

有机合成 基本技术操作

(内部试用)

中国人民解放军后字 236 部队六所

一九七二年十二月

前 言

为了完成科研任务，我们必须提供合乎质量要求的有效化合物。要达到这个目的，首先经过调查研究，在反复实践，反复认识的基础上有的放矢地设计出化合物；再选译适当的合成方法；最后经过具体实验操作，才能把所需要的化合物合成出来，提供生物实验。这几个环节都很重要，环环相连，缺一就不能把任务完成好。如果我们设计的化合物和合成方法都选择适当，但由于具体实验技术操作没有达到严格的合理要求，所得产率不高，或是质量不合格，甚至合成不出所需要的化合物，有时还可能发生事故，这样就影响任务的完成。所以具体的实验技术操作，在我们的日常工作中占有重要的地位。我们一定要遵循伟大领袖毛主席关于“政治是统帅、是灵魂。”“对技术精益求精”等教导，实事求是地、勤勤恳恳地做过细的工作。在提高思想和政治路线觉悟前提下，在业务技术上也要有切实的提高，才能在毛主席的无产阶级革命路线指引下，更好地完成任务，担负保卫无产阶级专政、建设社会主义祖国的光荣职责。因此，根据1962年编写的技术操作讲义，加以修改补充为“有机合成基本技术操作”这本小册子，以供同志们参考。一方面由于我们的经验有限，难免有所偏见，甚至还有缺点错误之处，希望提出批评指正；另一方面业务技术水平也随着时代的进展而发展，同志们在实践中一定会“有所发现，有所发明，有所创造，有所前进”，希望能将您们自己的宝贵经验通知我们，俾得加以补充，使这本小册子逐渐充实起来。

目 录

第一章 实验室基础知识.....	(1)
第一节 实验室注意事项.....	(1)
第二节 危险药品的使用与保管.....	(5)
第三节 常用有机溶剂的纯化.....	(16)
第四节 干燥剂的选择与使用.....	(26)
第五节 玻璃工作的基本技术.....	(42)
第二章 基本操作.....	(59)
第一节 熔点、沸点的测定及温度计的校正.....	(59)
第二节 蒸馏、分级蒸馏及水蒸气蒸馏.....	(76)
第三节 减压蒸馏.....	(99)
第四节 结晶与升华.....	(113)
第五节 提取.....	(130)
第六节 色层分离.....	(138)
第七节 折光率的测定.....	(159)
第八节 催化氢化.....	(166)
第三章 有机合成文献资料的查阅方法简介.....	(184)
附录:	
1. 常见元素的原子量表.....	(203)
2. 主要元素原子量的倍数表.....	(204)
3. C, H, N, O 原子量的高倍数表.....	(206)
4. 原子团分子量的倍数表.....	(207)
5. 盐酸溶液密度及百分组成表.....	(208)
6. 硫酸溶液密度及百分组成表.....	(209)

7. 硝酸溶液密度及百分组成表.....	(210)
8. 醋酸溶液密度及百分组成表.....	(211)
9. 氢溴酸溶液密度及百分组成表.....	(212)
10. 氢碘酸溶液密度及百分组成表.....	(212)
11. 发烟硫酸密度及百分组成表.....	(213)
12. 氢氧化铵溶液密度及百分组成表.....	(214)
23. 氢氧化钠溶液密度及百分组成表.....	(215)
14. 氢氧化钾溶液密度及百分组成表.....	(216)
15. 碳酸钠溶液密度及百分组成表.....	(217)
16. 乙醇水溶液密度及百分组成表.....	(218)
17. 常用有机溶剂沸点密度表.....	(219)
18. 四位对数表(对数及反对数).....	(220)

第一章 实验室基础知识

第一节 实验室注意事项

关于这个问题，将分为实验前的准备工作，实验中注意事项和实验后的问题这三个方面来谈：

一、实验前的准备工作：

实验操作做得好不好，与实验前的准备有关。拟分为五点来谈：

(一) 每天工作开始时要计划好当天的主要工作和次要工作，还要计算那个工作需要时间长，那个工作需要时间短，这样主次结合，长短结合，安排穿插进行，就可以尽量地有效利用工作时间。

