



有机化学实验

有机教研室编

羅

200

江南大学
化学与材料工程学院

二〇〇三年二月



目 录

第一部分 有机化学实验的一般知识 (1)

1—1 学生实验守则 (1)

1—2 实验室的安全 (1)

1—3 常用玻璃仪器使用和保养知识 (4)

1—4 怎样预习、做实验记录和书写实验报告 (9)

附：实验报告示例

第二部分 基本操作 (15)

2—1 简单玻璃工操作与塞子打孔 (15)

2—2 加热和冷却 (20)

2—3 干燥 (22)

2—4 搅拌和振荡 (25)

①2—5 蒸馏和沸点的测定 (26)

2—6 简单分馏 (29)

2—7 萃取和洗涤 (32)

2—8 水蒸汽蒸馏 (35)

2—9 减压蒸馏 (37)

2—10 重结晶 (42)

2—11 熔点测定：毛细管法 (48)

2—12 升华 (52)

2—13 液体化合物折光率的测定 (53)

2—14 色谱法 (57)

第三部分 合成实验 (65)

②③ 3—1 1—溴丁烷的制备 (65)

④ 3—2 正丁醚的制备 (66)

3—3 正丁醛的制备 (68)

3—4 苯乙酮的制备 (69)

3—5 苯甲酸的制备 (70)

⑩ 3—6 肉桂酸的制备 (71)

3—7 苯甲醇和苯甲酸的制备 (73)

⑪ 3—8 乙酸乙酯的制备 (74)

⑪ 制备(2)

⑥ 看录像 (减压蒸馏)

⑧ 重结晶

(粗乙酰苯胺为原料)

⑤ 3—9 乙酰乙酸乙酯的制备	(76)
3—10 苯胺的制备	(79)
⑦ 3—11 乙酰苯胺的制备	(80)
3—12 对甲苯磺酸钠的制备	(82)
⑨ 3—13 ^{1:00} 从茶叶中提取咖啡碱	(83)
3—14 氢化肉桂酸	(85)
3—15 狄尔斯—阿尔德 (Diels - Alder) 反应	(87)
第四部分 连续合成实验及设计实验	(89)
4—1 三苯甲醇的制备	(89)
4—2 对位红的制备及染布	(92)
4—3 7, 7—二氯双环 [4. 1. 0] 庚烷的制备	(95)
4—4 设计实验	(98)
第五部分 性质试验	(99)
5—1 有机化合物的元素定性分析	(99)
5—2 烃的性质	(100)
5—3 卤代烃的性质	(103)
5—4 醇醚酚的性质	(104)
5—5 醛酮的性质	(107)
5—6 羧酸及其衍生物的性质	(109)
5—7 胺类与蛋白质的性质	(111)
5—8 碳水化合物的性质	(114)
附录	(117)
I 常用元素原子量表	(117)
II 常用酸碱溶液密度及百分组成表	(117)
III 常用有机溶剂沸点、密度表	(125)
IV 水的蒸汽压力表	(126)
V 常用试剂浓度及配制	(127)
VI 常用有机试剂的纯化	(129)
VII 常用共沸化合物组成表	(130)
VIII 常用化学物质毒性和易燃性	(132)
IX 苏联化学手册“有机化合物的性质”表的说明及查阅	(134)
X 常用有机化学实验参考书	(135)
XI 有机实验中常用有机化合物的物理常数	(136)

第一部分 有机化学实验的一般知识

有机化学实验教学的主要目的是培养和训练学生进行有机化学实验的基本操作技能以及分析与解决问题的能力。同时也是培养学生实事求是的科学态度与良好实验室作风的重要环节。

为了保证实验的顺利进行,熟悉有机化学实验的一般知识是很有必要的。

1—1 学生实验守则

1. 认真预习,写好预习报告,经老师允许后才能进行实验。
2. 必须遵守纪律,保持安静,听从教师和实验室工作人员的指导,严格按操作规程进行操作,认真做好实验记录。原始数据按一定格式记录在预习本上,不得涂改。
3. 使用精密贵重仪器,应先了解其性能和操作方法,经老师同意后才能使用。出现问题,及时报告指导老师,不得随意处理。
4. 爱护公共财物,注意节约水、电、煤气、严格药品的规格和用量。仪器损坏,按照赔偿制度处理。室内公物不得私藏或带走。
5. 注意实验室的安全卫生,做到防火、防电、防水、防腐蚀,经常保持桌面、地面、水槽和仪器的整洁,不乱扔杂物,废物应倒入指定缸内。不吃食物,不抽烟,不进行与实验无关的活动。
6. 实验结束后,及时关好水、电,玻璃仪器必须洗净后放回原处,借用仪器要归还。然后将记录(合成实验要上交产品)交教师审阅,待教师签字后方可离开实验室。
7. 学生轮流值日。值日生应负责整理公用器材,打扫实验室,倒净废物缸,检查水、电、煤气总阀,得到老师同意后才能离开。

1—2 实验室的安全

由于有机化学实验所用药品多数是易燃、易爆、有毒、有腐蚀性的,所用仪器常常是玻璃制品,所以,在有机化学实验中,如果粗心大意,违反操作规定,就容易酿成事故:如割伤、烧伤、以至火灾、中毒和爆炸等。然而,只要我们重视安全问题,就能有效地防止事故发生,使实验正常进行。下面介绍实验室的安全守则以及事故的预防和处理。

