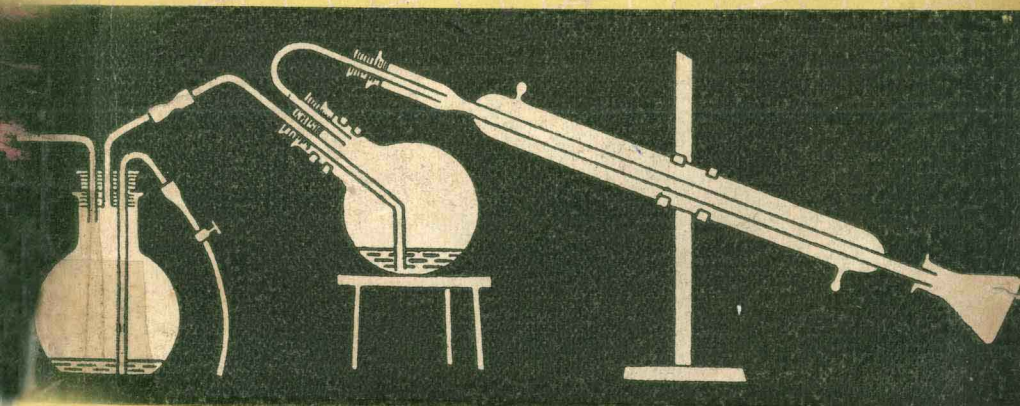


有機化學實驗

R. Adams, R. Johnson 著

余蘭園 榮甫 譯



商務印書館

有機化學實驗

R. Adams, R. Johnson 著

余蘭園 榮甫 譯

商務印書館

內 容 提 要

本书系由 R. Adams 和 R. Johnson 二氏合著的“Elementary Laboratory Experiments in Organic Chemistry”一书譯出，适合作大学及中等专科学校实验教本之用。全书分为二編。第一編列举了訓練基本手技的各种实验，如結晶法、蒸餾法、提取法、盐析法以及物理常数的測定等；第二編包括各种普通有机化合物的制法以及其要重性質等。每种实验之后都附有习题，以資課外学习。

有 机 化 学 实 驗

余兰园 荣甫譯

商 务 印 书 馆 出 版

北京东总布胡同 10 号

(北京市书刊出版业营业許可証出字第 107 号)

新 华 书 店 总 經 售

上海大东集成联合印刷厂印刷

統一书号 13017·124

1952 年 2 月初版

1957 年 10 月 5 版

1959 年 4 月上海第 3 次印刷

印張 8 1/16

开本 850×1168 1/32

字数 183,000

印数 9,201—10,200

定价(10) ¥ 1.20

目 錄

序文

第一編 有機化學實驗之基本原理及手續	1
緒論	1
實驗室中應注意的事項	1
試劑的取用法	2
重量單位及容積單位的互變法	5
有機化合物的提淨方法	8
第一實驗 融點的測定法	9
融點的定義	9
混合融點	10
融點的測定手續	13
第二實驗 結晶提淨法	16
結晶方法	16
過濾方法	18
摺疊濾紙的疊法	20
結晶提淨手續	21
第三實驗 沸點的測定法	23
蒸餾方法	23
溫度計的校正	24
沸點測定手續	26
第四實驗 分餾提淨法	29

分段蒸餾法	29
恒沸混合液	33
分餾提淨手續	34
第五實驗 水蒸汽蒸餾法	37
水蒸汽蒸餾法的原理	37
水蒸汽蒸餾手續	38
第六實驗 溶劑提取法	42
溶劑提取法的原理	42
提取手續	47
第七實驗 鹽析效應及乾燥劑	49
鹽析效應的原理	49
乾燥劑的選用法	49
鹽析效應的舉行手續	54
第八實驗 有機化合物中各元素的分析法	56
碳, 氫, 氧, 氮, 硫, 鹵素等的鑑認原理	56
碳, 氫, 氧, 氮, 硫, 鹵素的鑑認手續	57
燃燒分析的綱要	60
第二編 典型的有機化合物的製法及其反應	63
(1) 注意事項	63
(2) 產量的計算法	64
(3) 有機實驗報告本	67
第九實驗 飽和烴(代表烷組烴的反應)	70
第十實驗(甲) 乙烯(Ethylene)	73
第十實驗(乙) 溴化乙烯(Ethylene Dibromide)	75

