

有机化学实验

王文久 凌敏 刘祥义 编

西南林学院

目 录

47.7872
46.4760

第一部分	有机化学实验的一般知识	1
第二部分	有机化学实验	13
实验一	熔点的测定 (经典毛细管法和仪器法)	13
实验二	沸点的测定 (毛细管法)	20
1 实验三	折光率的测定	22
4 实验四	旋光度的测定	26
2 实验五	由稀酒精制备 95% 的酒精 (分馏法)	28
7 实验六	桉树叶中的桉叶油的提取 (水蒸汽蒸馏)	33
6 5 实验七	植物组织中的油脂提取 (索氏提取法)	38
6 实验八	从茶叶中提取咖啡因 (萃取)	40
实验九	植物色素的提取及色谱分离	45
8 实验十	薄层色谱法分离鉴定糖类化合物	50
2 实验十一	乙酸乙酯的合成	54
实验十二	肉桂酸的制备	57
3 实验十三	正溴丁烷的合成	59
实验十四	阿斯匹林的制备	62
附 录		67



第一部分 有机化学实验的一般知识

一、有机化学实验目的

有机化学实验教学的主要目的是训练学生进行有机化学实验的基本技能，培养学生正确选择有机化合物的合成与鉴定的方法，以及分析和解决实验中所遇到的问题的能力。同时也是培养学生理论联系实际的作风，实事求是，严格认真的科学态度与良好工作习惯的一个重要环节。

通过有机化学实验课教学应达到以下目的：

1. 通过实验，使学生在有机化学实验的基本操作方面获得较全面的训练。
2. 配合课堂讲授，验证和巩固课堂讲授的基本理论和知识。
3. 培养学生正确观察、精密思考和分析，以及诚实记录的科学态度、方法和习惯。

二、有机化学实验室规则

为了保证实验的正常进行和培养良好的实验室作风，学生必须遵守下列实验室规则。

1. 实验前做好一切准备工作，认真预习实验教材有关部分，草写预习报告，掌握实验基本原理，熟悉操作步骤，做到心中有数。
2. 实验过程应保持安静和遵守秩序，思想要集中，操作要认真，观察要细致，思考要积极，记录要翔实。
3. 遵从教师的指导，严格按照操作规程和实验步骤进行实验。学生若有新的见解和建议，要改变实验步骤或试剂规格及用量时，须征求教师同意后，才可改变。
4. 保持实验室整洁。做到桌面，地面，水槽，仪器四净。污水、污物、残渣、火柴梗、废纸和玻璃碎片等，应分别放入指定的地方，如废料桶、废料缸中，不要乱抛乱丢，更不得扔入水槽，以免堵塞下水道。废酸碱应倒入指定的废液缸中，

不得倒入水槽，以免损坏下水道。

5. 爱护公物。公用仪器及药品用后归还原处。节约水、电和消耗性药品的用量。

6. 同学应轮流做值日。值日生的职责是整理公用仪器，打扫实验室，倒洗废物缸，检查水电，关好门窗。

三、有机化学实验室的安全规则

进行有机化学实验，经常使用易燃、易爆、有毒和有腐蚀性的化学药品。如果使用不当，就有可能发生着火，爆炸，中毒等事故。此外，玻璃器皿、电器设备使用处理不当也会发生事故。为了防止事故的发生，必须注意以下几点：

1. 实验开始前应检查仪器是否完好无损，装置是否正确稳妥。
2. 实验进行时应该经常注意仪器有无漏气，碎裂，反应进行是否正常等情况。
3. 估计可能发生危险的实验，在操作时应使用防护眼镜，面罩、手套等防护设备。

4. 将玻管或温度计插入塞中时，应检查塞孔大小是否合适，管口是否平光，并用布包住玻管或温度计的手握部位或用水、甘油等润滑后旋转而入，握玻管的手应靠近塞子，防止因玻管折断而割伤。