一、实验室的安全手则

1. 实验开始前应检查仪器是否完整无损,装置是否正确稳妥。
2. 实验进行时,不得擅自离开岗位,要经常观察反应进行的情况,注意装置有无漏气,破裂等现象。
3. 当进行有可能发生危险的实验时,要采取必要的防护措施,如使用防护眼镜,面罩或

橡皮手套等。

4. 实验中所用药品,不得散失或丢弃。使用易燃、易爆药品时,应远离火源。实验试剂不得入口。严禁在实验室内吸烟或进食。实验结束后要细心洗手。

5. 熟悉各种安全用具(如灭火器、砂箱、急救药箱等)的放置地点和使用方法,并注意妥善保管。

二、实验室事故的预防

1. 着火

着火是有机化学实验中最常见的事故,为避免火烧,必须注意下列事项:(1)易燃溶剂不得放在敞口容器(如烧杯)内,加热时应根据实验要求及易燃物的特点选择热源,并远离火源。

(2)回流或蒸馏有机溶剂时应放沸石,也勿使容器密闭,否则会造成爆炸,从蒸馏装置接受瓶出来的尾气的出口应远离火源,最好用橡皮管引到下水管内或室外。

(3)当处理大量的可燃性液体时,应在通风橱中或指定地点进行,室内应无火源。

(4)经常检查煤气管阀,煤气灯是否完好,以防止漏气。

(5)不得把燃着或有火星的火柴梗或纸条等乱抛乱掷,也不得丢入废物缸中或水槽内,以免发生危险事故及因水槽堵塞而引起的各种事故。

实验室如果发生了着火事故,应沉着镇静及时处理。首先立即熄灭附近所有火源,切断电源,移开未着火的易燃物。然后根据火势设法扑灭,若火势较小,可用石棉布或黄砂盖熄;如着火面积大,就用灭火器灭火。有机物着火,千万别用水浇,否则反而会引起更大火灾。

2. 爆炸

对爆炸事故应以预防为主,一旦发生有发生爆炸的危险时,首先不要惊慌失措、高声大叫,而要镇静,然后再排除险情。一般预防爆炸的措施有以下几种:

(1)实验装置、操作要求正确,如蒸馏时接受器就不能密闭。对反应过于剧烈的实验,应严格控制加料速度和反应温度,使反应缓慢进行。

(2)切勿使易燃易爆气体接近火源。有机溶剂如乙醚和汽油一类蒸气与空气相混时极为危险,只需一个火花就可能引起爆炸。

(3)使用乙醚时,必须检查有无过氧化物存在,因为有过氧化物存在的乙醚蒸馏时易爆炸,必须用硫酸亚铁除去才能使用。

(4)剩余的金属钠切勿投掷到水中,金属钠遇水将爆炸并燃烧。

(5)对于易爆炸的固体,如重金属乙炔化物、三硝基甲苯、苦味酸金属盐等,都不能重压或撞击,必须小心销毁其残渣后再弃去。

(6)真空蒸馏时,仪器装置必须正确,玻璃仪器必须耐压(不能用三角瓶或平底烧瓶),操作时最好戴上防护眼镜。

3. 触电

使用电器时,不能用湿手或手握湿的物体接触电插头。为了防止意外,装置和设备的金属外壳等都应连接地线,实验后应切断电源,再将连接电源插头拔下。

如有触电发生,应立即设法使触电者脱离电源,然后对严重者做人工呼吸,同时急送医院抢救。

4. 中毒

要防止中毒,应注意以下事项:

(1)在有机实验中,不准使用口吸吸量管,吸气过滤时也绝对不允许用嘴吸气,以免误服有毒药品。对剧毒药品应有专人负责收发,使用时应严格遵守操作规程。

(2)有些剧毒物质,如氰化钠等,会渗入皮肤,因此接触这些物质时,必须戴橡皮手套,操作后立即洗手,切勿让毒品沾及五官及伤口。

(3)会产生有毒或有腐蚀性气体的实验应在通风橱里进行,使用后的器皿应及时清洗。在使用通风橱时,不要把头部伸入橱内。

如毒物已溅入口中尚未咽下的应立即吐出,用大量水冲洗口腔。如已吞下,应根据不同情况作如下处理,并立即送医院急救。

①吞下强酸:先饮大量水,然后服用氢氧化铝膏,鸡蛋白,牛奶,不要吃呕吐剂。

②吞下强碱:先饮大量水,然后服用醋,酸果汁,鸡蛋白,牛奶,也不要吃呕吐剂。

③吞下刺激性及神经性毒物:先服用牛奶或鸡蛋白使之冲淡缓和,再将一大匙硫酸镁(约30克)溶于一杯水中饮下催吐。有时也可用手指伸入喉部促使呕吐,然后送医院。

④吸入气体中毒,将中毒者迅速搬到室外,解开衣领及钮扣,若是吸入氯气或溴气可用稀的碳酸氢钠嗽口。

5. 灼伤:

人体暴露在外的一部分(如皮肤)接触了高温,强酸,强碱,溴等都会造成灼伤。因此实验时要避免皮肤与上述能引起灼伤的物质接触。取用有腐蚀性化学药品时,应戴上橡皮手套和防护眼镜。一旦发生灼伤应视情况而分别处理。严重的经急救后应速送医院治疗。

(1)火灼伤:用大量水冲洗后,在伤口上涂以苦味酸软膏或玉树油等使减轻疼痛,重伤立即送医务室。

(2)药品灼伤

首先分清何种药品致伤。

①皮肤上:先用大量水冲洗。由于酸灼伤,可用5%磷酸氢钠溶液洗净,再涂上油膏。若由于碱灼伤,可用饱和硼酸溶液洗涤,再涂上油膏。溴灼伤应立即用酒精涂洗后涂上甘油。

②眼睛上:眼内眼外立即用大量水冲洗,(如被酸灼伤,也可用1%碳酸氢钠溶液清洗;如被碱灼伤也可用1%硼酸清洗。)之后急去医务室医治。

6. 玻璃割伤:

