

高等学校教材

大学有机化学实验

李妙葵 贾瑜 高翔 李志铭 编著

姚子鹏 审订

内 容 提 要

本书共包括五大章。其中第一章是绪论,包含了学生实验守则、安全知识、有机化学实验仪器反应装置的介绍、手册与文献的查阅和实验室的环境保护等内容。第二章包含了有机化合物的熔点、沸点、折射率、旋光度等物理常数的测定。第三章是合成实验,我们以经典的和有代表性的有机化学反应类型为主线,在加强合成实验训练、强化分离和纯化操作的指导思想下,根据无毒化、绿色化和实用化选编了58个实验。其中55~58为多步骤系列反应,供学生在单元实验操作和训练的基础上进行综合训练。大部分实验都将反应、合成、分离、提纯、物性的测定和波谱鉴定等环节串联成一体。第四章包含了18个基本操作,其中5个主要基本操作附有基本操作实验。第五章为附录,包含多个实用性表格供参考。

本书可作为综合性大学化学、应用化学、高分子、材料、生物、环境、医学和药学等专业的教学用书,工科、师范类院校也可选用。

前 言

复旦大学化学系在有机化学实验教学上有优良的传统和扎实的基础,早在1960年化学系有机化学教研组就编著出版了《有机化学实验》,1978年由兰州大学化学系和复旦大学化学系有机化学教研室合编出版的《有机化学实验》,于1988年获国家教委优秀教材一等奖,该书于1993年再版,1991年谷珉珉、贾韵仪、姚子鹏等编写的《有机化学实验》由复旦大学出版社出版。

随着有机化学实验技术的不断发展,以及现代分析手段在有机化学领域的广泛使用,以上教材已不能满足和适应新世纪有机化学实验教学的要求。在1996年复旦大学化学系化学课程体系改革的基础上,1999年开始进行实验课程系统改革。编者们在原教材和我系多年有机化学教学经验基础上,参考了国内外同类教材,在最近几年中对有机化学实验的教学内容和手段已经进行了较大的变革并着手编写本教材。本教材早已被列入复旦大学“十五”本科课程建设项目。

本教材包括五大部分。其中第三部分是合成实验。我们以经典的和有代表性的有机化学反应类型为主线,在加强合成实验训练,强化分离和纯化操作的指导思想下,根据无毒化、绿色化和实用化选编了50多个实验。大部分实验都将反应、合成、分离、提纯、物性的测定和波谱鉴定等环节串联成一体。

在合成实验部分,我们还选编了几组多步骤系列反应,供学生在单元实验操作和训练的基础上进行综合训练。这样不仅节省了药品的消耗,减少了单元合成产物的积压对环境的污染,缩短了教学时间,更增添了实验内容的研究性和探索性,是培养学生实践能力和综合能力的重要一环。

有机化学微型实验是20世纪80年代开始受到重视,并在国内外迅速发展的实验方法和技术。本书没有单独选编微量实验,但选编了部分多步骤系列实验,操作由常量到半微量再到微量,可供学生在掌握了扎实常量操作技能的基础上,选做部分实验,最后用微型制备仪器合成目标产物。以增强学生科研工作的能力。

近几十年来,世界各国已日益重视化学品对环境的污染和对人类健康的危害,纷纷制订了许多有关化学物质环境保护的法律条例。实验室工作人员和学生经常接触种类繁多的各种化学品,使用处理不当,不仅对实验人员自身健康产生不利影响,也会污染环境。为重视实验室的环境保护,本书在第一章绪论中增加一节“实验室的环境保护”并对每个实验提出了排风标准、废物处理的具体数据和做法,选用本教材的单位可参照处理。

本书由李妙葵、贾瑜、高翔和李志铭编著,张鲁雁参编部分实验,书中的实验仪器图由金幼铭拍摄,插图由金幼铭绘制,全书由姚子鹏教授审订。在此感谢张剑霞、陈小丽、章慧琴、奚伟军等对本书编写做了许多工作。

本书可作为综合性大学化学、应用化学、高分子、材料、生物、环境、医学和药学等专业的教学用书,工科、师范类院校也可选用。由于水平有限,考虑也不全面,望选用本教材的教师和有关人员提出宝贵的意见。