5. 实验结束后要细心洗手，严禁在实验室内吸烟或吃饮食物。

6. 充分熟悉安全用具如灭火器，砂桶以及急救箱的放置地点和使用方法，并要加以爱护。安全用具及急救药品不准移作它用。

四、事故的处理和急救

1. 火灾的处理

实验室如发生失火事故，室内全体人员应积极而有秩序地参加灭火。一般采用如下措施：熄灭附近火源，切断电源，移开附近的易燃物质。有机化学实验室的灭火常采用使燃着的物质与空气隔绝的方法，通常不能用水。小火可用湿布或黄砂盖熄，如果电器着火，必须先切断电源，然后才能用二氧化碳或四氯化碳灭火器去灭火（注意：用四氯化碳灭火，应打开门窗，否则有光气中毒的危险！）。

绝不能用水和泡沫灭火器去灭火，因为它们能导电，会使人触电甚至死亡。

如果衣服着火，切勿奔跑，用厚的外衣包裹使熄，较严重的应躺在地上，用防火毯紧紧包住直至火熄灭。

总之，应根据起火原因和火场周围情况，采用不同的方法扑灭火焰。无论使用哪一种灭火器材，都应从火焰的四周向中心扑灭。

2. 药品灼伤

(1) 酸灼伤

皮肤上——立即用大量水冲洗，然后用 5%碳酸氢钠溶液洗涤，再涂上油膏，并将伤口扎好。

眼睛上——抹去溅在眼睛外面的酸，立即用水冲洗（用橡皮管套在不龙头上用慢水对准眼睛冲洗，再用稀碳酸氢钠溶液洗涤，最后滴入小许蓖麻油。

衣皮上——先用水冲洗，再用稀氨水洗，最后用水冲洗。

地板上——先撒石灰粉，再用水冲洗。

(2) 碱灼伤

皮肤上——先用水冲洗，然后用饱和硼酸溶液或 1%醋酸溶液洗涤，再涂上油膏，并包扎好。

如果眼受溴的蒸汽刺激，暂时不能眼开眼时，可对着盛有卤仿或酒精的瓶内注视片刻。

上述各种急救法，仅为暂时减轻疼痛的措施。若伤势较重，在急救之后，应速送医院诊治。

3. 烫伤

轻伤者涂以玉树油或鞣酸油膏，重伤者涂以烫伤油膏后即送医务室诊治。

4. 中毒

溅入口中而尚未咽下的应立即吐出来，用大量水冲洗口腔；如已吞吐下时，应根据毒物的性质给以解毒剂，并立即送医院急救。

(1) 腐蚀性毒物：对于强酸，先饮大量的水，再服氢氧化铝膏，鸡蛋白；对于强碱，也要先饮大量的水，然后服用醋，酸果汁、鸡蛋白，不论酸或碱中毒都

需灌注牛奶，不要吃呕吐剂。

(2) 刺激性及神经性中毒：先服牛奶或鸡蛋白使之缓解，再服用硫酸镁溶液（约 30 克溶于一杯水中）催吐，并立即送医院。

(3) 吸入气体中毒：将中毒者搬到室外，解开衣领及钮扣。吸入少量氯气和溴气者，可用碳酸氢钠溶液嗽口。

为了处理事故，实验室应备有急救箱，内中放置下述物品：

(1) 绷带、纱布、棉花、橡皮膏、医用镊子、剪刀等。

(2) 凡士林、玉树油或鞣酸油膏、烫伤油膏及消毒剂等。

(3) 醋酸溶液（2%）、硼酸溶液（1%）、碳酸氢钠溶液（1%及饱和）、酒精、甘油、红汞、龙胆紫等。

五、实验预习、记录和实验报告示例

1. 实验预习

在进行每个实验之前，必须认真预习有关实验的内容（首先明确实验目的、原理、内容和方法），然后写出简要的实验步骤提纲，特别应着重注意实验的关键地方和安全问题。如在进行一个制备实验以前预习的具体要求如下：

(1) 将实验的目的要求，反应式（正反应，主要付反应），主要试剂和产物的物理常数（查阅手册和辞典）以及主要试剂的用量（克毫升，摩尔）和规格摘录于记录本中。

(2) 列出粗产物纯化过程的原理，明确各步操作的目的和要求。

(3) 写出实验简单步骤。每个学生应根据实验内容上的文字，改写成简单的实验步骤（不是照抄实验内容！）。步骤中的文字可用符号简化，例如试剂写成分子式，克=g，毫升=ml，加热= Δ ，加=+，沉淀= $\downarrow$ ，气体逸出= $\uparrow$ ……。仪器以示意性图代之。学生在实验初期可画装置简图，步骤写得详细些，以后逐步简化。这样在实验前已形成了一个工作提纲，实验可以按提纲进行。

