

有机化学实验

ORGANIC CHEMICAL EXPERIMENT

编著：张毓凡
曹玉蓉
冯宝申
张佰家
王杨慧

南开大学出版社

有机化学实验

张毓凡 曹玉蓉 冯 霄
张宝申 王佰全 杨家慧 编著

南开大学出版社
天 津

内 容 简 介

本书试图对有机化学实验教材改革做初步探索。全书包括四大部分:1.有机化学实验的一般知识;2.有机化学实验常用的玻璃仪器和设备;3.有机化学实验操作的基本原理和技术;4.实验,其中包括“分离提纯和物理常数测定”、“化合物制备”、“多步序合成”、“官能团鉴定”、“天然化合物的反应、分离提纯与结构分析”、“空气敏感化合物的操作和合成”、“文献实验”共七种实验形式 46 个实验。该书内容以基础实验为主,还包括少量中级有机化学实验。在书的末尾附有“常用有机溶剂”、“常用酸碱浓度和密度”等多种有关表格。

本书除可供综合性大学化学、生命科学、环境科学、医学等学科使用外,也可供工科及师范院校有关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/张毓凡编. - 天津:南开大学出版社,
1999.12

ISBN 7-310-01270-4

I. 有… II. 张… III. 有机化学-实验 IV. 062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 23493 号

出版发行 南开大学出版社

地址:天津市南开区卫津路 94 号

邮编:300071 电话:(022)23508542

出版人 张世甲

承 印 天津宝坻县印刷厂印刷

经 销 全国各地新华书店

版 次 1999 年 12 月第 1 版

印 次 1999 年 12 月第 1 次印刷

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 16

字 数 371 千字

印 数 1—2000

定 价 23.00 元

前 言

面临新旧世纪转换之际,如何培育适应 21 世纪社会发展需要的人才,是当今普遍关注的热门话题。高等学校教学改革正值研讨与探索之中,随着教学改革的深入发展,教材的改革也是教学改革实践活动必不可少的环节,本书试图对有机化学实验教材改革做初步探索。

现代科学技术发展的特点:一是速度快,知识的积累呈指数型增长;二是交叉渗透,不仅在理科之间,并且在理工之间和文理之间均有渗透趋势。随着形势发展的需要,高等学校作为人才培养的重要基地,在教学中不仅要重视知识传授,同时更要注重加强能力培养。

随着科技知识的激增,新学科将不断涌现,知识更新亦将迅速加快,可以想像,一个大学生在大学有限的时间内是不可能学到将来工作中所需的各种知识的。有机化学实验是化学、生命科学、环境科学、医药及海洋等多学科学生必修的独立课。作为实验课所配备的教科书,应该内容更新,删除陈旧的、重复的内容,吸取现代有机化学新的实验原理和先进实验技术,同时还必须重视对基础知识的筛选和基本技能的掌握,使学生真正熟悉有机化学实验的精髓,为他们今后拓宽知识和学习新技术奠定基础,使他们能适应新时代新学科的发展形势,在工作中尽快成为新型学术领域的专业人才。这是本书编写的基本目的。

本书的第 1 至第 3 部分是有机化学实验的一般知识、常用的玻璃仪器和设备以及基本原理和基本操作技术的介绍。其中包括我们多年教学在理论上和实践中的经验总结。重点讨论了有机化学实验的方法;详尽说明实验的操作步骤,全面、系统地介绍了有机反应的实验技术和化合物的分离提纯方法;另外,还适当引进了小量和半微量合成的仪器装置及实验技术;较详细地叙述了实验室安全知识和有机化学实验工具书和文献查阅方法等基础知识。第 4 部分内容是实验。其中包括六种实验形式,即:①分离提纯和物理常数测定。②化合物制备。③多步序合成。④官能团鉴定。⑤天然化合物的反应、分离提纯与结构分析。⑥空气敏感化合物操作和合成。另列文献实验。对实验部分编选的原则是既考虑较全面的基本操作技术,又要注意到反应的典型性和代表性,并适当引进新反应、新方法和新技术的合成实验,例如安排了相转移催化、安息香辅酶合成,包合物的分离提纯技术、外消旋化合物的拆分操作以及无水无氧操作实验等。随着科学技术的进步,有机化学实验向着缩小反应用量、提高操作质量的方向发展,但是考虑到目前学生操作水平的现状及学生将来多种去向需要,我们仍保留相当数量的常量合成,同时也安排适当数量的小量和半微量合成实验,这样可使学生得到操作技术的全面训练。

本书可作为多种分支化学学科基础实验的教科书,也可作为中级选修实验的教材。根据不同学科对有机化学实验要求,可从不同的角度、深度、广度、难度予以选择组合。本书中 4.1 和 4.2 两种实验形式是基本操作训练的内容,其中绝大部分是收集整理我们以往为化学系、生物系、医学院等开设的实验。在我们多年教学实践中对这些实验经过反复多次改进和完善。另外,考虑到非化学类各生物学科的侧重需要,增选了如“用水蒸气蒸馏从桔皮中分离橙皮油”、“从淡奶粉中分离乳糖和测定乳糖旋光度”等天然化合物分离实验,这也为本书添补了趣味性。中级实验安排在 4.3 的多步序合成实验中。各个实验的反应条件和操作技术有难有