(二) 玻璃仪器要事先洗涤干净，以备随时应用，一般都是应用去污粉洗刷干净后（注意不要用去污粉洗刷标准磨口，以免影响磨口的质量，可用废溶剂或洗衣粉洗），用水冲洗。如有必要可用清洁液洗涤，再用水冲洗；如有需要可用少量蒸馏水漂洗。洗后倒放晾干。

(三) 有些实验在无水条件下操作，要事先准备无水溶剂，使用的玻璃仪器必须干燥，否则影响实验结果。应将在室温已经晾干的玻璃仪器放入烘箱内，在 $100-110^{\circ}$ 烘干 1—2 小时，取出后放入干燥器内冷却，或即装置，并加以防潮措施。如玻璃仪器过长或过大，不能放入烘箱内干燥，可用少量乙醇、乙醚依次洗涤后，用电吹风机吹干应用。在

空气湿度较大时，更要注意玻璃仪器的干燥。

(四) 要事先将合成方法的具体操作步骤和条件，做好提纲，全盘考虑，选用适当的玻璃仪器和适当规格的原料药品。还应考虑到可能发生危险的实验，准备眼镜、面罩、手套等以及灭火器材如灭火器、沙桶等备用和采取预防事故的措施。

(五) 一个化合物的合成，从原料到最后产品，往往要经过几个中间产品才能得到，要适当的估计用量，如最后产品为若干克，每个反应的产率多少，一步一步向前推算，应该用多少原料。在制备量大时，应先做小量制备，熟悉反应情况，取得经验，再进行大量操作。

对于未知化合物的合成，更应注意小量试制，摸索反应条件，以免造成人力、物力和时间上的浪费。

二、实验中注意事项：

(一) 橡皮塞和软木塞：塞子的大小应与玻璃、瓶口适合，塞子的塞入部分不能少于本身高度的 $1/3$ ，也不能多于 $2/3$ 。软木塞在钻孔前要在压塞机内压紧，防止钻孔时破裂。橡皮塞的钻孔时要用少量润滑剂（如甘油、机油、水）以减少磨擦。在一般实验操作时，尽量用软木塞，因为橡皮塞可被某些溶剂如苯、甲苯、丙酮等作用而膨胀，易发生事故或影响实验结果。实验完毕后，要及时洗净塞子和干燥备用。

(二) 玻璃仪器和电动搅拌器等的装置：有些实验需要迴流搅拌，电动搅拌器应垂直装置，注意减少磨擦。应根据实验的要求，或是依据反应溶液的粘度，调节搅拌器的速度。有时使用温度计，应装置在搅拌棒的转动范围以外，以防破损。应先搅拌，后加热迴流。使用玻璃仪器，应先检查是否

完整无损，装置时铁夹的数目能少用即少用，也要夹的松紧适宜，过紧易于夹坏仪器，过松则仪器易于脱落。如需使用氯化钙干燥管，注意通气是否良好。使用磨口玻璃仪器，要用润滑剂如凡士林在磨口上涂上薄薄一层，使磨口之间接触紧密。

(三) 药品的称量：根据实验的要求计算用量，称量前要检查药品瓶签是否与所需药品及其规格相符，称时不得将药品污染天平盘，随时记下使用法码的重量，称毕加以复核。称量应在天平的最大负重量以下。

(四) 实验条件的掌握：化学反应与温度、压力、时间，各种原料和溶剂用量的比例，以及原料加入先后次序有关，必须严格掌握。在实验中要仔细观察反应的情况。随时记录。

(五) 加热：一般情况下，不能直火加热。使用低沸点溶剂时，应在水浴上加热，高沸点溶剂应使用油浴。油浴能加热的最高温度因油的质量不同而有差异，如目前所用的油能加至 200°C 左右，氢化棉子油可加热至 250° 左右。加热时，温度逐渐上升，避免加热过快，而引起反应突然加剧而不易控制。

(六) 冷却：需要冷却的药品应事先用冷水冷至室温，然后放入冰浴或冰箱中。放入冰箱中的药品，要贴好瓶签。冷却剂配制如下：碎冰： $0 \sim 5^{\circ}$ ；