第十一實驗(甲) 戊烯(Amylene).....	77
第十一實驗(乙) 環己烯(Cyclohexene)	79
第十二實驗 乙炔(Acetylene)	80
第十三實驗 乙醇(Ethyl Alcohol) 的製法.....	82
第十四實驗 乙醇的重要反應.....	84
第十五實驗(甲) 溴代正丁烷(Butyl Bromide).....	87
第十五實驗(乙) 溴代正丁烷的另一種製法.....	89
第十五實驗(丙) 氯代第三級丁烷(Tert-Butyl Chloride).....	91
第十五實驗(丁) 氯代第二級丁烷(Sec-Butyl Chloride)	92
第十五實驗(戊) 碘代乙烷(Ethyl Iodide).....	93
第十六實驗 乙醚(Diethyl Ether)	95
第十七實驗 醋酸正丁酯(n-Butyl Acetate)	97
第十八實驗 脂及油的性質.....	99
第十九實驗 乙酰氯(Acetyl Chloride).....	102
第二十實驗 乙酰胺(Acetamide)	104
第二十一實驗 乙腈(Aceto-nitrile)	106
第二十二實驗(甲) 甲醛(Formaldehyde)	107
第二十二實驗(乙) 乙醛(Acetaldehyde)	109
第二十三實驗 環己酮(Cyclo-hexanone).....	112
第二十四實驗 醛或酮分子羰基的反應 (Reactions of Carbonyl Group in Aldehyde & Ketones).....	113
第二十五實驗 碘仿(Iodoform).....	116
第二十六實驗 醣(碳水化合物).....	117
第二十七實驗 澱粉的性質.....	122
第二十八實驗 纖維素的性質.....	124

第二十九實驗(甲) 硝酸尿素和尿素(Urea Nitrate and Urea)	127
第二十九實驗(乙) 尿素的 Wöhler 製法(Wöhler's Method)	129
第三十實驗 溴代苯以及對位二溴代苯(Bromobenzene and <i>p</i> -Dibromobenzene)	131
第三十一實驗(甲) 苯磺酸鈉(Sodium Benzenesulfonate)...	133
第三十一實驗(乙) 對位溴代苯磺酸鈉(Sodium <i>p</i> -bromobenzene Sulfonate)	134
第三十一實驗(丙) 對位苯胺磺酸(Sulfanilic Acid)	135
第三十二實驗(甲) 硝基苯(Nitrobenzene)	136
第三十二實驗(乙) 對位溴代硝基苯(<i>p</i> -Bromo-Nitrobenzene)	137
第三十三實驗(甲) 乙苯(Ethyl Benzene)	138
第三十三實驗(乙) 苯乙酮(Acetophenone)	139
第三十四實驗 對位硝基苯甲酸(<i>p</i> -Nitro Benzoic Acid)...	142
第三十五實驗 苯胺(Aniline)	144
第三十六實驗 第一級,第二級和第三級胺的反應(Reaction of Primary, Secondary and Tertiary Amines)	146
第三十七實驗 乙酰苯胺(Acetanilide)	148
第三十八實驗 對位溴代苯乙酰胺(<i>p</i> -Bromo-Acetanilide)...	149
第三十九實驗 對位溴代苯胺(<i>p</i> -Bromoaniline)	150
第四十實驗 鄰位氯代甲苯(<i>o</i> -Chlorotoluene)	151
第四十一實驗 甲橙(Methyl Orange)	153
第四十二實驗 間位溴代甲苯(<i>m</i> -Bromotoluene)	155