目 录

第一章 绪论.....	1
一 学生实验守则.....	1
二 有机化学实验的要求.....	2
三 有机化学实验室常见事故的预防和处理.....	3
四 实验室的环境保护.....	6
五 辞典手册与文献的查阅.....	7
六 有机化学实验常用玻璃仪器	12
七 玻璃仪器的洗涤与干燥	13
八 有机化学实验常用仪器设备	13
九 常用的有机反应装置	17
十 常用有机溶剂及纯化	18
第二章 有机化合物物理常数的测定	22
一 熔点的测定	22
二 沸点的测定	26
三 折射率的测定	27
四 旋光度的测定	29
第三章 合成实验	32
一 配合物的合成	32
实验 1 双甘氨酸合铜(II)一水合物顺、反异构体的制备.....	32
实验 2 乙酰丙酮锰的制备	33
二 亲核取代反应	34
实验 3 1-溴丁烷的合成	35
实验 4 2-氯丁烷的合成	36
三 酯化反应	39
实验 5 乙酰水杨酸(阿司匹林)的合成	40
实验 6 乙酸异戊酯(香蕉水)的合成	41
实验 7 邻苯二甲酸二丁酯(一种增塑剂)的合成	43
实验 8 苯甲酸乙酯的合成	44

实验 9	水杨酸甲酯(冬青油)的合成	46
实验 10	苯甲酸丁酯的合成	48
四	Grignard 反应	50
实验 11	2-甲基-2-己醇的合成	51
实验 12	1-苄基环戊醇的合成及脱水	53
实验 13	三苯甲醇的合成	56
五	Friedel-Crafts 反应	59
实验 14	对甲苯乙酮的合成	60
实验 15	二苯甲酮的合成	62
实验 16	2-叔丁基对苯二酚(TBHQ,一种食用抗氧化剂)的合成	63
六	Williamson 制醚法	68
实验 17	苯氧乙酸的合成	69
实验 18	甲基叔丁基醚(无铅汽油中的抗震剂)的合成	70
七	羟醛缩合反应	71
实验 19	3-苯基-1-(4-甲基苯基)丙烯酮的合成	72
实验 20	4-苯-3-丁烯-2-酮的合成	73
实验 21	4-甲基-4-羟基-2-戊酮的合成	75
八	Claisen 酯缩合反应	75
实验 22	乙酰乙酸乙酯的合成	77
实验 23	2-乙基-2-己烯醛的合成	79
九	Cannizzaro 反应	79
实验 24	苯甲酸和苯甲醇的合成	80
实验 25	香料洋茉莉醇的合成	83
十	氧化反应	84
实验 26	环己酮氧化合成己二酸	85
实验 27	环己酮绿色氧化合成己二酸	86
实验 28	3-吡啶羧酸(烟酸)的合成	87
实验 29	环己醇氧化合成环己酮	88
十一	还原反应	89
实验 30	二苯甲醇的合成	90
实验 31	对甲基苯胺的合成	92
实验 32	氢化肉桂酸的合成	92
十二	Perkin 反应	94
实验 33	肉桂酸的合成	95
实验 34	2-呋喃基丙烯酸的合成	96

十三 Sandmeyer 反应·····	98
实验 35 对氯甲苯的合成·····	99
实验 36 甲基红的合成·····	101
实验 37 甲基橙的合成·····	102
十四 Skraup 反应·····	104
实验 38 喹啉的合成·····	105
实验 39 8-羟基喹啉的合成·····	107
十五 Witting 反应·····	108
实验 40 亚磷酸三乙酯的合成·····	109
实验 41 反-1,2-二苯乙烯的合成·····	110
十六 相转移催化反应和卡宾反应·····	111
实验 42 氯化苄基三乙铵的合成·····	114
实验 43 (±)苯乙醇酸(扁桃酸)的合成·····	114
实验 44 7,7-二氯二环[4.1.0]庚烷的合成·····	116
实验 45 2,4-二硝基苯磺酸钠的合成·····	117
十七 外消旋体的拆分·····	118
实验 46 外消旋 α -苯乙胺的拆分·····	119
实验 47 苯乙醇酸外消旋体的拆分·····	120
十八 金属有机化合物的合成·····	121
实验 48 二茂铁的合成·····	122
十九 天然产物的提取和分离·····	123
实验 49 茶叶中提取咖啡因·····	124
实验 50 蔬菜叶中色素的提取和分离·····	125
实验 51 从橙皮中提取柠檬烯·····	127
实验 52 花椰菜中核酸的分离和鉴定·····	128
实验 53 从牛奶中分离鉴定酪蛋白和乳糖·····	129
实验 54 头发中提取 L-胱氨酸·····	131
二十 多步骤系列反应·····	132
实验 55 2,4-二氯苯氧乙酸(一种植物生长素)的合成·····	133
实验 56 间羟基苯甲醛的合成·····	135
实验 57 硝苯吡啶(药物心痛定)的合成·····	136
实验 58 安息香系列反应·····	138
第四章 基本操作技术·····	149
一 加热与冷却·····	149