易,各有侧重,我们将这些实验列成“菜单”,由各实验课根据各自需要进行选择,采取“投其所求,各取所需”的原则。

实验是训练学生动手能力的最佳课堂,也应该为全面实施以培养学生创新精神和创造能力为核心的素质教育创造条件。实验课不应该只是“教师辅导实验,学生做实验”的一种传统教学形式,还应该在实验课中留给学生一定的时间和场地来发展个性。我们设想:在学生掌握一定的实验基础知识和操作技术的情况下,允许自由选做,根据各自的兴趣选题、开展文献实验或小型科研等灵活多样的形式,开放实验室或半开放实验室,独立完成实验。使学生主动发挥学习积极性,实施因材施教;启发独立思考,培养分析和解决问题的思维方法,以利于发展学生的研究和创新能力。为此,本教科书选编了某些适于学生选做的实验,如“多步序合成”、“文献实验”、“天然化合物的反应、分离提纯及结构分析”等。为了学生查找化合物的需要和熟悉外文实验资料阅读,本书在“工具书和文献简介”中介绍了“C.A.”文摘的查阅方法,并选编了英文实验阅读材料及文献实验,以使提高学生资料查阅能力。本书较详尽地介绍了“实验室安全知识”,作为预习参考,方便学生了解实验过程中的安全防护措施。

关于使用毒性试剂的实验,对毒性物质提出了安全防护知识,使学生有预防意识。但为减少环境污染和大量使用造成危害,安排了小量和半微量合成,如苯胺和硝基苯的半微量合成。

由于近代仪器的发展,波谱技术已成为鉴定有机化合物最重要的手段,本书对大多数典型化合物都附有 IR 谱图,有的还附有 NMR 谱图。同时还选择有气相色谱和红外光谱分析实验,以提高解析谱图的能力。尽管仪器分析为鉴别化合物提供快捷、方便、准确的效果,但仍不能完全取代简单易行的化学分析方法,两者需要互相结合补充。同时化学分析是非化学类学科学生学习的重点内容,本书在 4.4 节中综合了化合物的化学分析和波谱特征,对了解每类官能团的性质、分析、鉴别给予了较为系统的概念。4.5 节中的“天然化合物反应、分离提纯和结构分析”实验是我们新设计的一种实验形式,预想利用化合物的各种分析鉴别手段进行实验,达到训练学生观察和推理的能力。

本书由张毓凡、曹玉蓉、冯霄、张宝申、王佰全、杨家慧编写。编写内容分工如下:张毓凡编写第 1、第 2 部分及第 4 部分实验[5]、[8]~[15]、[26]、[27]、[36]~[38]、[40]、[44]、[45]和 4.7 节;曹玉蓉编写第 3 部分的 3.1~3.8 节及第 4 部分实验[6]、[7]、[20]~[24];冯霄编写第 4 部分实验[1]~[4]、[16]、[17]、[25]、[28]~[33]、[35]和大部分附录;张宝申编写第 3 部分的 3.9 节和第 4 部分的 4.4 节;王佰全编写第 4 部分实验[41]、[42]、[43]、[46]、4.6 节和小部分附录;杨家慧编写第 4 部分实验[18]、[19]、[34]、[39]。全书插图均由甘伟绘制或加工。

该书以南开大学化学系有机化学教研组编写的“有机化学实验补充讲义”为基础,参考了兄弟院校的某些实验内容。所列实验经过反复改进完善,实验条件和数据做了认真复核审查,杨家慧和编者都参加了复核;历届学生也从事了实验的验证;翟玉平和孙雁做了大量化合物的红外光谱和气相色谱验证,均为此书的编写付出了辛勤劳动,特此给予感谢。

本书由南开大学王积涛教授担任主审,并为该书的内容补充完善提供了宝贵的指导和建

议。
南开大学汪小兰、唐士雄、陈美文、徐善生、王秋长等各位教授都对编写工作提出了许多重要建议和帮助,在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在遗误,诚恳希望读者给予指教。

目 录

第 1 部分 有机化学实验的一般知识	(1)
1.1 实验室规则	(1)
1.2 实验室安全知识	(1)
1.2.1 保护眼睛和其它个人安全防护	(2)
1.2.2 防火	(2)
1.2.3 防爆炸	(2)
1.2.4 预防中毒	(3)
1.2.5 割伤救护	(5)
1.2.6 实验室应备的急救箱	(5)
1.3 有机化学实验的预习、记录和实验报告.....	(5)
1.3.1 实验前务必做好预习	(5)
1.3.2 在实验过程中要认真记录	(6)
1.3.3 实验报告的整理	(6)
1.4 有机化学实验常用的工具书和文献简介	(8)
1.4.1 常用的有机化学实验工具书和参考书简介	(8)
1.4.2 化学期刊杂志	(11)
1.4.3 化学文摘	(12)
第 2 部分 有机化学实验常用的玻璃仪器和设备	(16)
2.1 玻璃仪器简介和仪器的保护	(16)
2.2 玻璃仪器的清洗和干燥	(20)
2.3 金属用具	(21)
2.4 电器设备	(21)
2.5 称量设备	(23)
第 3 部分 有机化学实验操作的基本原理和技术	(24)
3.1 简单玻璃工操作和塞子的配置	(24)
3.1.1 简单玻璃工操作	(24)
3.1.2 塞子的配置与打孔	(26)
3.2 有机化学实验常用的仪器装置和基本操作技术	(27)
3.2.1 反应仪器的选择	(27)
3.2.2 仪器的安装	(30)
3.2.3 加热	(31)
3.2.4 冷却	(32)
3.2.5 搅拌	(33)