第四十三實驗	硝基物的還原中產物(Intermediate Products in Reducing Nitro Compounds)	158
第四十四實驗	低壓蒸餾作用(Distillation Under Diminished Pressure)	161
第四十五實驗	苯甲醇和苯甲酸(Benzyl Alcohol and Benzoic Acid)	166
第四十六實驗	苯甲基苯乙酮(Benzal Acetophenone)	168
第四十七實驗	苯荳蔻和二苯基乙二酮(Benzoin and Benzil)	170
第四十八實驗(甲)	二苯基羥乙酸(Benzilic Acid)	172
第四十八實驗(乙)	二苯基羥乙酸的重排列作用	173
第四十九實驗	二苯基乙酸(Diphenylacetic Acid)	174
第五十實驗	桂皮酸(Cinnamic Acid)	175
第五十一實驗	苯基 β 溴代乙烯(β -Bromostyrene)	178
第五十二實驗	三苯基甲醇(Triphenyl Carbinol)	179
第五十三實驗	正戊腈(<i>n</i> -Butyl Cyanide)	181
第五十四實驗	正戊酸(<i>n</i> -Valeric Acid)	183
第五十五實驗	乙酰正丁基乙酸乙酯(Ethyl <i>n</i> -Butylaceto acetate)	184
第五十六實驗	正戊基甲基甲酮(Methyl <i>n</i> -Amyl Ketone)	186
第五十七實驗	正丁基丙二酸乙酯(Ethyl <i>n</i> -Butyl Malonate)	188
第五十八實驗	正己酸(<i>n</i> -Caproic Acid)	191
第五十九實驗	螢光素和曙紅素(Fluorescein and Eosin)	193

第六十實驗	馬尿酸 (Hippuric Acid) (在人體中合成) ...	196
第六十一實驗	馬尿酸 (Hippuric Acid) (Schotten-Baumann 反應)	198
第六十二實驗	喹啉 (Quinoline)	200
第六十三實驗	阿士匹林 (Aspirin)	203
第六十四實驗	對位氨基苯磺酰胺 (Sulfanlamide)	205
第六十五實驗	反丁烯二酸 (Fumaric acid)	208
第六十六實驗	聚合反應 (Polymerization)	210
附錄		217

1. 蘇聯新近在有機化學中重要研究的介紹	217
2. 每種實驗應需之大概時間一覽表	219
3. 特種有機化合物的物理性質	221
4. 各院系對於本教程中各實驗的取捨法	229
5. 各實驗中所需用之藥品及試劑	231
6. 嚴重灼傷的處理法	248
7. 意外事故	248

第一編 有機化學實驗之基本原理及手續

結 論

初級有機化學實驗之主要目的在於使學生學習普通實驗方法以及認識各種普通有機化合物。吾人首須明瞭有機化學非單為討論有機化合物之符號及其名稱，乃要深究各物質之反應原理以及其恆定不變的特性。因此初學者在實驗時，應須瞭解本書中採用某一種普通方法為製備一種特別化合物，其用意不僅為製此一種特別化合物而已，而且能善推此種方法，作為製備全組中多種其他化合物。

欲使實驗成績優良，須具有正確方法及整飭手續。正確方法代表在實驗時行為之謹慎，實驗步驟之遵守，重要現象之觀察，實驗內容之通體瞭解，以及實驗結果之準確記錄與結論等。整飭手續包括所使用之試劑，裝置之儀器以及所用之報告本等，都須保持整潔及清晰。學校之令每個學生在一學期或一學年內舉行若干實驗，其目的不僅為學習若干製法或製出若干新的有機化合物而已，而在能運用各實驗中所包括之若干基本原則。