二	气体吸收装置	151
三	萃取	152
四	干燥	154
五	重结晶	158
六	常压蒸馏	163
七	减压蒸馏操作	165
八	水蒸气蒸馏	168
九	简单分馏	169
十	升华操作	171
十一	柱层析	172
十二	薄板层析	178
十三	纸层析	181
十四	红外光谱	182
十五	核磁共振	187
十六	气相色谱	191
第五章	附录	194
一	常用元素相对原子质量表	194
二	常用酸碱的相对分子质量及浓度	194
三	常用酸碱溶液百分浓度与摩尔浓度对照表	195
四	酸碱溶液密度及百分组成	196
五	水的蒸气压表(0 ~ 100)	199
六	常用有机溶剂在水中的溶解度	200
七	常见二元共沸混合物	200
八	常见三元共沸混合物	201
九	部分有机化合物的酸离解常数	202
十	常见有机化合物的物理常数	203

第一章 Part 1

绪 论

一 学生实验守则

为保障实验正常进行,避免实验事故,培养良好的实验作风和实验习惯,学生必须遵守下列守则:

- 1) 实验前认真预习,明确目的、要求、步骤,安排好实验计划,写好预习报告。
- 2) 准时进实验室,不应迟到。迟到时间较长者,则该次实验不计成绩。不得随便请事假,确有事者必须有证明,病假应有病假单。
- 3) 为确保实验安全进行,进实验室应穿白大衣,戴防护眼镜。不得穿短袖衣和短裤,不得穿拖鞋或凉鞋。女同学长发应扎在背后,男同学领带应系好。
- 4) 实验时应集中精力,遵从教师指导,按照要求进行实验,认真操作,仔细观察,积极思考,并如实记录实验数据和现象。不得用铅笔和纸片记录,更不得拼凑伪造数据和抄袭他人实验记录,若发现有伪造、抄袭行为,实验作零分处理。
- 5) 保持实验室安静,不准大声喧哗,不得在实验室到处随便走动。携带化学药品走动时应小心,不与其他同学碰撞。
- 6) 注意实验室环境的清洁,并经常保持桌面、地面、水槽整洁。不乱丢纸屑杂物,不随地吐痰,不准抽烟和吃食物。
- 7) 严格遵守操作规程,注意安全,一旦发生事故应立即切断电源、火源,并立即向指导教师报告。
- 8) 爱护公物,小心使用公用物品。不得擅自用与本实验无关的仪器设备。
- 9) 按量取用试剂,注意节约。量取药品后应及时盖紧原瓶盖,并放回原处。废酸、废液应倒入指定的回收瓶内,切勿倒入水槽。产物应回收。
- 10) 实验结束后应洗净玻璃仪器,整理好实验用品,擦干净桌面,检查关闭所有的水、电、煤气。将实验记录交指导教师批阅,经同意后方可离开实验室。
- 11) 认真完成实验报告。凡不符合要求的实验报告须退回重写。
- 12) 轮流做值日生,并履行职责。值日生职责为:在实验结束后打扫实验室,倒清废物,整理公用仪器、物品,检查水、电、煤气,关好门窗。
- 13) 严格遵守仪器赔偿制度,损坏仪器按价赔偿。

二 有机化学实验的要求

有机化学是一门以实验为基础的学科。许多化学理论与规律来自于实验,同时理论与规律的应用,也依赖于实验的探索与检验。有机化学实验是培养学生实践能力、科研能力和综合素质极其重要的环节和手段,所以这是一门十分重要和必不可少的课程。本实验单独设课,单独评分。

有机化学实验首先要进行基本技能的严格、规范的操作训练,同时培养学生自我拓宽知识的能力和创新能力。经过正规、系统的训练,掌握有机化学实验教学大纲中要求的基本操作技能和独立进行化学实验的能力,掌握有机化合物的重要性质和基本反应,掌握化合物的合成、分离和鉴别方法,掌握独立进行科学研究的方法。学生要学好这门课,首先要有正确的学习态度,还要有正确的学习方法。

1. 认真预习

在实验前必须认真预习,对实验的整个过程要心里有数,才能使实验顺利进行,得到较大收获并达到预期的效果。在预习时首先要认真阅读实验书和有关参考资料,明确实验目的,掌握试剂与产物的物理常数;了解涉及的实验技术的基本原理、操作、实验装置,特别是实验的关键之处,注意实验的安全事项。认真做好预习报告。

预习报告用练习本写,内容包括实验题目,实验日期,实验目的,实验步骤,空出适当部位作现象记录。在实验时原则上要求不带实验教材,只带预习本。若发现未写预习报告者,责令暂停实验,补写并达到预习基本要求后再做实验。

