者搬到室外空气新鲜处, 解开衣领钮扣。吸入少量氯气和溴气者, 可用碳酸氢钠溶液漱口。

总之, 实验室中若出现中毒症状时, 应立即采取急救措施, 严重者应及时送往医院。

4. 玻璃割伤。玻璃割伤也是常见事故, 一旦被玻璃割伤, 应首先仔细检查伤口处有无玻璃碎片, 若有, 先取出。如果伤口不大, 可先用双氧水洗净伤口, 涂上红汞, 用纱布包扎好; 若伤口较大, 流血不止, 可在伤口以上 10cm 处用带子扎紧, 减缓流血, 并立即送往医院就诊。

5. 灼伤、烫伤。

(1) 酸灼伤: 皮肤被酸灼伤, 应立即用大量水冲洗, 再用 5% 碳酸氢钠溶液洗涤, 然后涂上油膏, 将伤口包扎好。眼睛受伤应先抹去眼外部的酸, 然后立即用水冲洗, 用洗眼杯或水龙头上橡胶管对准眼睛冲, 再用稀碳酸氢钠洗, 最后滴入少许蓖麻油。衣服溅上酸后应先用水冲洗, 再用稀氨水洗, 最后用水冲洗净。地上有酸应先撒石灰粉, 后用水冲刷。

(2) 碱灼伤: 皮肤被碱灼伤应先用大量水冲洗, 再用饱和硼酸溶液或 1% 醋酸溶液洗涤, 涂上油膏, 包扎伤口。眼睛受伤先抹去眼外部的碱, 用水冲洗, 再用饱和硼酸溶液洗涤后, 滴入蓖麻油。衣服溅上碱液后先用水洗, 然后用 10% 乙酸溶液洗涤, 再用氨水中多余的乙酸, 最后用水冲净。

(3) 溴灼伤: 皮肤被溴灼伤, 应立即用水冲洗, 也可用酒精洗涤或用 2% 硫代硫酸钠溶液洗至伤口呈白色, 然后涂甘油加以按摩。如果眼睛被溴蒸气刺激, 暂时不能睁开时, 可以对着盛有卤仿或乙醇的瓶内注视片刻加以缓解。

(4) 烫伤: 皮肤接触高温 (火焰、蒸气)、低温 (液氮、干冰等) 都会造成烫伤, 轻伤者涂甘油、鸡蛋清、玉树油等, 重伤者涂以烫伤油膏后速送医院治疗。

四、常规玻璃仪器

(一) 有机化学实验用普通玻璃仪器

常见的普通玻璃仪器如图 1-1、图 1-2 所示。

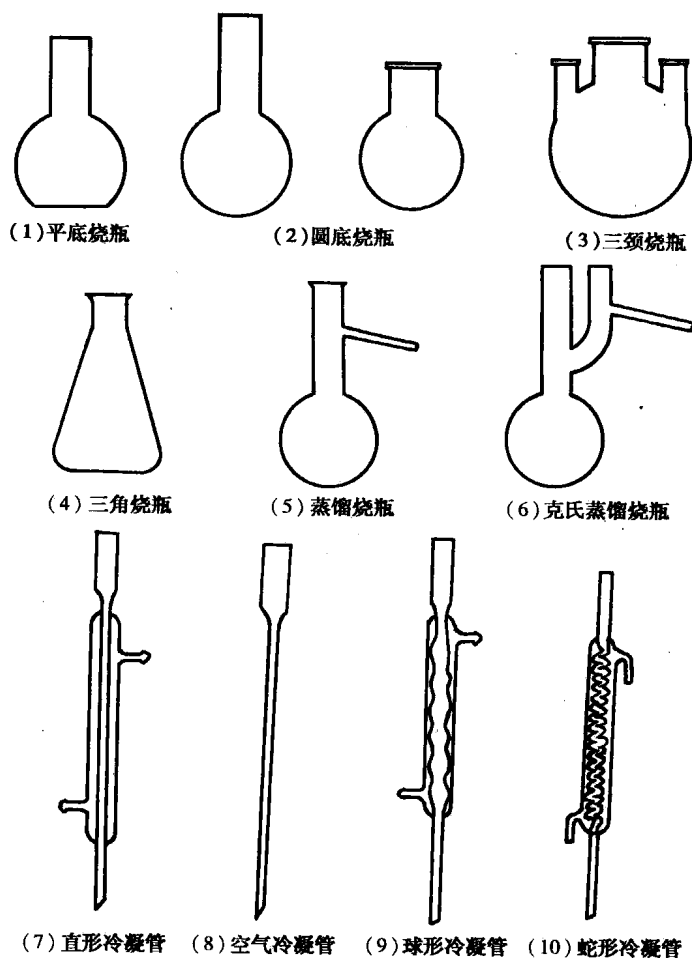


图 1-1 普通玻璃仪器 (一)