3.2.6	有毒气体的吸收	(35)
3.2.7	气体的净化与干燥	(35)
3.2.8	在反应混合物中加入反应试剂	(36)
3.2.9	无水操作	(37)
3.3	物理常数的测定	(37)
3.3.1	熔点的测定	(37)
3.3.2	沸点的测定	(41)
3.3.3	液体折光率的测定	(42)
3.3.4	旋光度的测定	(44)
3.4	液体的提纯	(46)
3.4.1	常压蒸馏	(46)
3.4.2	减压蒸馏	(49)
3.4.3	简单分馏	(54)
3.4.4	水蒸气蒸馏	(58)
3.5	固体的提纯	(62)
3.5.1	重结晶及过滤	(62)
3.5.2	升华	(67)
3.6	萃取	(68)
3.7	干燥及干燥剂	(71)
3.8	色谱分离、分析技术	(76)
3.8.1	薄层色谱	(77)
3.8.2	纸色谱	(81)
3.8.3	柱色谱	(81)
3.8.4	气相色谱	(83)
3.9	光谱法测定有机化合物结构	(90)
3.9.1	红外光谱	(90)
3.9.2	核磁共振	(96)
3.9.3	紫外吸收光谱	(99)
第 4 部分	实验	(103)
4.1	分离提纯和物理常数测定实验	(103)
	实验〔1〕简单玻璃工技术	(103)
	实验〔2〕蒸馏工业乙醇及沸点测定	(104)
	〔2A〕蒸馏和常量法测定沸点	(104)
	〔2B〕微量法测定沸点	(104)
	实验〔3〕重结晶和过滤	(104)
	〔3A〕重结晶乙酰苯胺	(104)
	〔3B〕重结晶萘	(105)
	实验〔4〕熔点测定和温度计校正	(106)
	〔4A〕温度计校正	(106)
	〔4B〕乙酰苯胺熔点的测定	(106)

[4C] 未知物及混合物的熔点测定	(106)
实验[5] 用水蒸气蒸馏从桔皮中分离橙皮油	(107)
实验[6] 薄层色谱法分离菠菜叶色素	(108)
实验[7] 气相色谱分析	(110)
[7A] 自制环己酮的气相色谱分析	(110)
[7B] 用气相色谱测定实验[15]制备的 1-氯丁烷和 1-溴丁烷的相对含量	(110)
实验[8] 柱色谱法分离 β -胡萝卜素和番茄红素	(111)
实验[9] 从淡奶粉中分离乳糖并测定乳糖的旋光度	(114)
4.2 化合物制备实验	(116)
4.2.1 烯烃的制备	(116)
实验[10] 环己烯	(117)
4.2.2 卤化反应和亲核取代反应的动力学测定	(118)
实验[11] 2-氯丁烷	(121)
实验[12] 1-溴丁烷	(122)
实验[13] 1,2-二溴乙烷	(123)
实验[14] 溴苯	(125)
实验[15] 亲核取代反应——亲核试剂竞争	(127)
4.2.3 醇的制备	(129)
实验[16] 二苯甲醇	(131)
实验[17] 2-甲基-2-己醇(2-methyl-2-hexanol)——格氏(Grignard)反应	(132)
4.2.4 醚的制备	(134)
实验[18] 正丁醚(n-butyl-ether)	(135)
实验[19] β -萘乙醚——威廉姆逊(Williamson)合成	(136)
4.2.5 氧化反应与醛、酮、羧酸的制备	(138)
实验[20] 正丁醛	(139)
实验[21] 环己酮	(141)
实验[22] 己二酸	(142)
4.2.6 酯化反应及酯的制备	(143)
实验[23] 乙酸正丁酯	(144)
实验[24] 乙酰水杨酸	(145)
4.2.7 偶氮苯的光异构化	(146)
实验[25] 偶氮苯顺、反异构体的薄层色谱分离	(147)
4.2.8 付氏(Friedel-Crafts)反应	(148)
实验[26] 对二叔丁基苯	(149)
实验[27] 苯乙酮	(152)
4.2.9 贝克曼(Beckmann)重排反应	(153)
实验[28] 苯甲酰苯胺制备	(154)
[28A] 二苯酮肟	(154)
[28B] 苯甲酰苯胺	(154)