實驗室中應注意事項

實驗記錄及報告甚為重要。每個學生務須自備報告本以便隨時將實驗之結果及觀察之現象，詳細記錄，並須收集一些有關於舉行各該實

驗之應須瞭解事項。報告本之格式宜用 8×10 寸之厚皮本而且偶帶有方格紙便於列表及記載物理常數以及繪畫表格等。不可用活葉本為筆記本，至於零篇散葉更所不許。記載概以使用鋼筆及墨水為佳。如有錯誤即用鋼筆刪改或附加註解，不必用橡皮擦去。

初學學生每次實驗時，必須遵照下列各基本手續進行：

(1) 先將每個實驗步驟的引言細讀一遍，以期瞭解該實驗中所應用之原理以及該實驗用意之所在。

(2) 然後將實驗步驟全文詳閱，特別注意所用之危險藥品，以及如何可以免生意外之事，並宜明瞭各步實驗手續之意義。

(3) 在報告本中，須標明實驗題目，實驗手續，各種試法，並寫出各步反應式。

(4) 儀器裝置完畢時，尚未舉行實驗之前，先請教師細為檢查。

(5) 實驗手續須完全按照規定方法進行，並將觀察之現象及實驗之結果立刻記在報告本中。實驗完畢時，將全部裝置拆卸，洗淨玻璃儀器等，以備下次實驗之用。特別是玻璃儀器裏着有膠黏殘質者，當時較易洗去。

(6) 從所得之結果下以結論，並詳細解答各實驗後附寫之習題。

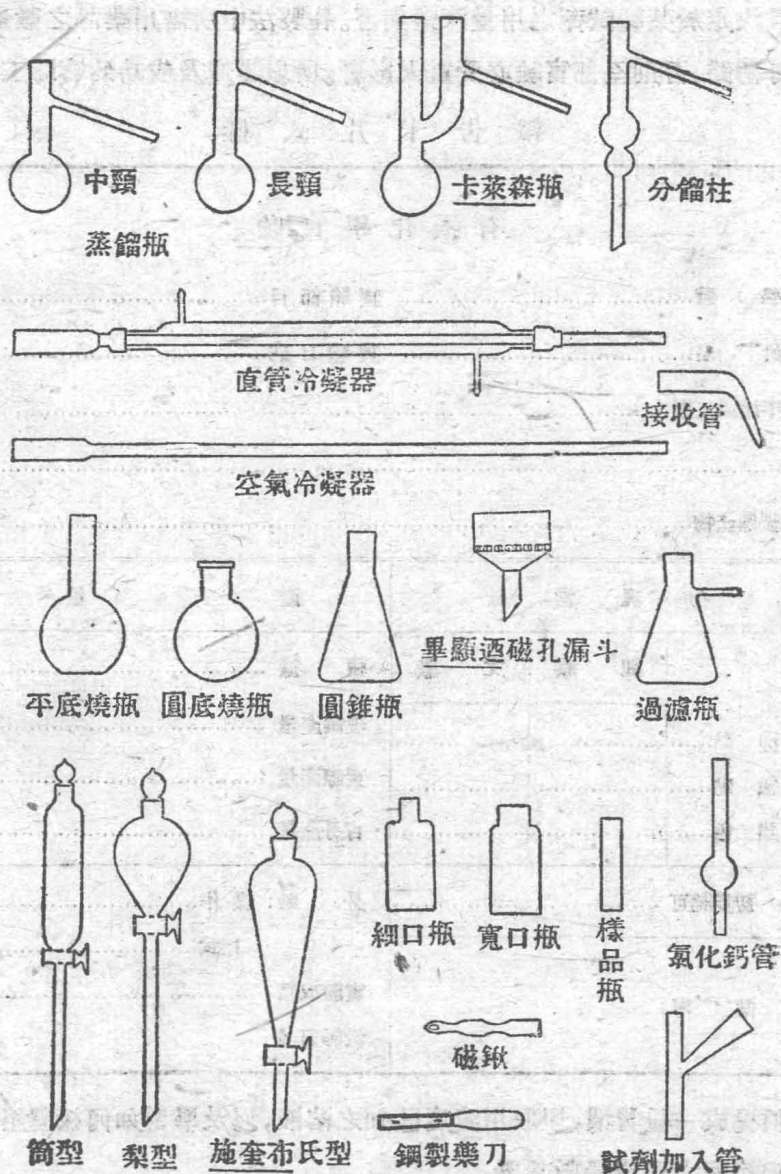
(7) 將上文所說各項記錄，詳書在報告本中；下課時，立即呈繳教師考核。教師得隨堂提問各實驗中所包括之化學原理及各手續之意義。