为避免手部割伤,玻璃管(棒)的锋利边口必须用火烧熔使变光滑后方可使用,将玻璃管(棒)或温度计插入塞子或橡皮管时,应用水、甘油或其他润滑剂,并渐渐旋转,不可强行插入或拔出。

一旦发生玻璃割伤,应仔细检查,并及时处理。

如果为一般轻伤,应及时挤出污血,用消毒过的镊子取出玻璃碎片,用蒸馏水洗净伤口涂上碘酒或红药水,再用绷带包扎;如果为大一点的伤口,应立即用绷带扎紧伤口上部,使伤口停止出血,急送医务室。

7. 实验室常用的急救药品:

医用酒精,红药水,止血粉,龙胆紫,凡士林,玉树油或鞣酸油膏,烫伤膏,纱布,药棉,胶布等。

1—3 常用玻璃仪器使用和保养知识

有机化学实验中使用最多的是玻璃仪器,兹将常用玻璃仪器和使用保养知识简单介绍如下。

一、普通常用玻璃仪器 如图 1—1 所示。

二、标准磨口仪器

目前实验中和科研上都常用到标准磨口玻璃仪器,这种仪器可以和相同编号的标准磨口相互连接,这样既可以免去配塞子和打孔等手续,又能避免反应物或产物为软木塞或橡皮塞所沾污。图 1—2 为一些常用的标准磨口玻璃仪器。

三、玻璃仪器之使用 and 保养

使用玻璃仪器皆应轻拿轻放,除试管、烧瓶、烧杯等少数仪器外,都不能直接用火加热。锥形瓶、平底烧瓶不耐压,不能作减压用。厚壁器皿不耐热(如抽滤瓶),故不能加热。带活塞的器皿用过洗净后,活塞与磨口间应垫上纸片,以防粘住。若已粘住,可在活塞四周涂上润滑剂(如甘油)后用风吹热,(或置于沸水浴中煮沸一段时间)再设法打开。

温度计不可作搅棒用,也不可用来测量超过刻度范围的温度,温度计用后要缓慢冷却,汞球不可以立即接触台面或铁板,更不允许马上用冷水冲洗,以免炸裂。

磨口仪器因为价格较贵,使用时更应细心和爱护。用时磨口处必须洁净,不得粘有固体杂质,不然,磨口处对接不严密,会导致漏气。安装时必须正确、整齐,使磨口连接处不受歪斜压力,否则,易导致仪器之破裂或折断。用后应拆卸洗净,放置时磨口处不要对接在一起,以防粘牢。若已粘牢难以拆开,可参照上面处理玻塞的方法。通常使用时磨口无需涂润滑剂,以免沾污反应物或产物;若反应体系中有强碱,则应涂之,以防磨口连接处因受碱腐蚀而粘牢。如进行减压蒸馏时,磨口处应细心地涂上薄薄一圈真空脂。当从此磨口处倾出物料时,应先将润滑脂擦掉,以免物料受到污染。

四、玻璃仪器之洗涤

进行实验时,为避免杂质混入反应物中,必须使用洁净的玻璃仪器。关于仪器之洗涤,只有做完实验后立即清洗才是最好的办法,因为此时污物和玻璃之表面尚未粘合得十分紧密,一旦放置一段时间,清洗就要困难得多;再说污物的性质在当时也是清楚的,容易用合适的方法除去,例如,已知瓶中残渣为碱性时,可用稀盐酸或稀硫酸溶解,反之,酸性残渣可用稀氢氧化钠溶液除去,如已知残留物溶解在某常用有机溶剂中,可用适量该溶剂处理。当然,在有机实验中最简单而最常用的清洗玻璃仪器的方法,是用试管刷和去污粉刷洗器壁,把玻璃表面的污物除去后,再用自来水清洗。当仪器倒置,器壁不挂水珠时,示已洗净,可供一般实验需用。

五、玻璃仪器之干燥

用于有机实验的玻璃仪器,除需要洁净外,常常还需要干燥,因为仪器的干燥与否,有时甚至是实验的成败关键。一般将洗净的仪器倒置一段时间后,若无水迹,即可使用。有些实验严格要求无水,否则,反应难于正常进行,这时,使用的仪器要放在烘箱中烘干。较长而不便烘干者,或者洗后要立即使用的,将水尽量沥去后,再用电热鼓风干燥仪或电吹风吹干,吹干后,再吹冷风,使仪器逐渐冷却。