2. 实验记录

进行实验时要做到操作认真，观察仔细，思想积极，并将观察到的现象及测得的各种数据及时地如实记录于记录本中，记录要做到简要明确，字迹整洁。

实验完毕后，同学应将实验记录本请指导教师签字，并将产物交给指导教师检查后，方可倒入指定的回收瓶中。

3. 实验报告示例：

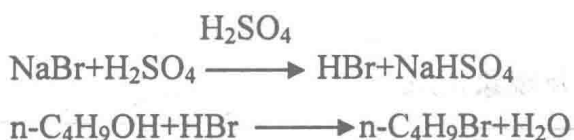
实验报告（例一）

正溴丁烷的合成（实验题目）

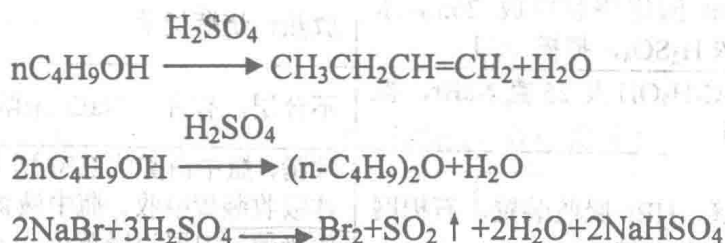
（一）实验原理

正丁醇与氢溴酸共热，醇羟基可被卤素取代而得卤代烷。所用氢溴酸是在制备时，用溴化钠和过量浓硫酸作用产生的。醇和溴化钠在浓硫酸作用下还会有若干副反应发生。

_____专业
姓名 _____