2. 正确操作

学生在教师的指导下独立进行实验是实验课的主要环节,也是训练学生正确掌握实验技术,达到提高能力的重要手段。原则上应按教师的讲解,教材上提示的步骤、方法、试剂用量及反应条件来进行。合成化学实验教学后期,在学生已掌握了一定的实验操作技能并能独立进行实验的基础上,若学生能提出新的实验方案,可与教师讨论,教师认为可行后,方可进行试验。

学生在实验时应做到:认真操作,仔细观察,一丝不苟,并及时、如实地记录现象。实验应有条有序。实验过程中应勤于思考,力争自己解决问题。准确称量,不虚报结果,培养实事求是、严谨的科学态度。不随便乱扔废物废纸,做到桌面、地面、水槽三净,养成良好的实验习惯。

3. 认真、及时完成报告

完成实验报告是对已做过的实验进行归纳和提高的过程。有助于把直接的感性认识提高到理性认识,巩固已取得的收获。学会写实验报告,对今后科研论文的写作是一种很好的训练。

实验报告包括以下内容:

- (1) 摘要
- (2) 关键词
- (3) 引言
- (4) 实验部分
- (5) 实验结果与讨论

实验结果包括产物的物态、重量、产率、熔点、沸点等。

在有机化学实验中产率的计算:

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

理论产量是根据反应方程式计算原料全部转化为产物的数量。有时为提高产率,常常要增加某一反应物的用量,这时理论产量应按原料使用量最少的计算。

在合成化学实验中,由于某些反应在一定条件下达到平衡,原料不能完全转化为产物,而有些反应比较复杂,部分原料消耗在副反应中,甚至生成的产物也有一些可能转化成其他物质,在分离纯化过程中损失了,因此实际产量往往低于理论产量。

实验讨论 这是将实验的现象及所得的实验结果综合归纳、分析提高的过程。对自己在实验中存在的问题进行分析,或对实验提出改进意见。在实验报告中以书面的形式展开讨论,对于提高总结能力和创新能力是很有好处的。

(6) 参考文献

4. 实验评分与考核

实验教学环节的特点是实践性,整个教学过程主要是学生自己动手做实验,因此每次有机化学实验既是对学生能力培养和训练的过程,也是对学生能力的考核过程。评分的标准从操作能力、观察能力、分析能力、解决问题的能力、书面表达能力、实事求是的科学态度以及良好的实验习惯等方面综合考虑。每次实验根据学生的预习是否充分;基本操作是否正确、规范、熟练;观察与记录现象是否仔细、认真;实验结果是否达到要求;实验的习惯、作风是否严谨来进行评分。学期结束进行实验考核,与平时成绩综合评分。

三 有机化学实验室常见事故的预防和处理

进行有机化学实验必须高度重视实验室的安全问题。做到“走进实验室,安全记在心。”为了预防和减少实验事故以及万一发生事故能及时正确处理,尽可能减轻危害,必须对常见事故的发生原因、预防方法及处理措施有所了解。实验室中常见的事故有下列几种。

1. 着火、爆炸

有机化学实验中使用的原料、溶剂大多是易燃的,且在室温时具有较大的蒸气压(特别是低沸点的溶剂),易挥发。当空气中混杂的易燃溶剂的蒸气或易燃、易爆气体的浓度在它们的爆炸极限范围之内,室温又在它的闪燃点温度以上时,一有明火或火星就会立即爆炸。一些常用溶剂的爆炸极限见表 1-1。

表 1-1 常用易燃溶剂蒸气爆炸极限

名 称	沸点/	闪燃点/	爆炸范围/体积%
二硫化碳	45	- 30	1.3 ~ 50.0
乙 醚	35	- 45	1.9 ~ 36.8
丙 酮	56	- 20	2.6 ~ 12.0
己 烷	68	- 22	1.1 ~ 7.5
苯	80	- 11	1.3 ~ 7.1
乙酸乙酯	77	- 4	2.2 ~ 11.0
甲 苯	110	4	1.2 ~ 7.1
甲 醇	65	11	6.7 ~ 36.0
乙 醇(100%)	79	13	3.3 ~ 19.0

异丙醇	82	12	2.0 ~ 12.0
-----	----	----	------------

由表 1-1 可知,这些常用溶剂的闪燃点温度都在室温以下,其中以乙醚、二硫化碳等最危险,它们的沸点低,蒸气压高,爆炸极限的下值很小,范围又大,故使用时须特别小心。

实验室要使用煤气灯、电加热装置,各种电器的使用也往往会产生电火花,都会使易燃有机溶剂燃烧,所以着火燃烧是有机实验室中最常见的事故。为避免火烧,必须注意下列事项。

1) 防火的基本原则是使易燃有机物尽可能远离火源。盛放易燃溶剂的容器要妥善保管,不得靠近火源,数量较大的易燃有机溶剂应放在危险药品柜内,存放时应注意不得将易燃有机物与氯酸钾、浓硝酸、高锰酸钾等强氧化剂放在一起。因它们接触后会发生激烈反应,引起燃烧或爆炸。