4.2.10	霍夫曼(Hofmann)重排反应	(155)
	实验[29] 邻氨基苯甲酸制备	(156)
	[29A] 邻苯二甲酰亚胺	(156)
	[29B] 邻氨基苯甲酸	(156)
4.2.11	普尔金(Perkin)反应	(158)
	实验[30] 肉桂酸	(159)
4.2.12	相转移催化反应	(161)
	实验[31] 氯化苄基三乙基铵	(162)
	实验[32] 7,7-二氯二环[4,1,0]庚烷	(162)
	实验[33] 1-苄基-2,2-二氯环丙烷	(164)
4.2.13	康尼查罗(Cannizzaro)——歧化反应	(164)
	实验[34] 呋喃甲醇和呋喃甲酸	(165)
4.2.14	斯克柔普(Z. H. Skraup)反应	(167)
	实验[35] 喹啉	(168)
4.2.15	狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应	(169)
	实验[36] 内型-二环[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二甲酸制备	(169)
	[36A] 二聚环戊二烯解聚	(170)
	[36B] 内型-二环[2,2,1]庚-2-烯-二酸酐	(170)
	[36C] 内型-二环[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二甲酸	(171)
4.3	多步序合成	(172)
	实验[37] 三苯甲醇制备及其性质	(172)
	[37A] Ethyl Benzoate	(172)
	[37B] Triphenyl Carbinol	(173)
	[37C] Reaction of Triphenylcarbinol	(174)
	实验[38] 1,2-二苯乙烷衍生物制备	(175)
	[38A] 维生素 B ₁ 催化合成 1,2-二苯羟乙酮(安息香)*	(178)
	[38B] 二苯乙二酮*	(180)
	[38C] 2,3-二苯喹噁啉*	(183)
	[38D] 抗痉挛药——5,5-二苯乙内酰脲*	(184)
	实验[39] 蜜蜂警戒信息素——2-庚酮的合成	(185)
	[39A] 绝对无水乙醇的制备	(185)
	[39B] 正丁基乙酰乙酸乙酯*	(186)
	[39C] 正丁基乙酰乙酸钠*	(187)
	[39D] 2-庚酮*	(188)
	实验[40] 染料和甲基橙合成	(189)
	[40A] 硝基苯*	(190)
	[40B] 苯胺*	(191)
	[40C] 对氨基苯磺酸*	(193)
	[40D] 甲基橙*	(194)
	实验[41] 合成四苯基环戊二烯	(196)

[41A] 1,2-二苯乙酮	(197)
[41B] 1,2,4,5-Tetraphenylpentane-1,5-dione(四苯基戊二酮)	(197)
[41C] 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadiene(四苯基环戊二烯)	(198)
实验[42] 合成五苯基环戊二烯	(199)
[42A] 二苄酮	(199)
[42B] 四苯基环戊二烯酮	(200)
[42C] 五苯基环戊二烯-1-醇	(200)
[42D] 五苯基环戊二烯	(201)
实验[43] α -氨基乙苯的制备和拆分	(201)
[43A] N-溴代丁二酰亚胺	(202)
[43B] α -溴乙苯	(203)
[43C] α -氨基乙苯	(203)
[43D] α -氨基乙苯的拆分	(204)
4.4 官能团鉴定——官能团波谱特征与性质实验	(205)
4.4.1 烷、烯、炔	(205)
4.4.2 芳香烃	(206)
4.4.3 卤代烃	(207)
4.4.4 醇、酚	(208)
4.4.5 醛、酮	(210)
4.4.6 羧酸及其衍生物	(212)
4.4.7 胺	(213)
4.4.8 糖	(214)
4.5 天然化合物的反应、分离提纯与结构分析	(215)
实验[44] 冰片与无水硫酸氢钾的加热反应与产品鉴定	(215)
[44A] 冰片与无水硫酸氢钾加热反应	(215)
[44B] 鉴定实验	(216)
实验[45] 分离、氧化胆固醇及其氧化产物的鉴定	(217)
[45A] 从鸡蛋黄中分离提纯和鉴定胆固醇	(218)
[45B] 胆固醇的氧化反应和鉴定	(220)
4.6 空气敏感化合物的操作和三甲硅基环戊二烯的合成	(222)
实验[46] 三甲硅基环戊二烯的合成	(228)
4.7 文献实验	(228)
[1] <i>p</i> -Aminobenzene sulphonamide	(228)
[2] 9-Fluorenic acid	(229)
[3] Luminol	(229)
[4] Trans-trans-1,4-Bisstyrylbenzene	(229)
[5] Triptycene	(229)
[6] N,N-Diethyl- <i>m</i> -toluamide	(229)
第5部分 附录	(230)
5.1 常用的有机溶剂及提纯	(230)

附表 1	常用有机溶剂的物理常数	(230)
	常用有机溶剂的提纯	(231)
5.2	常用化学元素的相对原子质量	(234)
附表 2	常用元素的相对原子质量	(234)
5.3	常用的酸碱浓度与密度	(234)
附表 3	一些市售试剂的浓度和密度	(234)
附表 4	盐酸	(235)
附表 5	硫酸	(235)
附表 6	硝酸	(236)
附表 7	醋酸	(236)
附表 8	氢溴酸	(237)
附表 9	氢碘酸	(237)
附表 10	发烟硫酸	(237)
附表 11	氢氧化铵	(237)
附表 12	氢氧化钠	(238)
附表 13	氢氧化钾	(238)
附表 14	碳酸钠	(238)
5.4	水蒸气压力	(239)
附表 15	水蒸气压力(0℃ ~ 100℃)	(239)
5.5	压力的 Pa 单位制与 mmHg 单位制对照	(239)
附表 16	压力的 Pa 单位与 mmHg 单位的对照	(239)
5.6	化学物理手册(R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics)	
	的物理常数表缩写	(240)
附表 17	有机化合物物理常数表缩写	(240)
5.7	西文化学名词中常用的数字词头	(244)
附表 18	常用数字词头	(244)