_____年____月____日



付反应：



（二）试剂及规格

正丁醇（C·P）、浓硫酸（C·P）、溴化钠（C·P）、0.5mol/L 碳酸氢钠溶液、无水氯化钙（C·P）、饱和亚硫酸氢钠溶液、碎瓷片。

（三）仪器装置

全套标准玻璃磨口的回流、蒸馏设备（园底烧瓶，250ml，装置如图 1-1，1-2 所示）、分液漏斗、50ml 带塞锥形瓶、125ml 锥形瓶、酒精灯（或电炉）。

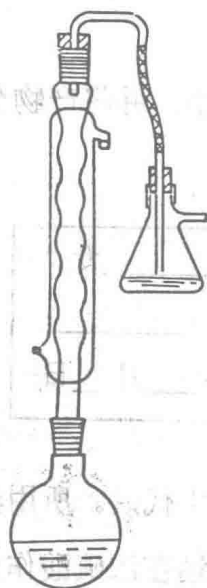


图 1-1 气体吸收回流反应装置

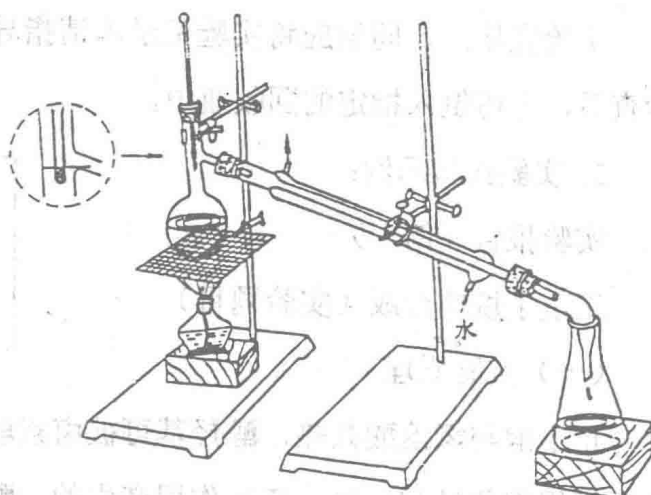
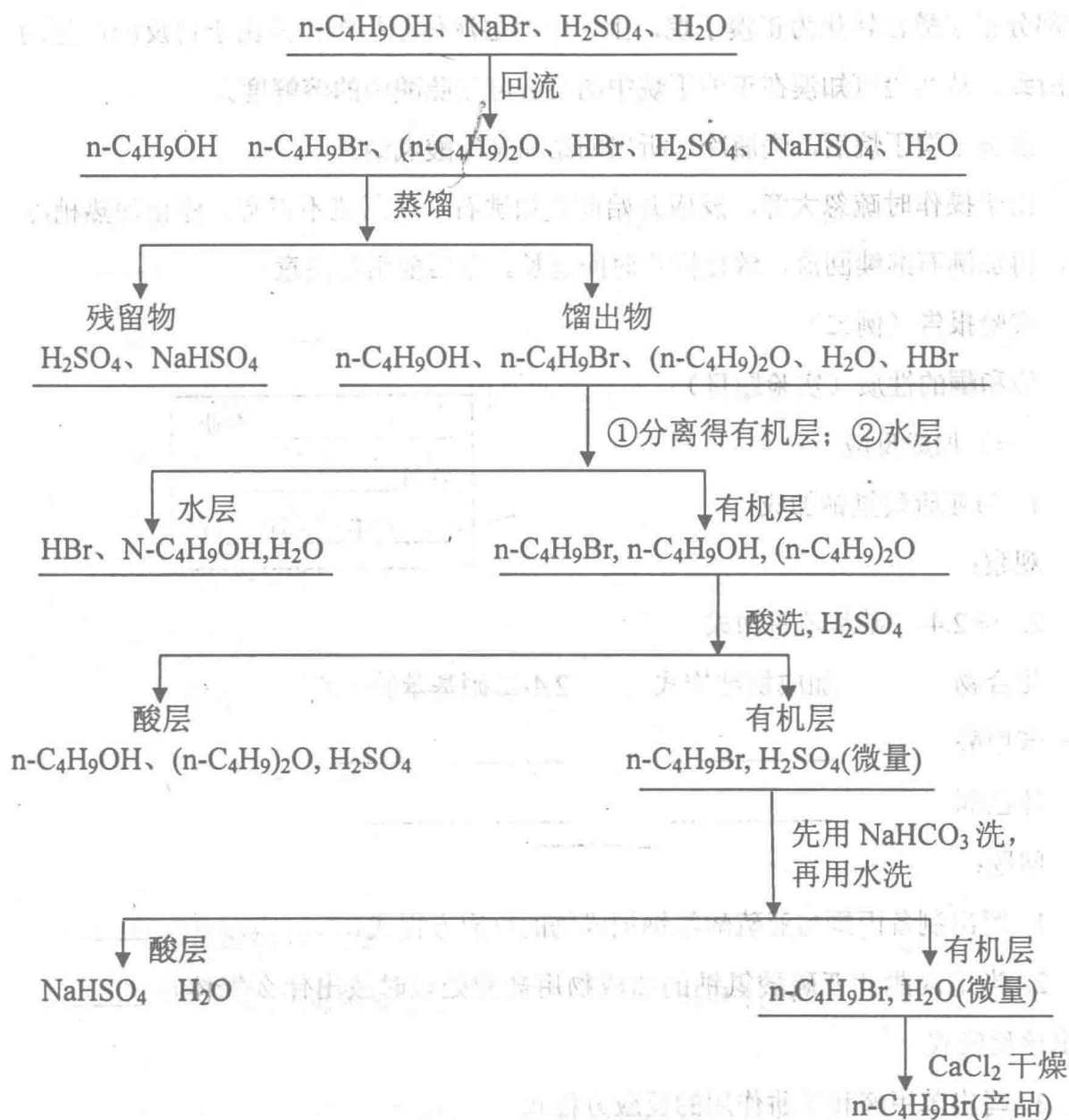