1 份食盐 + 3 份碎冰混合均匀： $-5 \sim -18^{\circ}$ ；

5 份结晶氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) + 3、4 份碎冰：
 $-40 \sim -50^{\circ}$ ；

固体二氧化碳 + 乙醇： -72° ；

固体二氧化碳+乙醚、氯仿或丙酮：—77。可以根据冷却的要求，选用上述冷却剂。

(七) 使用金属钠时应戴眼镜和使用镊子。金属钠外层的氧化钠应该完全切除。切时要尽量地薄，直至出现金属钠光泽为止，切后放入液体石蜡内称量，擦干使用。凡与金属钠接触过的用具或纸等，均应及时用乙醇处理，俟反应完毕后，再用水处理。切除下来的废钠片仍放在液体石蜡内，集中处理。

(八) 玻管和玻棒割断以后要烧圆滑、以免损伤仪器和机体。

(九) 搬运气体钢筒时要轻轻移动，开启阀门要轻，气体通入溶液以前，要先试好气体的流速，再通入溶液，根据实验的要求，装置洗涤或干燥系统。气体钢筒应放于墙角阴凉处。

(十) 封管问题：将原料加入封管后，将管头封得厚薄均匀，放入燃烧炉后，将燃烧管转紧，检查安全孔是否通气。逐渐升高温度，反应完毕后冷却至室温。封管在开启之前，不得离开燃烧炉。开启封管时，旋开燃烧管，将封管的头部外露按照操作规程开启封管。要采取适当措施，保证安全。

(十一) 实验室内仪器和药品应分类管理，保管，并进行登记。定期检查保管情况。

(十二) 实验室的卫生和个人卫生：经常注意实验室内空气流畅，凡发生有害气体的实验应在通风橱内操作，还应将发生的气体如溴化氢等加以吸收利用。要及时整理，经常保持实验台面、地面、仪器、水槽等的整洁，实验台上不放与本实验无关的仪器药品。下班前或离开实验室前都要洗手，

根据实验和使用药品情况，还需及时洗手，以防污染。工作服应按时换洗。

(十三) 实验室的安全：实验进行时如需离开，要托人代管，交待清楚，操作易燃易爆药品时，应远离火源。经常注意仪器有无漏气、碎裂、反应是否正常。蒸馏易燃药品，切勿漏气，导气管应远离火源。对安全用具如灭火器、沙桶等应严加爱护，并定期检查。离开实验室前应检查水、电、煤气等是否关闭。化学实验室容易发生事故，其中大多数可以预防，只要我们思想上重视安全，加强责任感，严格掌握操作条件，就能保证安全。

三、实验后的问题：

(一) 如发现实验结果有反常现象，要重视检查操作步骤和方法有无错误，如有错误，加以分析，提出可能的补救措施。

(二) 做好实验记录。如实验日期，原料用量，反应的条件，观察到的现象等均应随时记录。实验后加以整理和分析。根据情况做好工作小结，总结经验教训，不断提高思想和工作水平。

(三) 及时清洗仪器，特别是磨口仪器在实验后应及时拆开清洗，不要放置时间过长，以防磨口拆不开，并检查有无破损。

(四) 应回收的溶剂及时处理，以备再用。

第二节 危险药品的使用与保管

化学工作者每天都要使用各种各样的化学药品进行工

作，而化学药品大多数是有毒的、可燃的或具有爆炸性的。同时我们还经常合成各种各样的新化合物，它们的性质我们还不能事先全面掌握，因此，很容易造成不同程度的危险，但只要我们能正确地使用和保管，是完全可以驯服它们为人民服务的。

根据常用的一些化学药品的危险性质，可以大略分为易燃、易爆和有毒三类，现分述如下：

一、易燃化学药品：

可燃气体：氨、乙胺、氯、氯乙烷、乙烯、煤气、氢、硫化氢、甲烷、氯甲烷、氧、二氧化硫。

易燃液体：汽油、乙醚、乙醛、二硫化碳、石油醚、苯、醇、丙酮、甲苯、二甲苯、苯胺、乙酸乙酯、氯苯、氯甲醛。

易燃固体：红磷、三硫化二磷、萘、镁、铝粉。

自燃物质：黄磷。

从以上可以看出大部分有机溶剂都是易燃物质。而我们又经常使用它们，如果偶一不慎，使用或保管不当，就极易造成燃烧事故，使工作遭到损失，甚至造成人身事故或火灾。故必需特别注意下列各项：