注:标明“*”的实验为小量或半微量合成

第 1 部分 有机化学实验的一般知识

有机化学是以实验为基础的自然科学,实验是化学教学的重要部分。在世纪之交,为培养适应 21 世纪的人才,需要注重实施自然科学的全面教育。教学在传授知识和技能的同时,更需要训练科学思维方法,培养科学的精神和品德。

有机化学实验是一门重要的基础实验课,教学目的在于训练学生牢固掌握实验的基本操作技能和基础知识。实验可加强学生对有机化学基础理论与基本概念的理解,培养学生正确选择有机化合物,掌握其合成、分离、提纯与分析鉴定的一般方法;同时具备分析问题、解决问题的能力 and 研究创新的思维方法,具备从事科学研究的初步能力;培养学生理论联系实际、实事求是、严格认真的科学态度和良好的工作习惯与作风。

1.1 实验室规则

为保证实验课顺利进行,使学生养成良好的实验室工作作风,要求学生遵守以下有机化学实验室规则。

《实验室规则》

1. 在实验室内戴好防护眼镜,备齐实验记录本及与实验有关的其它用品。
2. 课前必须认真预习,写好预习卡片,参照预习卡片进行实验操作。教师认真检查每个学生的预习情况。
3. 在实验过程中及时、认真记录,实验结束后要经教师审阅、签字。
4. 爱护仪器,节约药品,取完药品要盖好瓶盖。仪器损坏及时报损。实验中发生错误,必须报告教师,作出恰当处理。
5. 遵守课堂纪律:不得旷课、迟到,实验室内要保持安静,不许喧哗、不许擅自离开岗位。
6. 保持实验室整洁:实验自始至终需保持桌面、地面、水池清洁。书包、衣物及与实验无关物品应放在指定地点。公用仪器、药品、试剂用完要放回原处。
7. 不得将实验所用仪器、药品随意带出实验室。
8. 废弃有机溶剂、废液及废渣不许倒进水池,必须倒在指定的废液缸中。
9. 实验完毕,值日生要做好清洁卫生工作,检查实验室安全,关好门、窗和水、电、煤气闸门。

1.2 实验室安全知识

掌握实验室安全知识对于每个实验工作者是非常重要的,因为很多有机化合物具有易燃、

易爆和毒性等特性。与其它化学实验相比,有机化学实验存在更多的潜在危险。只有提高安全意识,加强防护措施,才能避免危险,防止发生事故。

1.2.1 保护眼睛和其它个人安全防护

在实验室中要戴上安全防护眼镜,因为实验过程中可能由于小小疏忽而发生爆炸,反应过猛引起暴沸或因仪器清洗不慎,都有可能使玻璃碎片、化学药品溅入眼睛。因此戴上防护眼镜是保护眼睛的最方便、最有效的措施。

注意! 如有玻璃碎片进入眼睛,切勿用手搓揉,应用镊子小心取出或用水洗出。最好立即上医院治疗处理。

实验时不穿过于肥大的衣服,必须穿实验服做实验。预先要把长头发扎起来。在实验室中不许穿露脚趾的鞋子或凉鞋。

不许在实验室中存放食物和饮料。严禁在实验室内饮食。

1.2.2 防火

有机化学实验常常使用大量有机溶剂,绝大多数有机溶剂(如乙醚、己烷、石油醚、四氢呋喃、甲醇、苯、丙酮等)都是易挥发、易燃的液体。乙醚、戊烷和己烷等尤其危险,它们与适量空气混合时会发生爆炸。但有些实验操作需要使用明火,如水溶液加热。而绝大多数有机溶剂都比水的沸点(100°C)低。因此切不可利用明火加热有机溶剂。

必须牢牢记住“点明火必须远离有机溶剂;操作易燃溶剂必须远离火源”的基本原则。要提高警惕!当实验使用明火时,要仔细察看周围是否有易燃溶剂;倾倒和存放有机溶剂时,务必远离火源。不要将大量易燃溶剂存放在实验室内,应当储存在危险品仓库中。废弃有机溶剂不可倒在水池和下水道中,以免引起下水道起火。严禁在有机化学实验室内吸烟。

每个在实验室实验和工作的人员都要清楚所在实验室中灭火器、沙箱及灭火毯等消防器材的放置地点,并了解其使用方法。如果发生失火,切勿惊慌!若是烧瓶上的小火,通常只需用一块石棉网或表玻璃盖住瓶口,即可迅速熄灭。若是火势较大,首先应立即切断实验室电源,使用灭火器(二氧化碳灭火器、泡沫灭火器、四氯化碳灭火器)⁽¹⁾、黄沙等将火熄灭。油浴及有机溶剂着火,切忌用水灭火,这反而会引起火势蔓延。万一衣服着火,切勿在实验室内奔跑,加剧火焰燃烧,以致将火种引至它处;应该用防火毯包裹熄灭,如果火焰较大应躺在地上(以防烧向头部),裹紧防火毯至其熄灭,也可在地上滚灭,或打开近处自来水冲淋熄灭。