图 1-2 简单蒸馏装置

(四) 实验步骤及现象记录

步 骤	现 象
1. 于 150ml 园底烧瓶中放 20ml 水 +20ml 浓 H_2SO_4 ，振摇冷却	放热，烧瓶烫手
2. +18.5ml- C_4H_9OH 及 25 克 $NaBr$ ，振摇+沸石	不分层，有许多 $NaBr$ 未溶，瓶中已出现 HBr
3. 装冷凝管， HBr 吸收装置，石棉网上小火△半小时	沸腾，瓶中白雾状 HBr 增多，并从冷凝管上升，为气体吸收装置吸收。瓶中液体由一层变成三层，上层开始极薄，中层为橙黄色，上层越来越厚，中层越来越薄最后消失。上层颜色由淡黄→橙黄色。
4. 稍冷，改成蒸馏装置，+沸石，蒸出 $n-C_4H_9Br$	馏出液浑浊，分层，瓶中上层越来越少，最后消失，消失后过片刻停止蒸馏，蒸馏瓶冷却析出无色透明结晶 ($NaHSO_4$)
5. 粗产物用 15ml 水洗；在干燥分液漏斗半中用 10ml H_2SO_4 洗；15ml 水洗；15ml 饱和 $NaHCO_3$ 洗；15ml 水洗	产物在下层 加一滴浓 H_2SO_4 沉至下层，证明产物在上层 二层交界处有些紫状物
6. 粗产物置于 50ml 具塞锥形瓶中 +2g $CaCl_2$ 干燥	粗产物有些浑浊，稍摇后透明
7. 产物滤入 50ml 圆底烧瓶中，+沸石；蒸馏，收集 99~103℃ 馏分	99℃ 以前馏出液很少，长时间稳定于 101~102℃ 左右。后升至 103℃，温度下降，瓶中液体很少，停止蒸馏
观察产物外观、重量	无色液体，瓶重 15.5 克，共重 33.5 克，产物重 18 克

(五) 粗产物纯化过程及原理



(六) 产率计算

因其它试剂过量, 理论产量应按正丁醇计算。0.2 摩正丁醇能产生 0.2 摩尔(即 $0.2 \times 137 = 27.4$ 克) 正溴丁烷。

$$\text{百分产率} = \frac{18}{27.4} \times 100\% = 66\%$$

(七) 讨论

醇能与硫酸生成酯，而卤代烷不溶于硫酸，故随着正丁醇转化为正溴丁烷，烧瓶中分成三层。上层为正溴丁烷，中层可能为硫酸氢正丁酯，中层消失即表示大部分正丁醇已转化为正溴丁烷。上、中两层液体呈橙黄色是由于付反应产生的溴所致。从实验可知溴在正溴丁烷中的溶解度较硫酸中的溶解度大。

蒸去正溴丁烷后，烧瓶冷却析出的结晶是硫酸氢钠。

由于操作时疏忽大意，反应开始前忘加沸石，使回流不正常。停止加热稍冷后，再加沸石继续回流，致使操作时间延长。今后要引起注意。

实验报告（例二）

醛和酮的性质（实验题目）

（一）加成反应

1. 与亚硫酸氢钠加成

观察：

2. 与 2,4-二硝基苯肼加成

化合物

加成物结构式

2,4-二硝基苯肼熔点

苯甲醛

环己酮

问题：

1. 写出制备丙酮与亚硫酸氢钠加成物的反应方程式。

2. 当把丙酮和亚硫酸氢钠的加成物用盐酸处理时放出什么气体？

写出该反应式。

3. 写出苯甲醛和苯肼作用的反应方程式

4. 怎样说明苯甲醛-2,4-二硝基苯肼和环己酮-2,4-二硝基苯肼在颜色上是不相同的？用结构式予以解释。

（二）氧化反应

1. 吐伦反应

化合物

试剂结构式

结果

甲 醛

_____专业
姓名_____
_____年_____月_____日

丙 酮 _____

苯甲醛 _____

2. 菲林反应

化合物 _____

试剂结构式 _____

结 果 _____

甲 醛 _____

丙 酮 _____

苯甲醛 _____

问题:

1. 写出吐伦试剂和苯甲醛作用的平衡反应式。

2. 吐伦反应有什么实际用途?

3. 写出菲林试剂和甲醛的反应式。

(三) 烯醇阴离子的反应

1. 碘仿反应

化合物 _____

试剂结构式 _____

结 果 _____

甲 醛 _____

异丙醇 _____

3-戊酮 _____

2. 交错羟醛缩合反应

二苯叉丙酮的测定熔点 _____ 其文献熔点 111℃。

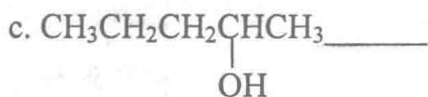
问题:

1. 在碱催化的丙酮卤代反应中, 解释为什么第二次(与第三次)卤代的发生, 象第一次卤代一样发生在同一个碳原子上, 而不是另一个甲基上。

2. 只有一种醛和一种伯醇能起碘仿反应。它们的结构是什么?