實驗分數之評定係根據每個學生實驗手續之整飭，工作之技術，以及對於一切與該實驗有關之重要原理與結論等，能否瞭解與掌握。

試劑的取用法

每次實驗中所用之試劑必須按照規定分量稱取。倘若用量不拘十分準確（如在多種試法中），可用大概數量。例如， $1-2 \text{ c.c.}$ 表示一種大

概容積在 1—2 c.c. 之間。初學者在初學時，應將每次所用之原料及試劑加以稱量(普通多用粗天秤及量筒)，逐漸養成估計能力，日久就能預



第 1 圖 普通有機實驗儀器

測某種數量約合若干 c.c. 或若干克, 不必每次稱量。但是初學者仍不可過於任用猜測方法量取。每次實驗之成功與否不但與所用之材料有關, 而且決定於某種試劑之用量適當與否。各製法中所需用藥品之數量, 尤不可稱錯, 否則全部實驗必受重大影響。所以謹慎及成功的實驗工作者

報告卡片式樣

(6×4 吋)

有機化學實驗			
學 號.....		實驗節目.....	
姓 名.....		實驗日期.....	
手續或反應.....			
.....			
製備產物.....			
物 理 常 數			產 量
	觀 察	文 獻	根 據
沸 點.....			理論產量
融 點.....			實際產量
顏 色.....			百分產量
初步認可			分 數: 操 作.....
.....			口 試.....
備 考:			實驗成績
			教師簽名

先須養成一種習慣, 以取用濃度已知之溶液, 以及學習如何校量各種試劑與溶液之指定量數為要。

第一表 常用試劑的濃度表

試 劑	比 重	試 劑 克 數		濃 度
		100 克 中 所 含	100 c.c. 中 所 含	
冰 醋 酸	1.06	99.5 克	105.5 克	17.5 m/l
濃 鹽 酸	1.18	35.4	42.0	12 m/l
稀 鹽 酸	1.08	15	17.5	5 m/l
濃 硝 酸	1.42	70	100	17 f/l
稀 硝 酸	1.20		32.25	6 f/l
濃 硫 酸	1.84	96	176	18 f/l
稀 硫 酸	1.18		24.73	3 f/l
稀氫氧化鈉溶液	1.11	10.0	11.1	3 f/l
濃氫氧化銨溶液	0.90	29	26	15 m/l
稀氫氧化銨溶液	0.96		9.61	5.7 m/l

重量單位及容積單位的互變法

在實驗中，重量單位及容積單位常有互相變易之必要。其關係如下：

設重量 = W ，容積 = V ，密度 = D ，溫度 = t 。

$$\frac{W}{(\text{克})} = \frac{V}{(\text{c.c.})} \times \frac{D}{(\text{克/c.c.})}$$

$$V_t^\circ = \frac{W}{D_t^\circ}$$

某種液體的密度及比重數值在某一溫度時常相差無幾。為計算近似數量時，可以互相通用。但是下文所述的頗為重要，初學者務須明瞭及牢記。液體的密度等於物質的每單位容積的重量。測定密度時，須記明測定時的溫度以及所用的單位名稱。例如，水的密度在 20° 時是

0.9982, 表明每 1 c.c. 水在 20° 重 0.9982 克。密度的標準單位即是 1 c.c. 水在 4° 之重量 (即 1 克)。於是水在 20° 之密度, 就可用此符號表示, $D \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.9982$ 。