防止易燃有机物的蒸气外逸。因有机物蒸气密度都较空气大,若蒸气外逸会沿桌面或地面飘移至较远处,或沉积在低洼处,遇火即会引起燃烧或爆炸。必须严格遵守下列规定。

① 不能用烧杯等开口容器盛放有机溶剂。倾倒溶剂时应远离火源,最好在通风橱中进行,倾倒后立即将溶剂瓶盖盖紧。

② 不可用火直接加热盛易燃有机溶剂的烧瓶,应根据液体沸点高低选择使用石棉网、水浴、油浴或砂浴等方式加热。注意不能将烧瓶紧贴石棉网或浴底,以免造成局部过热。还应根据液体沸点的高低选用水冷凝管或空气冷凝管冷凝。冷凝水应保持畅通,否则大量有机溶剂会来不及冷凝而外逸易造成火灾。

③ 回流和蒸馏液体时应加沸石,以防液体因过热暴沸而冲出。若在加热时发现未放沸石,应停止加热,待稍冷后再加,否则在过热溶液中加入沸石会导致液体迅速沸腾,冲出瓶外而引起火灾。

④ 进行易燃物质热过滤时,必须关闭火源后倾倒溶液,不能边加热漏斗边过滤溶液。

⑤ 在常压操作时,既要防止易燃有机溶剂蒸气外逸,又切忌组成密闭体系。全套装置应有与大气相通之处。蒸馏乙醚等易燃有机溶剂时,接液管支管应用橡皮管连接后通入下水道。

2) 减压蒸馏时,应使用圆底烧瓶或吸滤瓶作接受器,不可用锥形瓶,否则会发生炸裂。用高压釜进行加压操作时,应经常注意釜内压力有无超过安全负荷。使用封管时应注意作封管的玻管的厚度是否均匀适当。要在一定的防护措施下进行加压操作。

3) 使用易燃易爆气体,特别是乙炔和氢气时,应保持室内空气畅通,严禁明火,并防止一切明火的发生,如敲击、鞋钉摩擦等产生的火花,电源开关应用防爆开关。

4) 煤气开关及煤气橡皮管应经常检查,保持完好。实验室应经常通风透气。

5) 多硝基化合物、叠氮化合物在较高温度或受到撞击时会自行爆炸,需小心取用,妥善存放。金属钾、钠遇水会爆炸,在使用时必须避免接触水、湿抹布、湿的仪器或湿的台面等。重氮盐在干燥时会爆炸,需随制随用,如需作短期存放,应保存在水溶液中。过氧化物、氯酸钾等遇到较强还原剂时会剧烈反应而爆炸,故应避免与还原剂混放。有些化合物如共轭烯烃、醚类(最常见的是乙醚和四氢呋喃),久置后会生成易爆炸的过氧化物,须经特殊处理后才能使用。在蒸馏这类化合物时切忌蒸干。

上面我们列举了一些可能发生着火和爆炸的危险,但是只要严格按照操作规程,胆大心

细地操作,事故都是可以避免的。

一旦发生火灾,紧急处理的方法是,首先要保持沉着冷静,不要惊慌失措。应立即关闭煤气,切断电源,移开附近的易燃物质,再根据具体情况采取灭火措施。

1) 小火:少量溶剂着火,切勿用嘴去吹,可以任其烧完。烧瓶内的溶剂着火可用石棉网或湿抹布盖灭。其他小火也可用湿布或黄沙盖熄。

2) 大火:对于有机溶剂、油浴等着火应立即用灭火器从火的四周向中心扑灭,不可用水浇,因有机物会浮于水面上继续燃烧并随着水的流动迅速扩散。电器着火时不可用泡沫灭火器灭火。

3) 衣服着火:应立即打开喷淋器(图 1-1),淋水灭火,或就地躺倒滚动将火压灭。不可带火奔跑,以免火势扩大。

2. 中毒

许多化合物对人体有不同程度的毒害,其毒性有大有小,有急有慢,作用的方式和伤害的部位各不相同,摄入方式最常见的是通过呼吸道和皮肤沾染,所以在使用有毒化学试剂时应注意以下几点。