3. 下列各化合物哪些能起碘仿反应?





4. 写出丙酮与 2ml 的苯甲醛在碱催化下进行缩合反应的历程。

5. 怎样用本实验中已做过的试验来鉴别下列各组化合物

(1) 2-戊酮和 3-戊酮;

(2) 3-戊酮和戊醛

(3) 苯甲醛和苯乙酮

(4) 乙醛和丙醛

六、有机实验室常用玻璃仪器简介

(一) 普通玻璃仪器

玻璃仪器除试管、烧杯和各种烧瓶外，不能用火直接加热。厚壁玻璃仪器如吸滤瓶，耐压不耐热，不能加热。锥形瓶不耐压，不能用于减压系统。广口瓶用于盛固体药品，不能贮放有机溶剂。温度计不能当玻棒使用，带旋塞的玻璃仪器长时间不用，在旋塞和磨口之间衬垫一张小纸条，以防粘住。如已粘住，可在塞子四周滴上机油，再用电风吹热或微火慢慢加热，使外层受热膨胀，凡士林熔化，而内层旋塞还未膨胀，然后用手旋转或用木板轻敲塞子，使之松开。如果是碱性物质或尘土使旋塞粘住，一般将仪器放在水中煮沸后，再用木板敲打，但不可用力过猛，以免破裂。

有机化学实验中还常用带有标准口的玻璃仪器，总称标准磨口仪器。相同编号的标准磨口可以相互连接。这样，即可免去配塞子及钻孔等手续，又能避免反应物或产物被软木塞（或橡皮塞）所沾污。常用的一些标准磨口仪器见图。

由于仪器容量大小及用途不一，故有不同的编号，通常标准磨口有 10、14、19、24、29、34、40、50 等种。这些数字编号系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接。也有用两个数字表示磨口大小的，例如：14/30 表示磨口最大直径为 14 毫米，磨口长度为 30 毫米。