(一) 实验室内不得保存大量易燃溶剂，包装不宜过大，最好在 1000 毫升以下。且须密塞，切不许放在开口容器内，但对橡皮腐蚀者不得用橡皮塞，须放在阴凉处，不得近火，近电源及暖气。

(二) 一切有机溶剂均不得直火加热，必须用水浴或油浴，蒸馏乙醚或二硫化碳，绝不能用火加热，只能用灯泡、电热丝不暴露的电热板或热水浴。使用油浴时亦须注意，油

內有水或油蒸气均可导致着火，同时使用过久的油，闪点降低，亦易着火，

(三) 蒸馏、回流易燃液体时，防止崩沸及局部过热，瓶內液体不得超过 $1/2$ — $2/3$ 量，加热中途不得加入浮石或活性炭，以免暴沸冲出着火。

(四) 注意冷凝管水流是否畅流，干燥管是否阻塞不通，仪器连接处塞子是否紧密，以免蒸气冲出着火。

(五) 易燃蒸汽大都比空气重（如乙醚较空气重 2.6 倍），能在工作台面流动，故虽在较远处火焰，亦能使其着火，尤其处理较大量乙醚时，必须在沒有火源的实验室中进行。

(六) 回收溶剂不得倒入下水道，必须设法回收。含有有机溶剂的滤渣不能丢入敞口的废物缸內，燃着火柴头切不能丢入废物缸內。

(七) 金属钠、鉀遇水易起火，故须保存在煤油或液体石蜡中，不得露置空气中。如遇着火，可用沙扑灭。不得用四氯化碳灭火器，因其与钠或鉀易起爆炸反应，二氧化碳泡沫灭火器能加强钠或鉀火势，亦不能用。

(八) 某些易燃物质，在空气中无须遇火，即能自燃，如黄磷，必须保存在盛水玻璃瓶中，玻璃瓶再放在金属筒中，但不得直接放在金属筒中，以免腐蚀。自水中取出后，立即使用，不得露置空气中过久。用过后必须采取适当方法销毁残余部分，并仔细检查有否散失在桌上或地面。

如实验室发生燃烧事故，首先关闭火源（煤气灯）电源，速将可燃物移开。必须保持鎮靜，不得慌乱。

1. 容器內着火，可用湿布或木板盖灭。

2. 泼倒溶剂着火，用沙、麻袋或灭火器扑灭，不得用水冲，因大多数有机溶剂不溶于水，浮于水面，会因水流更扩大燃烧面。

3. 衣服着火，可用麻袋裹灭，或在地上滚灭，切勿跑跳，赶快卧倒。如实验室有淋浴设备，可用水扑灭。

4. 烧伤处理：轻伤涂甘油、鸡蛋清或烧伤油膏（麻油或花生油与石灰水配成）。

二、易爆炸化学药品：

（一）许多放热反应一开始之后，就以较高速度进行，生成大量的气体，而引起猛烈的爆炸，造成事故，有时伴随着发生燃烧。

气体混合物反应速度随成分而异，当反应速度达到一定时，即将引起爆炸，如氢气与空气或氧混合达一定比例，遇到火焰就会发生爆炸。乙炔与空气亦可成爆炸混合物。汽油、二硫化碳、乙醚的蒸气与空气相混，亦可因一小火花或电花导致爆炸。

我们经常使用的乙醚，不但其蒸气能与空气或氧混合，形成爆炸混合物，同时由于光线或氧的影响，可被氧化成过氧产物，其沸点较乙醚高，故在蒸馏乙醚时，其浓度渐高，最后发生爆炸。所以无论是什么规格乙醚，取用时均须先检定其中是否已有过氧化物。一般可用碘化钾或低铁盐与硫氰化钾试验，如证明有过氧化物存在，必须用硫酸低铁酸性溶液处理后再用。过氧化物存在不但发生爆炸，亦将影响实验，产生付反应。此外如二氧六环及某些不饱和碳氢化合物，如丁二烯，亦可因产生过氧化物，而引起爆炸。