1) 试剂取用后应立即盖好瓶盖,以防其蒸气大量挥发。保持空气流通,使空气中有毒气体的浓度降至允许浓度之下。

2) 细心规范操作,防止药品试剂沾染皮肤,不能用手直接接触及药品。

3) 有机实验必须在通风橱里进行。实验后的残渣、残液必须倒入指定的回收瓶里妥善处理,不准乱倒。使用过的器皿应及时清洗。

4) 实验后应用肥皂反复洗手。如果发生了中毒事故,应根据以下的情况分别处理:若感到有窒息、头晕、恶心等轻微中毒症状,应立即停止实验,到空气新鲜处做一做深呼吸,若中毒昏倒,应立即抬到空气新鲜处平卧休息,若严重昏迷,或出现斑点、呕吐等症状,应及时送医院治疗。

3. 烫伤、割伤

实验中常使用沸水浴、空气浴加热,在拿热的器皿时,皮肤触及后会被烫伤。被烫伤后应涂上蓝油烃或烫伤膏。

在实验中因打破玻璃器皿处理碎玻璃时易割伤,在切割玻管、玻棒时因未锉好,折断时易被割伤。割伤的处理应先取出伤口中的碎玻璃,用蒸馏水冲洗后,撒上止血粉,用纱布或护创胶布包扎,若伤口过大,应送医院治疗。

4. 化学试剂灼伤

1) 酸:应立即用大量水冲洗,再用饱和碳酸氢钠溶液洗,最后用水洗,严重时要消毒,吹干后涂烫伤油膏。

2) 碱:应立即用大量水洗,再用 20% 醋酸溶液洗,最后用水洗,吹干后涂烫伤油膏。

3) 有机试剂:如溴、氯苯等灼伤,立即用大量水冲洗,再用酒精擦,然后涂上甘油或烫伤油膏。

5. 试剂溅入眼内



图 1-1 喷淋装置



1-2 洗眼器

先用洗眼器(图 1-2)大量水冲洗,若酸溅入,再用 1% 碳酸氢钠溶液冲洗;若碱溅入,再用 1% 硼酸溶液洗,最后用洗眼器大量水冲洗。

四 实验室的环境保护

高等院校基础化学实验室需用大量种类繁多的化学药品,它们挥发出来的有毒、有害蒸气会直接损害实验人员的身体健康,实验产生的废渣、废液若不经处理任意丢弃,会污染环境;学生在萃取、蒸馏时使用的大量有机溶剂若不回收,不仅浪费而且会产生危险和有害的不良后果。本节专门对这些问题进行讨论,并作出有关规定,以保护实验室的环境尽量洁净,减少污染。

(1) 关于有毒有害蒸气或气体的安全使用措施

有机溶剂或各种试剂散发的蒸气都具有或大或小的毒性,长期吸入更会对人体造成严重的危害,任何化学品都不要直接去嗅闻。国际国内对各种化学品蒸气在空气中的允许浓度都作了相应的规定。本书的合成实验大多都列了下面的表格。

化合物	TLV-TWA ppm	TLV-STEL ppm	10% 泄漏或挥发 mg	需空气体积 m^3	排风量 $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

表中的第二栏 TLV-TWA 是英文 Threshold Limit Value-Time Weighted Average 的缩写。译名是时间重量平均极限值,它是指一个人在某环境中一天工作 8 h,每周工作 40 h,所能允许的某化学品蒸气的平均最高浓度,单位 ppm 或 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。例如:苯是 1 ppm 或 $3.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,即一个人在含有苯蒸气的环境中工作,苯蒸气的平均浓度应在 1 ppm 以下。由于各国制订标准不一,为保险起见,我们选用了尽可能低的 TLV-TWA 值,又因某些试剂的 TLV-TWA 值未能查到,它们的 TLV-TWA 值采用了与它们结构相近的化合物的数据,或稍有变动。

表中的第三栏 TLV-STEL 是英文 Threshold Limit Value-Short Terms Exposure Limit 的缩写,译名是短时暴露极限值,这是指即使在 TLV-TWA 所规定的平均浓度以下,但是不能有 15 min 以上处在所超过的极限浓度环境中。因为虽然接触时间较短,但浓度较高也会对人体健康产生有害影响。这栏数据尚不齐全。

表中第四栏“10% 泄漏或挥发”是一种大约的估计。倾倒试剂可能引起泄漏,瓶子开口或进行蒸馏、回流、萃取等操作时都会引起试剂挥发。10% 是一种比较保守的估计,所列毫克数以一间实验室同时有 32 位同学做实验进行计算。

表的第五栏“需空气体积 m^3 ”是根据所泄漏或挥发的某试剂或溶剂的蒸气量,根据 TLV-TWA 计算出来的所需空气的体积。

表中最后一栏“排风量”是根据上一栏中某物质蒸气所需空气体积按 6 h 实验时间计算出来的每分钟所要排放的空气中的量。实验室的空气体积未计在内。根据各实验最大的排风量,可以估计实验室安装的排气风扇或抽气马达的功率。