若需要急用,则可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,再用电吹风把仪器中残留的溶剂吹干。



图 1—1 普通玻璃仪器

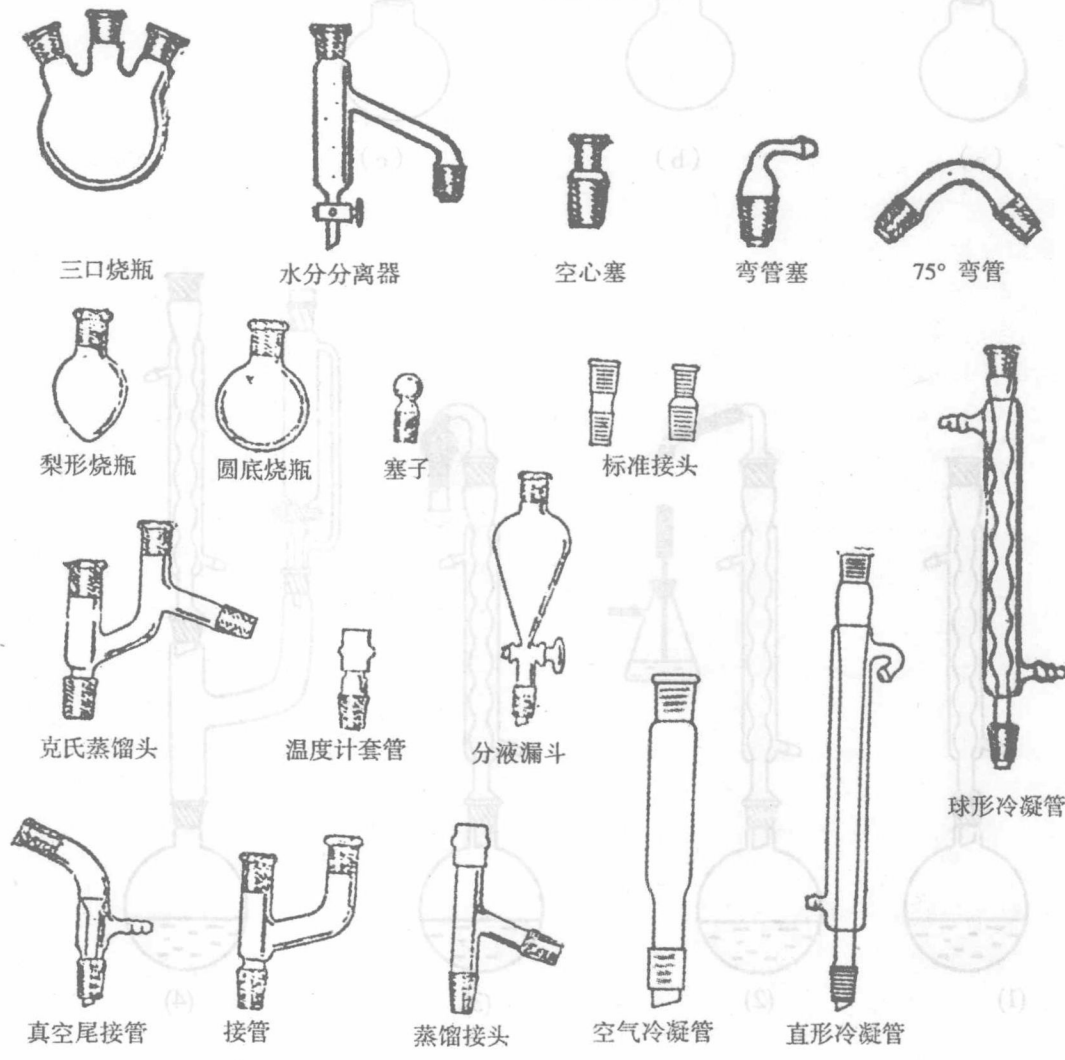


图 1—2 一些标准磨口玻璃仪器

六、有机化学实验常用装置图

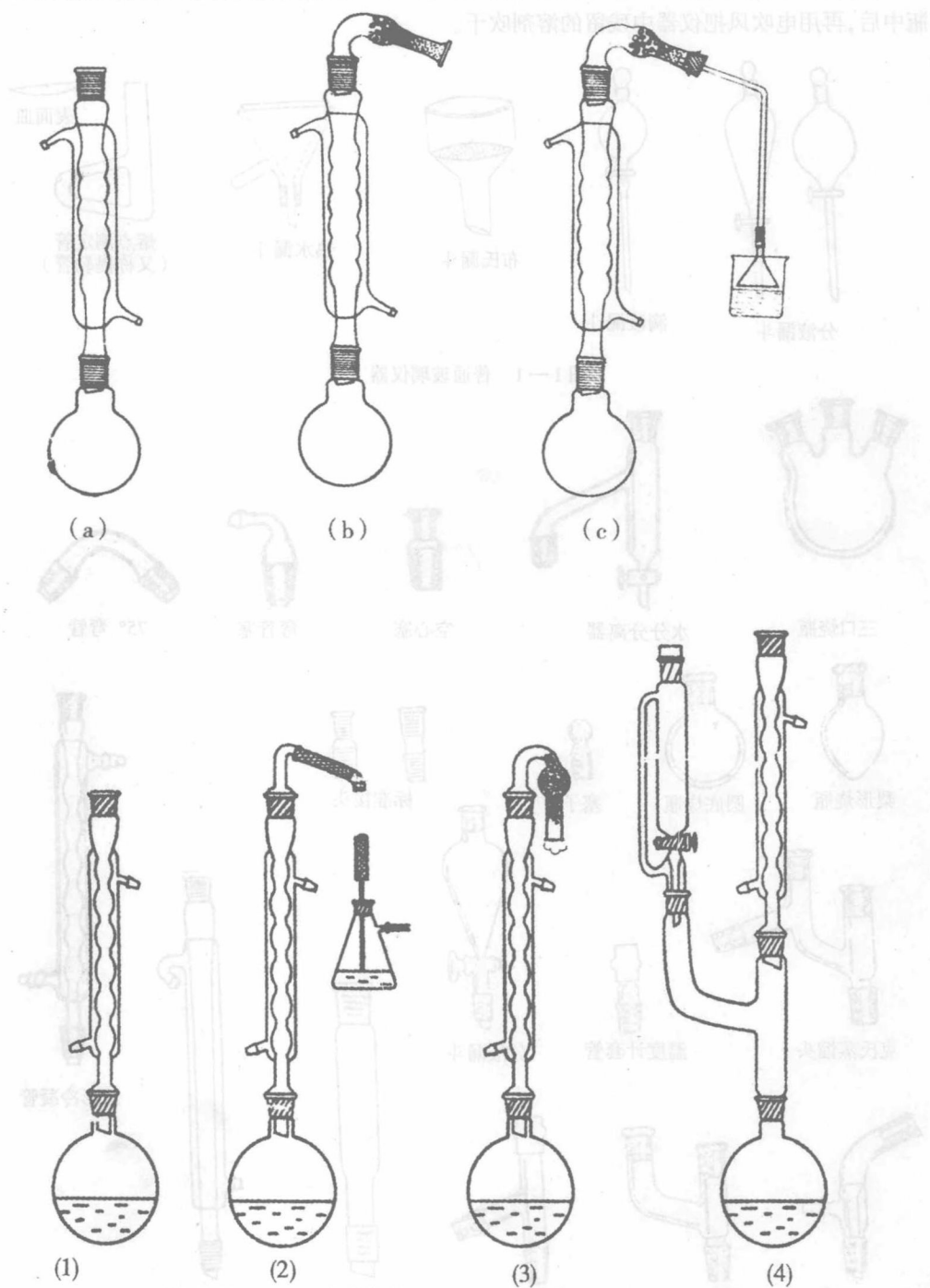


图 1—3 回流装置

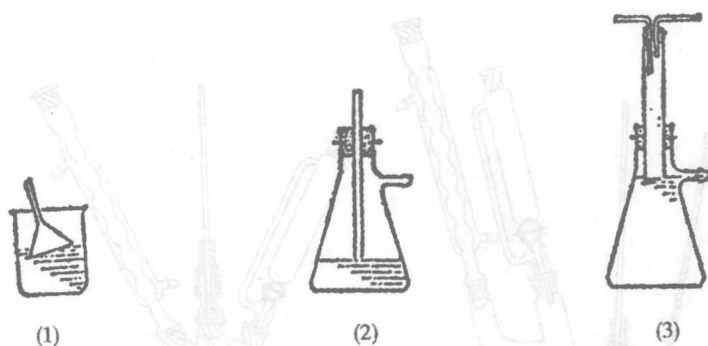


图1—4 气体吸收装置

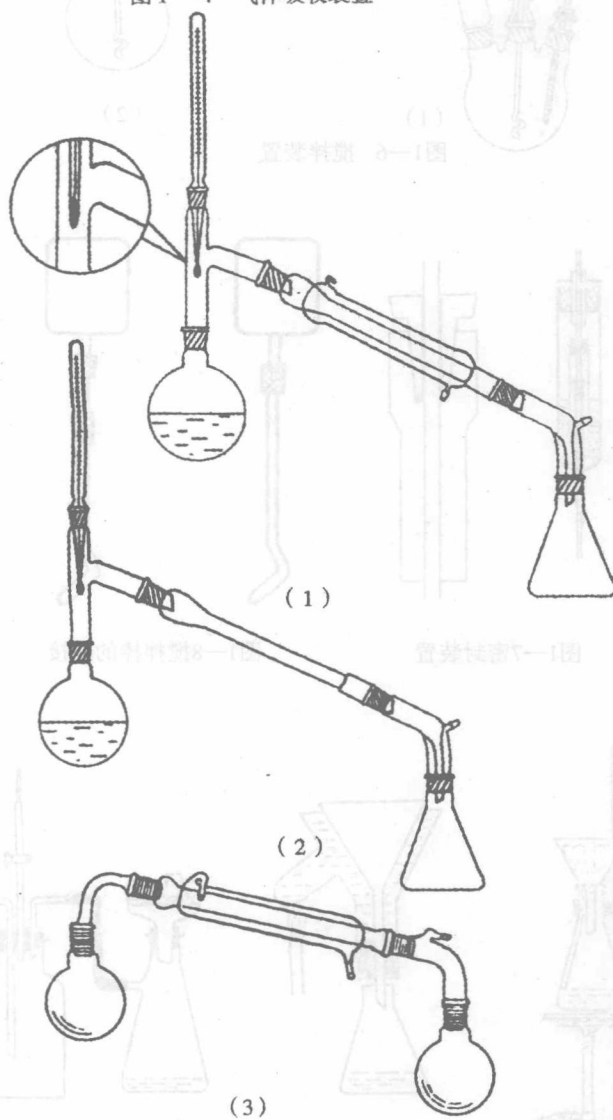


图1—5 蒸馏装置