若有轻度烧伤或烫伤者,可涂抹“金万红烫伤软膏”。伤势严重者应立即送往医院急救。

1.2.3 防爆炸

有机化学实验使用药品试剂品种繁多,实验操作手段变化多样,实验中不免会遇到易燃、易爆试剂药品和具有潜在爆炸危险的操作。所以防爆是另一重要安全防护措施。

在空气中混杂易燃有机溶剂蒸气和易燃、易爆气体时,当空气中的含气量达到一定极限,遇明火即可发生燃烧爆炸。

使用这些易燃溶剂和气体时,在实验前要严格检查体系是否有泄漏情况。使用氢气、乙炔气等,要注意保持室内空气流通,严禁明火,并防止产生火星,如敲击、鞋钉摩擦、马达炭刷或电器开关等都可能产生火花。煤气开关应经常检查,保持完好,发现漏气立即熄灭火源,打开窗户,用肥皂水查出漏气地方,立即抢修。

表 1—1 常用易燃溶剂蒸气的爆炸极限

名称	沸点(℃)	闪燃点(℃)	爆炸极限(体积%)
甲 醇	64.96	11	6.72 ~ 36.50
乙 醇	78.50	12	3.28 ~ 18.95
正己烷	68.90	21.7	1.20 ~ 7.00
乙 醚	34.51	-45	1.85 ~ 36.50
丙 酮	56.20	-17.5	2.55 ~ 12.80
苯	80.10	-11	1.41 ~ 7.10

表 1—2 易燃气体爆炸极限

气体名称	空气中爆炸极限含量(体积%)	气体名称	空气中爆炸极限含量(体积%)
氢 气	4 ~ 74	甲 烷	4.5 ~ 13.1
一氧化碳	12.5 ~ 74.2	乙 炔	2.5 ~ 80
氨 气	15 ~ 27	环氧乙烷	3 ~ 100

某些有机反应中,使用氯酸钾、过氧化物、浓硝酸等强氧化剂,反应很剧烈,会发生爆炸或燃烧,使用过氧化物时还要注意勿与还原性物质接触,如过氧化苯甲酰不要与衣服、纸张、木材接触,否则也会引起着火爆炸。氢化铝锂和金属钠(钾)遇水发生猛烈燃烧爆炸,使用时要注意防水。有些有机反应会生成有爆炸性的化合物,如实验得到的重氮盐、乙炔铜、乙炔银等放干后会爆炸,叠氮化合物、硝酸酯、多硝基化合物等都是可爆物质,在实验中使用和操作这些化合物时要小心,严格遵守操作规程。乙醚及共轭多烯长期储存,会生成过氧化物,使用前必须检查有无过氧化物,若有,须经除去方可使用。切勿将任何倒出的试剂药品再倒回原储瓶中,谨防不慎,错将其它异物引入瓶内,发生化学反应,造成爆炸事故。

严格按操作规程进行实验。常压蒸馏或回流操作要加沸石,以防液体局部过热,暴沸冲出而着火。在反应时切勿将仪器安装成封闭体系,全套仪器装置必有一出口通向大气,否则会因加热体系内压加大引起爆炸。减压蒸馏时,预先要仔细检查仪器,绝不可使用残损仪器,蒸馏瓶及接受瓶应该选用圆底烧瓶,不能使用锥形瓶或平底瓶,否则会因瓶底受压不均发生爆炸,加压操作(如高压釜、封管实验等),应时刻注意系统内压力是否超过安全负荷。

在实验操作中必须小心谨慎,注意安全防护。开始实验前首先应该仔细检查仪器是否完整无损,安装是否正确;操作时要精神集中,时刻注意反应情况是否正常;使用易燃、易爆药品或进行潜在有爆炸危险的操作和反应时,务必注意防护,采取适当的防爆措施,如注意戴好防护眼镜、防护面罩,用防护屏遮挡,或在通风橱内安装仪器进行操作。

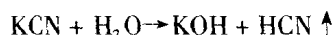
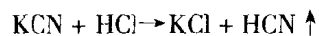
1.2.4 预防中毒

有机化学实验经常接触的无机和有机化学药品中有个别是剧毒的,使用时务必小心谨慎。另外,有的有腐蚀刺激性,有的长期或大量接触会引起慢性和急性中毒,使用时也要小心。因此,事先了解实验中使用的每种化学药品的毒性,提高警惕,加强防护十分重要。

有毒气体:氟、氯、溴(蒸气)、氰氢酸、氟化氢、溴化氢、氯化氢、二氧化硫、硫化氢、光气、二氧化氮、氨气、一氧化碳等都是窒息性或刺激性气体,要特别指出,氰氢酸、光气、氟等有的是剧毒的,如氰氢酸在空气中的含量达 3/10000 时,便可在数分钟内致人死亡。使用毒性气体必须在通风橱内进行,并注意安装气体吸收装置,防止气体逸至室内。若有气体大量逸漏,要立即关闭气源,打开门窗,停火、停电、停止实验,迅速离开现场。如有中毒,要立即抬至空气流通的地方,保温静卧,必要时做人工呼吸或给氧急救,并尽快请医生治疗。