(2) 关于学生实验产品的处理

收集到的学生实验产品的一部分可作为原料使用到其他实验中,如:苯甲醛歧化反应制得的苯甲酸用于下一学期学生的重结晶训练,或用作合成苯甲酸乙酯或苯甲酸丁酯的原料。尽可能安排连续的系列实验,这样可减少学生实验产品的种类和产品的积压,并争取学生实验产品能为科研或其他单位使用。

(3) 关于废溶剂的处理

学生在萃取以及柱层析等实验操作中都会产生数量不少的有机溶剂,切莫让学生倒入水槽。有机溶剂倒入水槽既污染环境又易造成火灾。应视不同情况分别对待。一般溶剂与含卤素溶剂应分别回收和处理。对于单组分的溶剂,可干燥后蒸馏回收;柱层析使用的洗脱剂干燥后蒸馏,作下次实验使用。蒸后的残液按(4)处理。

(4) 关于其他废液和废渣的处理

对于不能处理的废液和废渣,应集中回收由有关部门专门处理。

五 辞典手册与文献的查阅

实验前查阅有关手册和文献的主要目的是查找实验中用到的各种化合物的物理常数、化学性质等,以作为实验前选择仪器装置、操作方法和安全措施的依据。同时经常查阅文献,尤其是有机化学的文献,可以不断了解、掌握、运用和发现有关的新知识、新技术。

有关有机化学的文献资料非常多,常用的有工具书,实验参考书,化学文摘和期刊杂志等。

(一) 工具书

1. 化工词典(王箴主编.北京:化学工业出版社,第四版,2000)

这是一本综合性化工工具书,收集了有关化学、化工名词16000多个。其中有机化合物都列出分子式、结构式、基本的物理化学性质、熔点、沸点、密度、溶解度等数据,并有简单的制备方法和用途说明。各名词后加注了英文名称,书末有英文索引。

2. 《精细化工辞典》(吴大全主编.北京:化学工业出版社,1998)

本辞典收集了无机化学品,有机工业化学品,生物化工等名词2440多个。着重介绍这些产品的化学结构、性能、制法、配方、主要用途、应用原理、应用效果和发展趋势。

3. Handbook of Chemistry and Physics

这是一本英文的化学与物理手册,是一本完整和详细的手册。内容由数学用表、元素和无机化合物、有机化合物、普通化学、普通物理常数和其他6个部分组成。有机化合物在第3部分,按化合物的英文名字的字母顺序排列。在查阅时若不知英文名字可通过后面的分子式索引查阅。

4. 《CRC化学和物理手册》(CRC Handbook of Chemistry & Physics; D. R. Lide & Jr Lide, Boca Raton: CRC Press, 82th ed., 2001)

是美国化学橡胶公司(Chemical Rubber Co.)出版的一部著名的化学和物理学科的实用手册,初版于1913年,以后逐年改版。最近的新版每两年出版一次,每版都要修订,其编排体例和收录内容不断更新和发展。第82版收录了近2000种有机和无机化学物质,包括最基本的化学、物理和物理化学数据,含300余张图表。本书内容丰富,不仅提供了

化学和物理方面的重要数据,而且还提供了大量科学研究和实验室工作所需要的知识。全书分6部分:A.数学用表;B.元素与无机化合物,首先介绍了各元素的发现简史,然后列表介绍无机化合物的物理常数。常数表按元素和无机化合物的字母顺序排列,盐类放在金属名称项下;C.有机化合物,列表介绍有机化合物的物理常数。有机化合物按母体名称的字母顺序排列,相同母体再按取代基名称的字母顺序排列;D.普通化学,内容包括元素和化合物的热力学性质、酸碱在水溶液中的离解常数,元素和化合物的蒸气压,水溶液的渗透系数和电导率,有机化合物的燃烧热、生成热等;E.普通物理常数,内容包括力学、热学、电学、磁学、光学的常数;F.其他,内容包括密度、摩擦系数、表面张力、黏度、无机物和有机物的临界温度和压力、化学键强度以及物理学和化学常用的缩写和符号,物理学上的单位和名称等。

5. 《兰氏化学手册》(Lange's Handbook of Chemistry; J. A. Dean, McGraw-Hill, 15th ed., 1998. 魏俊发等译,北京:科学出版社,2002)

是一部资料齐全、数据翔实、使用方便,供化学及有关科学工作者使用的单卷式化学数据手册,在国际上享有盛誉。自1934年第1版问世以来,一直受到各国化学工作者的重视和欢迎。全书分11个部分,包括数学、综合数据和换算表、原子和分子结构、无机化学、分析化学、电化学、有机化学、光谱法、热力学性质、物理性质及杂录,正文以表格形式为主,所列数据和命名原则均取自国际纯粹与应用化学联合会最新数据和规定。