液體的比重代表液體的重量與等容積水的重量在同一溫度時之比數。倘要一種液體在 t° 時之比重, 要按照水在 4° 時的重量計算。於是他的比重數值在數字上就完全與他在 t° 時的密度相同。但是一種液體在指定溫度時之比重, 常用同溫度水之重量求出之, 其符號就書為: 比重 $\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$ 或 $D \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$ 。此種比重數值就不等於 20° 時之密度。

比重及密度的互變關係如下: $D \frac{t^{\circ}}{4^{\circ}} = \text{比重} \frac{t^{\circ}}{t^{\circ}} \times D \frac{t^{\circ}}{4^{\circ}} (\text{水})$

使用水溶液或含水試劑時, 如濃鹽酸, 濃硫酸, 95% 酒精之類, 常須算出各溶液中所含溶質的重量。

溶液中溶質的重量係溶液重量乘每克溶液中所含的克溶質, 即係

$$\text{溶液重量} \times \frac{\text{溶質的百分量(重量計)}}{100}$$

為初學者方便計, 將常用的酸及酒精等的物理常數列於書後附錄中。此等數值在化學手冊中以及其他參考書中都有較詳細的記載。

物理常數的使用法可用下題表演:

普通酒精的濃度為 95% (以容積計) 或 92.5% (以重量計)。試求 30 c.c. 酒精中乙醇的重量。酒精密度 (參閱乙醇和水混合液表) 在 20° 時為 0.8112 克/c.c. ($D \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$)

依上式, 30 c.c. 酒精 (92.5%) 的重量 = 30 c.c. $\times$ 0.8112 = 24.34 克

$$\text{乙醇重量}(100\%) = 24.34 \text{ 克} \times \frac{92.5}{100} = 22.5 \text{ 克}$$

上列二式可以合為一式:

$$\text{乙醇重量} = 30 \text{ c.c.} \times 0.8112 \times \frac{92.5}{100} = 22.5 \text{ 克}$$

採用下列公式，可以計算其他溶液中溶質的含量：

溶質重量 = 容積 × 溶液密度 (即比重) × 溶液之百分濃度

$$W(\text{純溶質}) = V^{\circ} \times D \frac{t^{\circ}}{4^{\circ}} \times C(\text{濃度, 以重量計})$$

有機化合物的提淨方法

無論爲自然產的或用合成方法製得的有機化合物，常是不純粹而夾雜有其他物質。所以有機化合物的提淨手續就成爲有機化學實驗中一種極重要的工作。常用的提淨方法有三種：(1)蒸餾 (Distillation)，(2)結晶 (Crystallization)，(3)提取 (Extraction)。提淨方法之選擇按照各該化合物的性質而不同，但以能除去特種雜質爲目的。

初步實驗之目的，專爲訓練學生對於實驗的基本手續使能純熟及瞭解。因此在下文各初步實驗中，先揀選數種較重要的基本工作爲訓練初學者的先導。

物理常數 (Physical Constants)

任何純粹化合物都各有各的特殊物理性質 (Physical properties)。此種性質自與其他化合物的物理性質不同。在同一化合物中並在同樣情形之下，他的任何部份的物理常數都是完全相同的。故欲斷定一種有機化合物是否純粹，先要測定他的物理常數並與純粹的同一化合物的物理常數相比。此種純粹化合物的物理常數可在化學文獻中查出。

最常用的物理常數如下：(1)融點 (固體物)，(2)在已知壓力時的沸點 (液體物或融點較低的固體物)，(3)在某一種溫度時的密度 (液體)，(4)折光度 (常用於液體物)，在某一種溫度及特別波長的光中。

其他可用之物理常數，如在各種溶劑中的溶度 (Solubility)，分子量 (Molecular weight)，表面張力 (Surface tension)，介質常數 (Dielectric constant)，旋光度 (Optical rotatory power) 等。但在這許多的物理常數中，最重要而且最常測定的卻是融點及沸點。