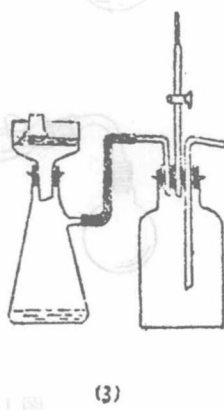
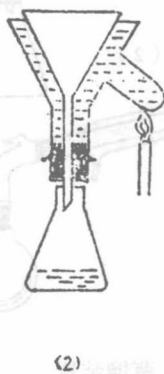
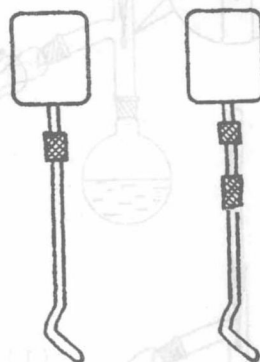
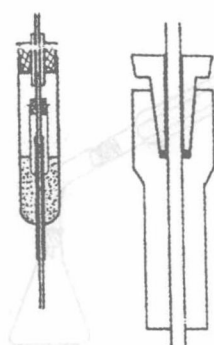
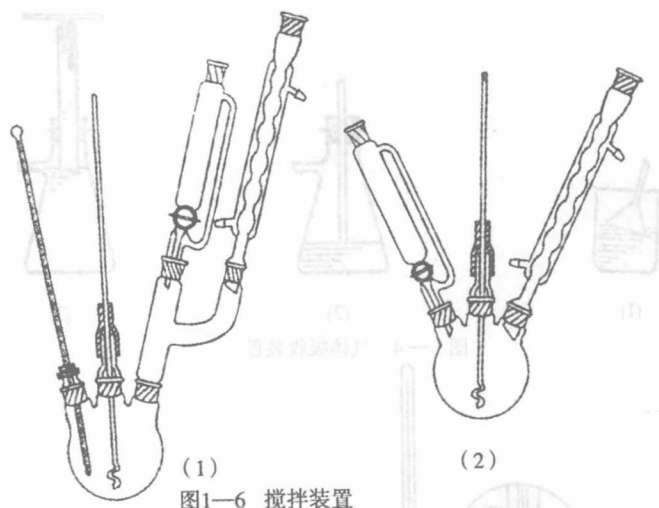


图 1—9 热过滤装置

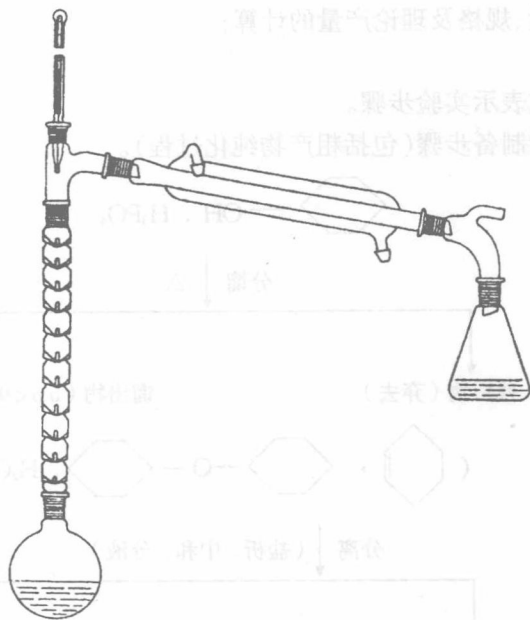


图 1—10 简单分馏装置

七、仪器的装配

有机化学实验常用的玻璃仪器装置一般皆用铁夹将仪器依次固定于铁架上。铁夹的双钳应包有橡皮或贴有绒布等衬垫,以免铁夹直接接触玻璃仪器而将仪器夹坏。

用铁夹夹玻璃器皿时,用一手将铁夹双钳夹紧仪器,另一手慢慢拧紧铁夹的螺丝。待握铁夹的手指感到螺丝触及双钳时,可停止旋动。做到不松不紧,被夹住的仪器稍可松动一点为止。太紧易将玻璃仪器夹坏,特别是当使用标准磨口玻璃仪器时,内外磨口若对得不甚准,太紧会损坏磨口;太松则装置不稳固。

以图 1-3(a) 的回流装置为例,仪器装置时先根据热源高低(一般以三脚架高低为准)用铁夹夹住园底烧瓶瓶颈,垂直固定于铁架上,使烧瓶的轴线通过铁架台的重心。然后将球形冷凝管垂直固定在紧靠烧瓶的上方且使二者同轴,再放松铁夹,同时用另一手将冷凝管下端轻轻塞进烧瓶磨口中。塞紧后再将铁夹稍旋紧。夹住冷凝管的铁夹应位于冷凝管的中部。