6. The Merk Index

这本书收集了1万多种化合物。主要是有机化合物和药物的性质、制备和用途,并附有参考文献。化合物按英文名字的字母顺序排列,可通过分子式索引和主题索引进行查阅。

7. 《海氏有机化合物词典》(Heilbron's Dictionary of Organic Compounds; J. Buckingham, Chapman & Hall, 5th ed., 1982)

于1934—1937年出第1版,由I. Heilbron主编;1965年出第4版,正编5卷;1965—1979年每年出1个补编,共15个补编;1982年出版第5版。该词典提供了有机化合物的化学结构、物理、化学和其他性质、有关的参考文献及美国化学文摘登记号。全书共7卷。前5卷按化合物名称的字母顺序排列,后2卷分别为化合物名称索引和分子式索引、杂原子索引、CAS登记号索引。本书第3版有中译本,书名为《汉译海氏有机化合物辞典》,共4卷,1966年由科学出版社出版。

8. Vogel Textbook of Practical Organic Chemistry(Fifth Edition, Pearson Education Limited 1989, 沃氏实用有机化学教程,第5版,皮尔森教育出版公司2004)

这是一本较经典的有机化学实验教科书。它提供了有关有机化合物的制备方法和化学分析等,一般常用有机化合物的制备方法都能查到,实验步骤也较成熟。

9. 《有机化合物词典》(Dictionary of Organic Compounds; J. Buckingham, F. MacDonald, New York: Chapman & Hall, 6th ed., 1995)

本词典是7卷本,正文5卷,6、7卷为索引卷。条目组成内容及功能同《无机化合物词典》。有CD-ROM数据库(Dictionary of Organic Compounds on CDROM)。

(二) 期刊杂志

1. 中文杂志

主要有“中国科学”、“化学通报”、“化学学报”、“化学世界”、“有机化学”、“高等学校化学学报”和各综合性大学自然科学版等。

2. 英文杂志

与有机化学有关的英文杂志最常用的有：

- ① Journal of Chemical Society ,简称 J. Chem. Soc.
- ② Journal of The American Chemical Society ,简称 J. Am. Chem. Soc.
- ③ The Journal of Organic Chemistry ,简称 J. Org. Chem.
- ④ Tetrahedron Letters
- ⑤ Synthesis
- ⑥ Organic Letter ,简称 O. L.
- ⑦ Synthesis Communication ,简称 Synth. Commun.
- ⑧ Heterocycles
- ⑨ Chemical Communication ,简称 Chem. Commun.

上述各期刊目前均已有网上资源 ,可通过一定渠道快速地查阅到最新的文献资料。

(三) 化学文摘

化学文摘是将大量分散的各种文献加以收集、摘录、分类整理后的一种杂志。以美国化学文摘(Cheical Abstracts ,简称 C. A. 或 CA)最为重要。CA 的索引比较完善 ,有期索引、卷索引 ,每 10 卷有累积索引。可通过分子式索引(Formula Index)、化学物质索引(Cheical Substance Index)、普通主题索引(General Subject Index)、作者索引(Author Index)、专利索引(Patent Index)等进行检索。

(四) 网络信息资源

1) 高校图书馆网站 如 <http://njuct.edu.cn> ;<http://www.lib.tsinghua.edu.cn> ;<http://www.lib.seu.edu.cn> ;<http://www.lib.ecust.edu.cn> 等。进入有关学校的图书馆网站可以查阅中国期刊网的有关资料。绝大多数的中国期刊都上了“中国期刊网” ,有关期刊可通过主题词、作者、期刊名称等方面查找。有关网络上还提供了 CA 检索功能。

2) 中国国家图书馆 <http://nlc.nlc.gov.cn>

3) 中国化学信息网 <http://chin.icm.ac.cn>

4) 万方数据资源系统 <http://wanfangdata.com.cn> 可查阅基础科学、农业科学、人为科学、医药卫生和工业技术等众多领域的期刊。还可查数据库 ,包括企业与产品、专业文献、期刊会议、学位论文、科技成果、中国专利等。

5) 专利文献 <http://www.patents.ibm.com>

网上的化学资源非常丰富 ,只要多上网 ,根据网址可非常方便、迅速查找有关化学文献。

6) <http://www.chempensoftware.com/organicreactions.htm> 可查阅有机化学人名反应。收集了数百个常见的有机化学人名反应以及相应的文献。

7) <http://chemfinder.cambridgesoft.com/> 化合物性质检索 ,剑桥软件公司的免费数据库服务。可以通过系统名、俗名、CAS 登陆号查询物质的物理化学常数 ,包括分子量、熔点、沸点、溶解性以及热力学、动力学部分数据。