一般言，易爆炸物质的组成中，多含有以下原子团：

—O—O—	臭氧、过氧化物
—O—Cl	氯酸盐、过氯酸盐
=N—Cl	氮的氯化物
—N=O	亚硝基化合物
—N=N—	重氮及迭氮化合物
—N=C	雷酸盐
—NO_2	硝基化合物(三硝基甲苯、苦味酸盐)
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	乙炔化合物(乙炔金属盐)

单独自行爆炸的有：过氯酸铵、硝酸铵、浓过氯酸、

雷酸汞、三硝基甲苯。

混合发生爆炸的有：

1. 过氯酸+酒精或其它有机物；
2. 高锰酸钾+甘油或其它有机物；
3. 高锰酸钾+硫酸或硫；
4. 硝酸+镁、或碘化氢；
5. 硝酸铵+酯类或其它有机物；
6. 硝酸铵+锌粉+水滴；
7. 硝酸盐+氯化亚锡；
8. 过氧化物+铝+水；
9. 硫+氧汞；
10. 金属钠或钾+水。

氧化物与有机物接触，极易引起爆炸，故在使用浓硝酸、过氯酸、过氧化氢等时，必须特别注意。

(二) 工作中须注意之点：

1. 进行爆炸物质实验，必须在特殊设计防爆炸地方或

空旷露天进行。使用可能发生爆炸的化学药品，必须做好个人防护——戴面罩，在不碎玻璃通风橱中进行操作，并设法减少药品用量，或减低浓度（如40%过氧化氢易爆炸，95%腓易爆炸，浓度低危险性小），进行小量试验。不了解性能的实验，必须先了解清楚，然后动手，切不可大意。

2. 乙醚放置在阴凉远火处，取用前必须检查有否过氧化物。

3. 苦味酸须保存在水中。

4. 易燃易爆有机溶剂不许倒入下水道，否则有燃烧爆炸危险。

5. 易爆炸残渣必须妥善处理，不得任意乱丢。卤氮化物可用氨使成碱性销毁，迭氮化物及雷酸银可经酸化销毁，过氧化物用还原方法销毁。总之实验后必妥善处理，不得偷懒马虎。

除以上化学药品引起爆炸外，亦可因温度突变发生爆炸。如：加水入硫酸。

锌加硫酸制氢时，气体发生瓶中温度骤降，因之集气槽内水倒入，即引起爆炸。

三、有毒化学药品：

我们日常所接触的化学药品，大多具有程度不同的毒性，对健康都有一定的危害。其中有些一经侵入体内，即发生中毒症状；但亦有些侵入体内后，须经过一个时期始发生症状；亦有每次侵入体内数量虽少，不致立即引起中毒，但其在体内可以蓄积，至相当程度，即显严重症状。因此我们对后二者往往易大意疏忽，其实它们带来的危害很大，故必须提高警惕。

(一) 有毒化学药品侵入人体途径:

1. 由呼吸道吸入: 有毒气体及有毒药品蒸气经呼吸道侵入人体, 经血液循环而至全身, 产生急性或慢性全身性中毒, 多危及生命, 故有毒实验必在通风橱内进行, 必要时须戴防毒面具, 并经常注意室内空气流畅。

2. 经由消化道侵入: 这种情况是不多, 但在使用吸管时, 必须注意, 不得用口吸, 必须用橡皮球。任何药品均不得用口尝味, 不在实验室内进食, 不得用实验用具煮食, 下班时必须洗手、工作衣不得穿到食堂、宿舍去。

3. 经由皮肤粘膜侵入: 眼睛的角膜对化学药品非常敏感, 因此药品对眼睛危害性很严重, 可致失明。进行实验时, 必须戴防护眼镜。一般言, 药品是不易透过完整的皮肤, 但经久接触或皮肤有伤口时是很易侵入的。同时沾污了的手取食或抽烟, 均能将其带入体内。化学药品如浓酸浓碱对皮肤能造成化学灼伤。如某些酯溶性溶剂, 氨基及硝基化合物, 即可引起顽固性湿疹。有的亦能经皮肤侵入体内, 导致全身中毒, 或危害皮肤, 引起过敏性皮炎。所以在实验操作时, 当注意勿使药品直接接触皮肤, 必要时可戴手套。