强酸和强碱:硫酸、盐酸、硝酸、氢氧化钠、氢氧化钾均刺激皮肤,有腐蚀作用,造成化学烧伤。强酸的烟雾刺激呼吸道。打碎碱块要戴防护眼镜,稀释硫酸必须在搅拌下将硫酸慢慢倒入水中,切忌将水倒入硫酸中。如溅入眼睛或损伤皮肤,都要先用大量水冲洗,如果酸损伤,需再用 3% ~ 5% 碳酸氢钠溶液冲洗后再用水洗;如果碱损伤,需再用 1% ~ 2% 硼酸溶液冲洗后再用水洗。当腐蚀性毒物进入口中,若是强酸且已吞下,应先大量饮水后服用氢氧化铝软膏和鸡蛋白;若是强碱,也应先大量饮水后服用醋或酸果汁、鸡蛋白。无论酸、碱中毒皆可灌注牛奶。采取必要措施后,要立即把病人送入医院。

剧毒试剂:氰化物(如氰化钠、氰化钾)、氯化汞、硫酸二甲酯等。氰化物与酸作用或在空气中遇潮产生氰氢酸,沾及伤口或内服极少量均可迅速致死。硫酸二甲酯是剧毒的油状液体,



腐蚀刺激皮肤、粘膜和呼吸系统;损坏心、肝、肺、肾等内脏功能;影响神经和血液循环系统,其蒸气在空气中含量达 1% 时,如果吸入体内便有致命危险。剧毒药品必须由专人负责,妥善保管,实验者必须做好安全防护,遵守操作规程;事先戴好橡皮手套,切忌让毒品接触皮肤、五官及伤口,操作时注意不让剧毒物质掉在桌面上(最好在大搪瓷盘中操作)。操作完毕立即洗手。实验后,残渣和废液注意妥善处理,绝不可随意倒入下水道和酸缸内,造成环境污染。

有机溶剂:这是有机化学实验中大量使用的化学试剂,除去易燃性外,它们的第二种危害是毒性,许多含氯有机溶剂吸入体内不易排出,发生累积中毒引起肝硬化。过多接触苯也会发生累积中毒从而导致白血病。氯仿和乙醚是麻醉剂,当过量吸入会昏睡不醒、恶心、呕吐。甲醇对视神经特别有害。使用有机溶剂,特别是对易挥发的溶剂应在通风橱内操作。需要检查某种试剂的气味时,切忌用鼻子凑近容器口深深地大量吸入,正确方法是将盛着该物质的容器握在离鼻子较远的距离,用手煽动,让蒸气飘过来,嗅到气味即可;另一种方法是用一个被该物质湿润的塞子,置鼻子下边晃动,轻轻吸入,嗅其气味。

致癌物质:致癌物分如下几类化合物:①某些烷基化剂,如硫酸二甲酯、对甲苯磺酸甲酯、亚硝基二甲胺、偶氮乙烷及一些丙烯酸类等。长期摄入体内有致癌作用。②某些芳香胺,其中有 2-乙酰氨基苄、4-乙酰氨基联苯、2-乙酰氨基苯酚、 β -萘胺、 α -萘胺、2,4-二甲氨基偶氮苯等,长期接触,这些化合物在肝脏中经代谢后有导致癌的作用。③稠环芳烃类化合物,如 3,4-苯并蒽,1,2,5,6-二苯并蒽和 9,10-二甲基-1,2-苯并蒽都是致癌物质,尤其后者为强致癌物。④N-亚硝基化合物,如 N-甲基-N-亚硝基苯胺、N-甲基-N-亚硝基脲、N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基氢化吡啶。⑤石棉粉尘。这些物质长期摄入体内有致癌作用,应予以注意。

其它有毒物质:

汞:在室温下易挥发,汞蒸气极毒,可导致急性或慢性中毒。使用时要注意通风,存放或使用时常在其表面覆盖一层水或甘油。若洒在地上,要尽快用滴管或水泵将汞珠吸起,尽量收集完全,无法收集的细粒再洒上硫磺粉或三氯化铁溶液予以清除。

溴:为易挥发液体。能烧伤皮肤,蒸气刺激粘膜,进入眼睛可烧伤而失明。存放和使用时常在表面盖上一层水,防止挥发。如触及皮肤要立即用大量水冲洗,再用乙醇洗或用甘油按摩,最后涂以硼酸凡士林。若不慎撞翻,应立即泼洒碱液,再盖上沙子。

黄磷:也是极毒物质,切不可直接用手拿,否则触及皮肤会引起持久性烧伤。

苯胺及其衍生物:长期大面积接触均有导致慢性中毒而造成贫血的作用。

硝基苯及其它芳香硝基化合物:中毒后引起顽固性贫血及黄疸病,刺激皮肤会引起湿疹。

苯酚:烧伤皮肤,引起皮肤坏死或皮炎,沾染后立即用温水及稀乙醇洗。

生物碱:绝大多数具有强烈毒性,皮肤也可吸收,少量服人体内可导致中毒甚至死亡。

1.2.5 割伤救护

若因玻璃割伤,先取出伤口中的碎玻璃或固体,再用蒸馏水冲洗,涂上红药水,用纱布、棉花包扎或敷上创可贴药膏。大伤口应先扎紧主血管,防止大量出血,急送医院救治。

1.2.6 实验室应备的急救箱

碘酒,红汞,紫药水,甘油,凡士林,烫伤油膏(如金万红烫伤软膏等),70%医用酒精。3%双氧水,1%醋酸溶液,1%硼酸溶液及1%碳酸氢钠溶液。绷带,纱布,药棉,棉签,橡皮膏。镊子,医用剪刀等。