使用标准磨口玻璃仪器时必须注意以下事项：

(1) 磨口处必须洁净，若沾有固体物质，则使磨口对接不紧密，导致漏气，

甚至损坏磨口。

(2) 用后应拆卸、洗净，否则，长期放置后，磨口的联接处常会粘牢，难以拆开。

(3) 一般使用时，磨口无需涂润滑剂，以免沾污反应物或产物，若反应物中有强碱，则应涂润滑剂，以免磨口连接处因碱腐蚀而粘牢，无法拆开。

(4) 安装时，应注意正确、整齐，使磨口连接处不受应力，否则仪器易折断，特别在受热时，应力更大。

六、有机实验室常用玻璃仪器简介

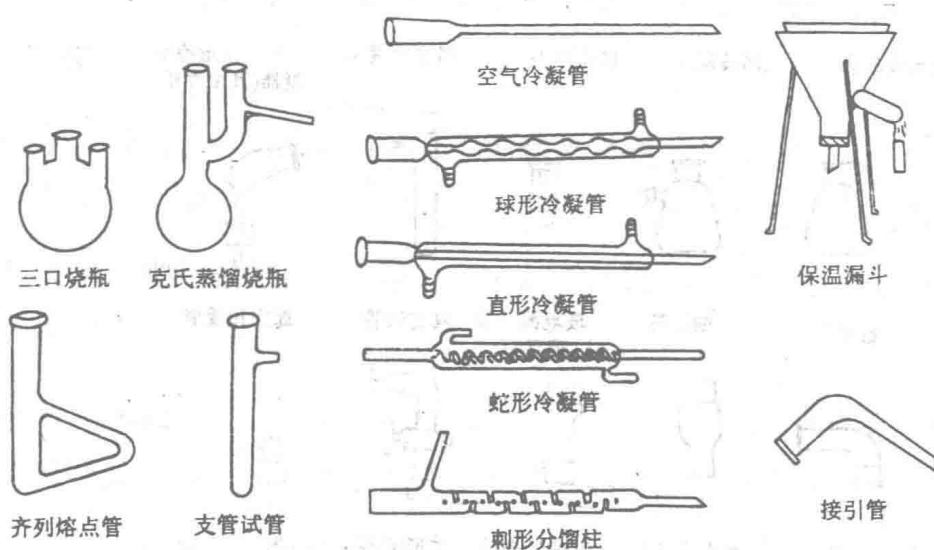


图 1-3 普通玻璃仪器

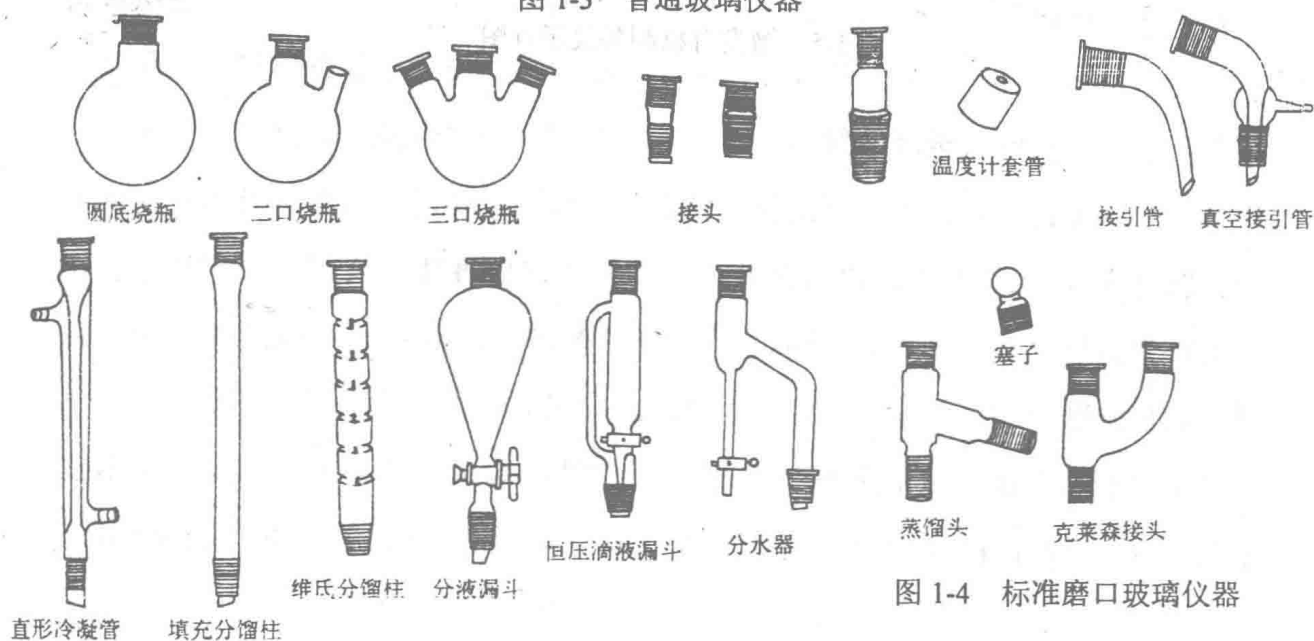


图 1-4 标准磨口玻璃仪器



图 1-5 微型有机制备仪示意图

第二部分 有机化学实验

实验一 熔点的测定（经典毛细管法和仪器法）

一、目的要求

1. 学会使用显微熔点测定仪和用经典毛细管法测定熔点。
2. 掌握利用测定熔点来鉴定化合物及化合物纯度的原理和方法。

二、基本原理

熔点是一种物质在一定大气压下固液两相平衡共存时的温度。大多数结晶有机化合物都有一定的熔点。化合物从初熔到全熔（称为熔程温度范围，若采用优良的实验技术，则熔程的上、下限之差一般不超过 $0.5\sim 1.0^{\circ}\text{C}$ ，但若含杂质，熔点降低，熔程增长。

熔点除主要受杂质的影响外，还受结晶体颗粒的大小、毛细管中样品的密实程度、填装样品的数量、毛细管壁的厚度及加热溶液的速度等有关。因此，要求样品要研细，填装实密，高度约为 $2\sim 3\text{mm}$ ，毛细管壁要薄。加热溶液的速度在接近熔点时，应按每分钟 $1\sim 2$ 度缓慢加热。因为热量传导有一个过程，若不注意这些因素，就有可能发生样品熔解滞后，使结果偏高。