总之,仪器安装应先下后上,从左到右,做到正确,整齐,稳妥。

1—4 怎样预习、做实验记录和书写实验报告

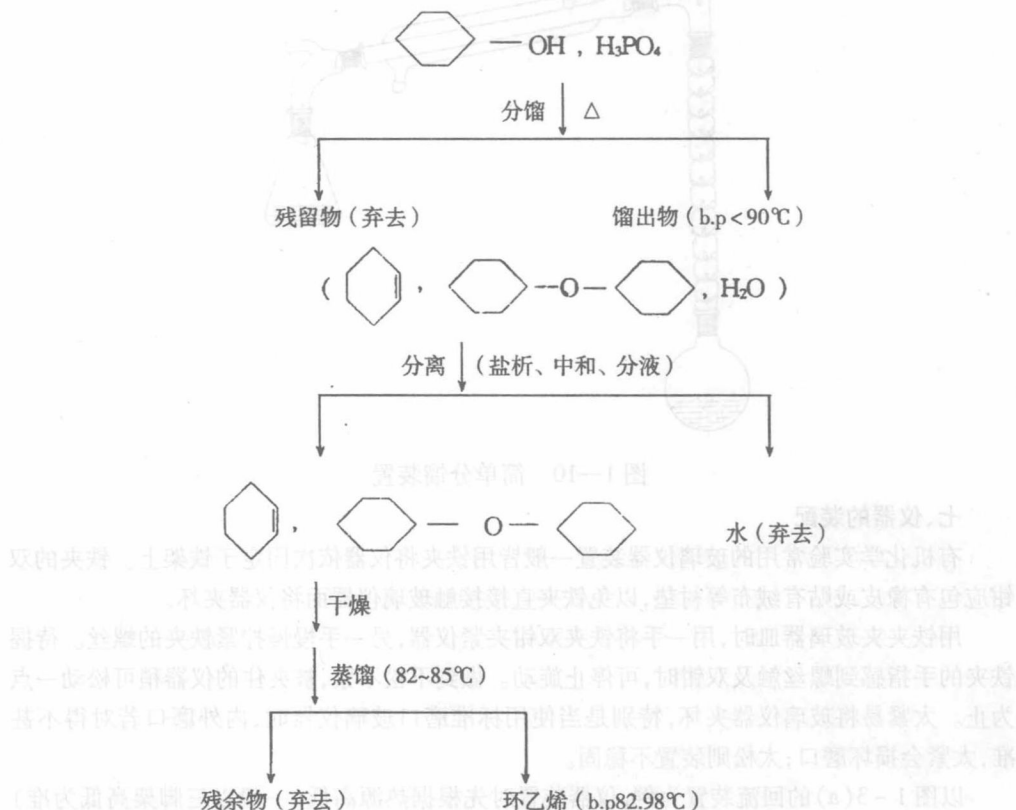
一、预习

在实验之前,必须认真预习有关实验的内容,要明确实验目的、原理和方法,并在实验记录本上写好预习提纲。以制备实验为例,预习提纲包括以下内容:

1. 实验目的;
2. 主反应和重要副反应的反应方程式;
3. 主要试剂及产物的物理常数;

4. 主要试剂的用量、规格及理论产量的计算；
5. 实验装置图；
6. 用图表解析形式表示实验步骤。

例如环己烯制备步骤(包括粗产物纯化过程)。



二、实验记录

实验记录可以在预习报告的基础上进行。在实验过程中,必须做到一边进行实验一边直接在记录本上作实验记录,不能事后凭记忆补写,或以零星纸条暂记再转抄。记录的内容包括实验的全过程,如加入药品的数量和投入顺序,仪器装置,主要操作步骤的时间、内容和所观察到的现象(包括温度、颜色、体积和重量的数据等)。记录务必实事求是,能准确反映实验事实。特别是当观察到的现象和预期不同,以及操作步骤与教材规定的不一致时,要按照实际情况记录清楚,以便作为总结讨论的依据。一般情况下在记录时应多记一些,这样在写实验报告时就便于选择。实验记录的格式可以列表如下:

日 期		年 月 日	
时 间	步 骤	现 象	备 注

三、实验产率的计算

实验产率通常是用实际产量和理论产量的百分比来表示的：

$$\text{百分产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

由于反应不完全,有副反应和操作上的损失等,产品的实际产量总比理论产量低。为了提高产率,往往增加反应物质之一的用量。究竟过量使用哪一种物质,则要根据其价格是否低廉,反应完成后是否容易除去或回收,能否引起副反应等情况来决定。因此,产物的理论产量应是用量最少的原料假定全部转变为产品时所得到的产量。

四、实验报告

对实验记录加以整理后如实地填写实验报告,要求书写端正,文字简洁,画图准确,讨论深入。合成实验除计算产率外,产物要盛于贴有标签的样品瓶中交给指导老师。标签格式如下(以环己烯为例):

环 己 烯	
沸程	80—85℃
产量	10 克
瓶重	17.5 克
班级	_____ 姓名 _____
_____ 年 _____ 月 _____ 日	

附:实验报告示例

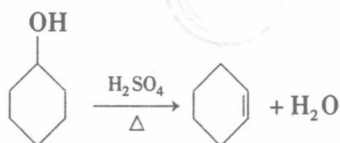
环己烯的制备

一、目的要求

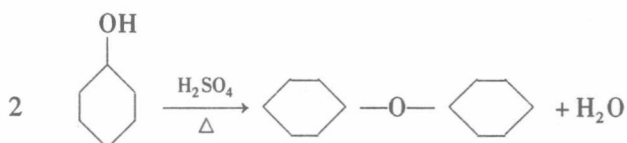
1. 学习以浓硫酸催化环己醇脱水制取环己烯的原理和方法。
2. 初步掌握分馏和水浴蒸馏的基本操作技能。

二、反应式

主反应



副反应



三、主要试剂及产物的物理常数

名称	分子量	性状	折光率	比重	熔点℃	沸点℃	溶解度克/100ml 溶剂		
							水	醇	醚
环己醇	100	无色透明 粘稠液体		0.962	24	160	3.6 20℃	溶	溶
环己烯	82	无色透明 液体	n_D^{20} 1.4465	0.81		83	极难溶	易溶	易溶