使用普通玻璃仪器需注意以下几个问题:

1. 化学实验用的玻璃仪器一般由钾玻璃制成, 使用时要轻拿轻放。
2. 除试管等少数仪器外, 不能用灯焰直接加热。
3. 厚壁玻璃器皿如吸滤瓶, 耐压不耐热, 不能加热。
4. 平底烧瓶、三角瓶不耐压, 不能用于减压系统。
5. 广口容器如烧杯, 不能贮放有机溶剂。
6. 温度计不能当玻璃棒使用, 也不能用来测量超过温度范围的温度, 温度计用后要缓慢冷却, 不能立即用冷水冲洗以免炸裂。
7. 带活塞的玻璃器皿用过洗净后, 在活塞与磨口间应垫上纸片, 以防粘住。如已粘住, 可在磨口四周涂上润滑剂, 再用电吹风机吹风, 或用水煮后再轻敲塞子, 使之松开。

(二) 标准磨口玻璃仪器

图 1-3 和图 1-4 为有机化学实验制备用的标准磨口玻璃仪器。

标准磨口玻璃仪器不需要木塞或橡皮塞, 直接可以与相同号码的接口相互紧密连接,

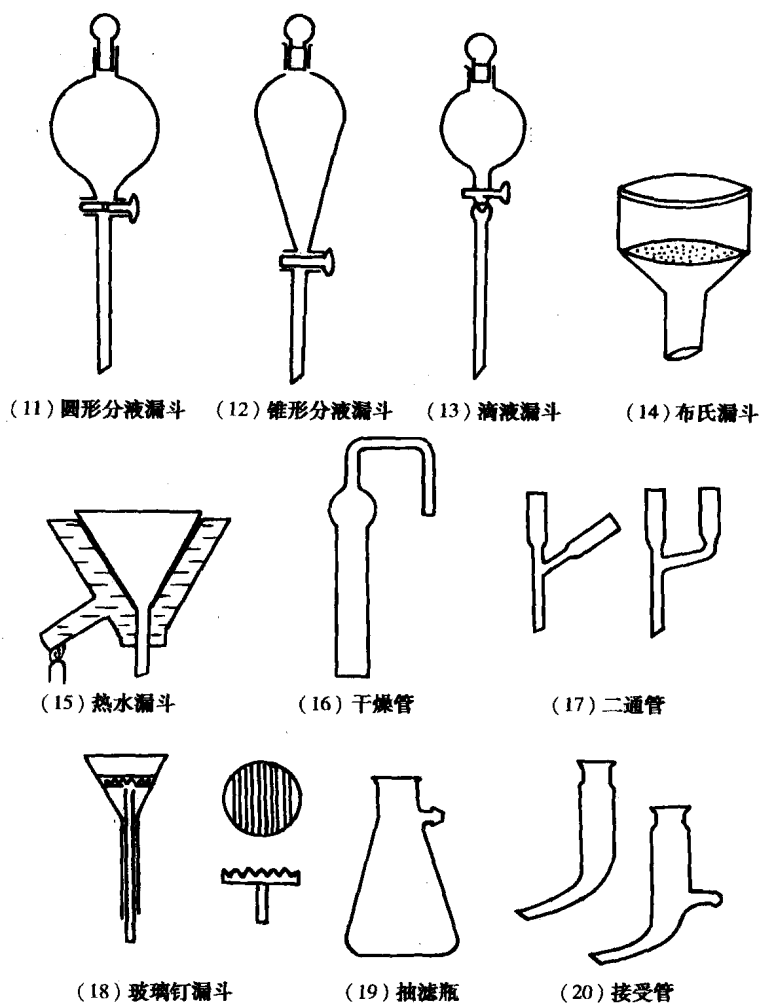


图 1-2 普通玻璃仪器 (二)

可免去配塞子的麻烦手续,又能避免反应物或产物被塞子沾污的危险。此外,磨口仪器的蒸气通道较大,不像塞子连接的玻璃管那样狭窄,所以比较流畅。

标准磨口玻璃仪器,均是按国际通用的技术标准制造的。常用的标准磨口有 10、14、16、19、24、29、34、40 等多种,这里的数字编号是指磨口最大端直径的毫米数。相同编号的内外磨口可以紧密相连。有的磨口玻璃仪器也常用两个数字表示磨口大小,例如 10/30 表示此磨口最大处直径为 10mm,磨口的高度为 30mm。

使用标准磨口玻璃仪器时须注意以下几个问题:

1. 磨口处必须洁净,不能沾有灰尘和沙粒,否则磨口不能紧密连接,而且还会损坏磨口。
2. 使用前在磨砂的塞表面涂以少量的润滑油脂,以增强磨砂接口的密合性,避免磨面的相互磨损,同时也便于接口的装拆。
3. 用后应立即拆卸洗净。否则,对接处常会粘牢,以致拆卸困难。