(二) 有毒化学药品:

1. 有毒气体:

如溴、氯、溴化氢、氯化氢、二氧化硫、硫化氢、光气、氨、一氧化碳均为窒息性或具刺激性气体, 氯及溴蒸气且可致眼睛失明。在使用以上气体或进行有以上气体产生的实验, 应在通风橱中进行, 必要时须戴防毒面具 (如销毁制备光气废液)。有用气体须设法吸收应用 (如溴化氢)。如遇大量气体逸出室内, 应立即关闭气体发生器, 关门、开通

风橱、开窗，以流通空气，并迅速停止一切实验，停火、停电和离开现场。如遇中毒，可立即抬至空气流通处，静卧、保温，必要时施人工呼吸或给氧，请医生治疗。

2. 强酸和强碱：硝酸、硫酸、盐酸、氢氧化钠、氢氧化钾、强酸强碱均刺激皮肤，有腐蚀作用，造成化学烧伤。吸入强酸烟雾，刺激呼吸道。强碱可以从细胞组织中夺去水份，故其烧伤较强酸更严重，特别对眼睛的角膜，5分钟内可使之完全毁坏。使用时应倍加小心。

(1) 保存：密塞，碱不能用玻璃塞，酸碱不要混放，用完后立即把瓶子冲洗干净。

(2) 不能用手直接取碱，碎碱时必须戴防护眼镜及手套。配制碱液时，必须在烧杯中进行，不能在小口瓶或量筒中进行。以防容器受热破裂造成事故。

(3) 稀释硫酸时，必须将硫酸慢慢倒入水中，并随同搅拌，且不要在不能耐热的厚玻璃器皿中进行。

(4) 取用酸或碱液时，不得用口吸管，必须用量筒或滴管。如遇酸碱等腐蚀药品倒在地上或桌面，可先用污土吸附除去而后用水冲洗。切不能用纸片、木屑，干草去除硝酸。

(5) 开启氨水时，必事先冷却，瓶口朝无人处，最好在通风橱内进行。

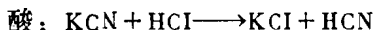
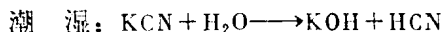
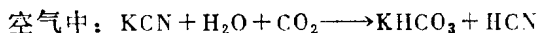
(6) 如遇皮肤或眼睛受伤，可速先用水冲，如是受酸损伤，即用3%碳酸氢钠溶液洗。如是受碱损伤，即用1—2%醋酸洗，眼睛用饱和硼酸溶液洗。

3. 无机化学药品：

(1) 氰化物及氰氢酸：毒性极强，致毒作用极快，空气

中氰化氢含量达 3/10000，即可数分钟内致人死亡；内服少量氰化物（1/1000 或 1/10000 克）亦可很快中毒死亡，来不及施救。取用时，须特别注意：

甲、氰化物必须密封保存，因其易发生以下变化：

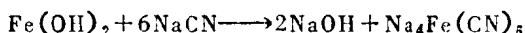
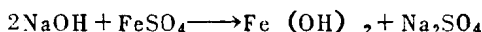


乙、要有严格的领用保管制度，取用时必须戴厚口罩，防护眼镜及手套，手上有伤口时不得进行该项实验。

丙、弄碎氰化物时，必须用有盖研钵，在通风橱内进行（不抽风）。

丁、使用过的仪器、桌面均得亲自收拾、用水冲净；手及脸亦应仔细洗净；工作衣可能沾污，必须及时换洗。

戊、氰化物的销毁方法：使其与亚铁盐在碱性介质中作用生成亚铁氰酸盐销毁。



(2) 汞：

室温即能蒸发，而空气中最大允许浓度仅 0.00001 毫克/立升，故毒性极强，能致急性中毒或慢性中毒，引起贫血、肾炎、肠炎、甚至死亡。

使用时须注意室内通风。提纯或处理，必须在通风橱内进行。注意不要泼翻水银。如果泼翻，可用水泵减压收集，分散小粒，可用硫、硫化氢气体或饱和硫化氢水溶液清除。