四、主要试剂用量及规格

环己醇 化学纯, 20 克(21 毫升, 约 0.2 摩尔); 浓硫酸 工业品, 1 毫升

五、仪器装置

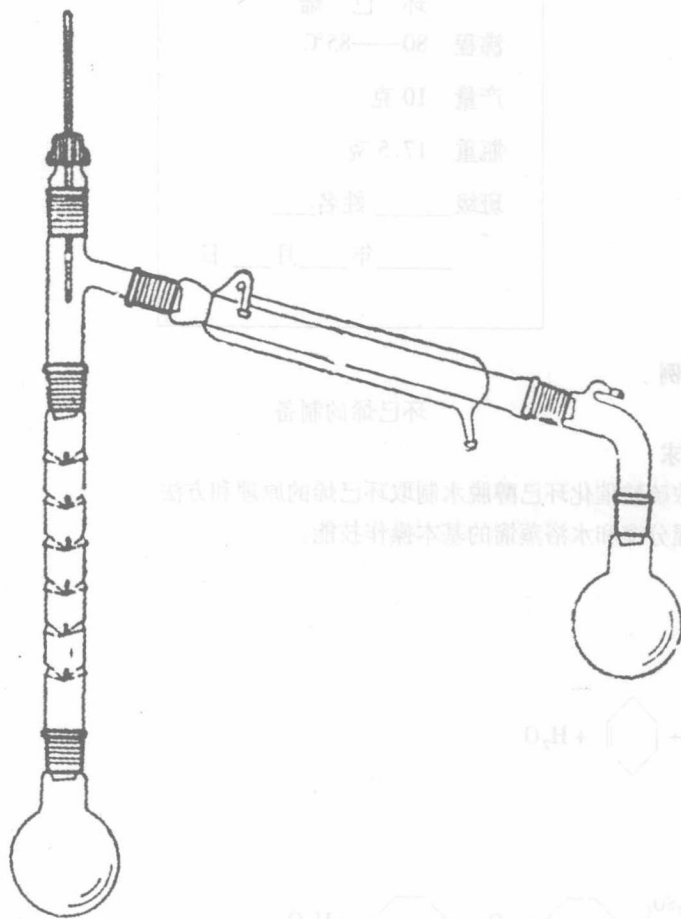
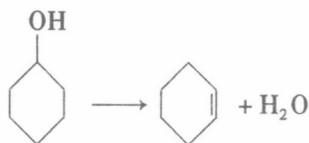


图 1—11 环乙烯制备装置

六、实验步骤及现象记录

步 骤	现 象
1. 于 100ml 园底烧瓶中放 21ml 环己醇，慢慢滴加 1ml 浓 H_2SO_4 (约 1 滴管)，边加边摇动烧瓶，使充分混合，放几粒沸石	混合液呈无色透明， 烧瓶发热。
2. 装上分馏柱，装置如上图。用 50ml 锥形瓶作接受器。石棉网小火加热 1 小时，控制顶部温度在 $90^{\circ}C$ 以下。	15 分钟后有液体馏出，收集温度为 $70-86^{\circ}C$ 滴速 1d/3S，蒸馏时有刺鼻的气体产生。50 分钟后出现白色烟雾，温度下降，馏出速度变慢，停止加热，残留液呈深兰色。馏出液 61ml。
3. 粗产物用 0.5g 精盐 (约半角匙) 饱和，再滴加 4ml 5% Na_2CO_3 至微碱性，用分液漏斗分去水份。	转移至分液漏斗时少量精盐留在锥形瓶内，PH 试纸检验为 8。 油层浑浊。下层为水层，从下口放出。
4. 产品从上口倒入干燥的小锥形瓶中，加 2—3g (约 2 角匙) 无水 $CaCl_2$ ，在不断摇动下干燥半小时。	液体由浑浊变清。
5. 产物滤入 60ml 蒸馏烧瓶中，加沸石，在水浴上蒸馏，收集 $80-85^{\circ}C$ 馏份。	干燥剂留在锥形瓶内。蒸馏时没有前馏分。沸程： $80-85^{\circ}C$ 。产物为无色透明液体，重 10g (瓶重 22.8g) 残留液少量。

七、产率计算



M	100 克	82 克
W	20 克	X 克

理论产量 $100:82=20:X$ $X=16.4(g)$

百分产率 $= \frac{10}{16.4} \times 100\% = 61\%$

八、讨论

1. 本实验产量偏低的原因可能是：

①环己醇在常温下为粘稠液体，用量筒量取时，未注意转移中造成的损失，以致产量偏低。建议用加液器量取，以避免转移中的损失。

②本实验要求反应在1小时完成，但实际操作时，只用了50分钟，可能造成部分未作用的环己醇被蒸出。因此，蒸馏速度不宜太快。

2. 由于催化剂是用的浓 H_2SO_4 ，因而反应过程中有刺鼻的 SO_2 气体产生，使实验者产生不适感，为避免这种情况建议改用磷酸作催化剂。

附录五 实验数据记录表

1. 称取环己醇 10.0g，加入浓硫酸 5.0g，在 80℃ 下加热 1 小时，冷却后加入 20ml 水，用 20ml 乙醚萃取，合并乙醚液，用 10% 碳酸钠溶液中和，再用 10% 硫酸溶液酸化，最后用 10% 碳酸钠溶液中和，得到粗产物 15.0g。	2. 将粗产物 15.0g 溶于 50ml 水中，加入 10% 碳酸钠溶液 10ml，用 10% 硫酸溶液酸化，再用 10% 碳酸钠溶液中和，得到粗产物 15.0g。
3. 将粗产物 15.0g 溶于 50ml 水中，加入 10% 碳酸钠溶液 10ml，用 10% 硫酸溶液酸化，再用 10% 碳酸钠溶液中和，得到粗产物 15.0g。	4. 将粗产物 15.0g 溶于 50ml 水中，加入 10% 碳酸钠溶液 10ml，用 10% 硫酸溶液酸化，再用 10% 碳酸钠溶液中和，得到粗产物 15.0g。
5. 将粗产物 15.0g 溶于 50ml 水中，加入 10% 碳酸钠溶液 10ml，用 10% 硫酸溶液酸化，再用 10% 碳酸钠溶液中和，得到粗产物 15.0g。	6. 将粗产物 15.0g 溶于 50ml 水中，加入 10% 碳酸钠溶液 10ml，用 10% 硫酸溶液酸化，再用 10% 碳酸钠溶液中和，得到粗产物 15.0g。