由于大多数有机化合物的熔点在 400°C 以下，较易测定，故熔点常被用来鉴定结晶有机化合物，并作为该化合物纯度的一种指标。例如，倘若猜测一种具有明显熔点的未知物 X 与某种已知物 A 是同一物质，那么 X 和 A 应具有相同的熔点。如果 X 的熔点与 A 的文献报道过的熔点差别很大，则 X 和 A 肯定没有相同的结构；若相差只是两三度，则 X 和 A 可能是同一物质（两三度的差别可能是测定差错）。这时，如果有样品 A，就可以用混合熔点的测定来确定 X。倘若 A 和 X 是同一物质，那么它们的混合熔点应和任意一种单独测定时一样，如果 A 和 X 不

是同一物质，则它们的混合熔点降低，熔程也增宽。

三、仪器和试剂

仪器：提勒管（b 形管）、酒精灯、冷凝管夹、温度计、表面皿、铁架、玻棒、熔点测定仪。

试样试剂：苯甲酸； α -萘本分；水杨酸； α -萘酚——水杨酸混合物（1:1）；液体石蜡、反肉桂酸。

四、实验步骤

（I）经典毛细管法

1. 熔点管的准备

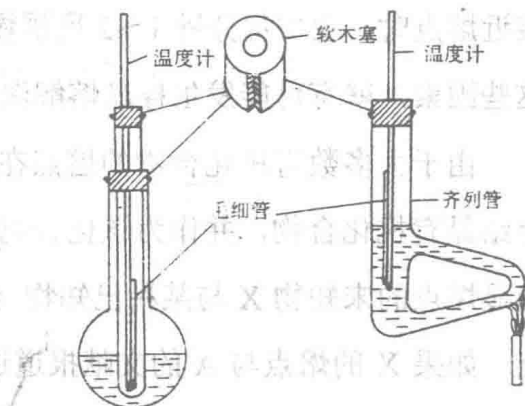
取 5~6cm 长的毛细管，将其一端以水平方向伸入酒精灯氧化焰边缘，同时来回转动毛细管，使毛细管封口。毛细管内的灰色尖角未及底面即为已封口。封口不宜过厚，以免影响传热。

2. 样品的填装

取 0.1~0.2 克样品，置于干净的表面皿上，用玻棒研成粉末，聚成小堆，将毛细管开口一端插入粉末堆中，样品便被挤入管内，再把开口一端向上，在桌面上轻轻敲击，使粉末落入管底。也可将装有样品的毛细管，通过一根长约 40cm，直立于表面皿上的玻管，使其自由下落，重复操作，直至样品的高度为 2~3mm 为止。

3. 仪器的装置

如图 2-1，在 b 形管中装入液体石蜡作为浴液，其高度达上叉管口的上部即可。将温度计悬吊于 b 形管中，或用软木塞固定于 B 形管中，切勿接触管壁，使其水银球位于 b 形管的上下两叉管口间的中部。在图示部位



(a) 双浴式熔点测定装置 (b) 齐列熔点测定管

安置热源，受热的浴液作沿管上升运动，从

而促使整个 b 形管中的浴液呈对流循环，使毛细管受热均匀，温度正确。

4. 熔点的测定

用橡皮筋将装好样品的毛细管固定在温度计上，并使样品部分和水银球在同一水平线上（如图 2-1），然后小心地将温度计和毛细管置于浴液中，缓缓加热浴液，开始时升温速度可快些，到距离熔点 $0\sim 15^{\circ}\text{C}$ 时，升温速度每分钟 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ ，越接近熔点，升温速度越要缓慢。记下样品开始塌落并有液相产生时（初熔）和固体完全消失（全熔）时温度计的读数。即为该化合物的熔程。

熔点测定至少应有两次重复数据，每一次测定都必须用新的毛细管另装样品。

5. 未知样品的鉴定

向教师领取一未知样品（“三”中所列物质之一），如前所述，将未知样装入两根毛细管中，一管以较快速度加热，测定近似熔点，第二管用来进行准确测定熔点。根据表中数据来鉴别未知样品；然后作混合物熔点测定某证实其同一性。测定混合物熔点时，以三种比例混合，即 50:50；75:25；25:75 必要时，教师可指定不同的实验小组各测一种比例的混合物，然后大家共用测定结果。

（II）仪器测定法