注:

[1]常见灭火器的简介和使用方法

四氯化碳灭火器:用以扑灭电器内或电器附近之火,但不能在太狭小和通风不良的实验室中使用,因为四氯化碳在高温时生成剧毒的光气;此外,四氯化碳和金属钠接触也要发生爆炸。使用时连续抽动唧,四氯化碳可由喷嘴喷出。

二氧化碳灭火器:是有机化学实验室中最常用的一种灭火器,在其钢筒内装有压缩的液态二氧化碳,使用时打开开关,二氧化碳气体立即喷出,常用以扑灭有机物及电器设备着火。使用时应注意:一手提起灭火器,一手握住喷出二氧化碳喇叭筒的把手。因喷出的二氧化碳压力骤然降低,温度也骤然下降,手若直接握在喇叭筒上易被冻伤。

泡沫灭火器:内部分别装有含发泡剂的碳酸氢钠溶液和硫酸铝溶液,使用时将筒身颠倒,两种溶液立即反应生成硫酸氢钠、氢氧化铝及大量二氧化碳。灭火器筒内压力突然增大,大量二氧化碳泡沫喷出。除扑灭火灾,通常不要使用泡沫灭火器,因为其后处理比较麻烦。

无论何种灭火器,皆应从火的四周开始向中心扑灭。

1.3 有机化学实验的预习、记录和实验报告

1.3.1 实验前务必做好预习

课前预先对实验原理、操作、安全事项等基本内容有所了解,才能做到心明眼亮,获得较好的实验结果。有机化学实验操作如同厨师烧菜烹饪,一个优秀厨师在烹饪时绝对不是一行行地照菜谱照方抓药,而是胸有成竹,充分准备,合理安排,做起事来得心应手。

因为有机化学实验经常使用有毒、易燃或易爆的药品试剂,如果操作不慎容易发生危险。

对该做的实验一无所知,也不做安全防护准备,在实验中慌慌张张,手忙脚乱,这不仅做不好实验,还很容易引发事故。所以课前认真预习对于做好有机化学实验尤为重要,应该列在《实验室规则》和《实验室安全规则》中,要求学生必须遵守,教师应该严格检查学生预习情况,使实验室的潜在危险降到最低限度。

预习的具体内容是:了解实验的目的要求,实验原理,实验内容与操作步骤;所使用的仪器,药品试剂用量和性能;实验中的注意事项及安全操作规程;合理安排实验时间进度,并写出实验卡片。

实验卡片可以用文字写,也可用流程图表示,叙述简明扼要,以便在参照预习卡片进行操作时自己能够一目了然。

1.3.2 在实验过程中要认真记录

认真作好实验记录是每个实验者必须做到的。记录是实验的基本资料,是研究工作的原始记载,是整理实验报告和研究论文的根本依据。许多事实证明:常因实验数据记录不仔细,造成结果错误。实验记录也是培养学生严谨的科学作风和良好工作习惯的重要环节。

具体记录的内容是:①实验目的、反应式和有关的参考资料。②使用的仪器品种、大小及仪器装置,所有测试仪器的名称、规格与型号。③药品试剂的规格(包括纯化方法)和用量。④反应的操作步骤及现象。⑤产品的分离提纯方法。⑥产品的产量、产率、测定的物理常数数据及光谱分析谱图。⑦实验中的挫折及处理手段。

记实验记录应该不忘六个字:“真实”、“详细”、“及时”。“真实”是说记录应该反映实验中的真实情况,不是抄书,也不是抄袭他人的数据或内容,而是根据自己的实验事实如实地、科学地记叙,绝不可做任何不符实际的虚伪报导。“详细”是要求对实验中的任何数据、现象以及上述各项内容都做详细记录,甚至包括自己认为无用的内容都要不厌其烦地记下来。有些数据、内容,宁可在整理总结实验报告时被舍去,也不要因为缺少数据而浪费大量时间重新实验。再有,记录应注意清楚和明白,不仅自己目前能看懂,而且在几十年后也应该看得懂。“及时”是指实验时要边做边记,不要在实验结束后补做“回忆录”。回忆容易造成漏记和误记,影响实验结果的准确性和可靠程度。

实验记录无统一格式要求,但需要共同做到:①记录本要编写页号。②要记录实验名称和日期。③若有实验谱图也要注意编写号码。④实验记录本最好能将实验项目编成目录。

1.3.3 实验报告的整理

实验操作完成后,必须根据自己的实验记录进行归纳总结,分析讨论,整理成文。实验报告的书写在文字和格式方面都有较严格的要求;应该做到:叙述简明扼要,文字通顺,条理清楚;字迹工整,图表清晰。另外,必须强调的是,在根据实验记录整理成文之后,还要认真写出“实验讨论”;应该对实验原理、操作方法、反应现象给予解释说明;对操作中的经验教训和实验中存在的问题提出改进性建议以及回答思考题等。通过讨论达到从感性认识上升到理性认识的目的。只有完成了实验报告的整理后,才能算真正完成了一个实验的全过程。

实验报告格式大体包括七项内容:①实验目的。②反应式。③试剂规格与用量。④仪器装置图。⑤操作步骤(包括实验结果)。⑥实验讨论。⑦产品及主要试剂的物理常数。

现以环己酮制备为例加以说明。