

近代实验有机化学导论

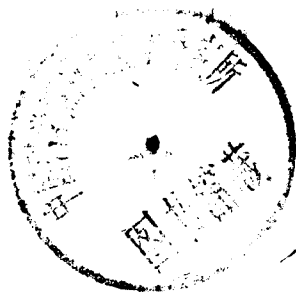
(美) R.M. 罗伯茨 等著

上海科学技术出版社

近代实验有机化学导论

[美] R. M. 罗伯茨等著

曹显国 胡昌奇 译



上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书为大学初等有机化学的实验教材,主要特点是结合实验,对有机化学的一些基本理论进行较详尽的探讨。书中扼要介绍了近代有机化学实验技术,联系基本理论、反应和试剂,编排了具有代表性的实验。在系统地陈述经典有机分析的基本内容的同时,还强调指出光谱法在有机结构鉴定工作中的重要性以及两者密切结合的必要性。书中附有较多的原料和产物的红外和核磁共振谱图。在各章节之后附有习题,供学生练习用。

本书对理工科师生及从事有机化学工作人员有参考价值。

AN INTRODUCTION TO MODERN EXPERIMENTAL ORGANIC CHEMISTRY

Royston M. Roberts

Lynn B. Rodewald

Alan S. Wingrove

HOLT, RINEHART AND WINSTON, INC.

1974

近代实验有机化学导论

〔美〕R. M. 罗伯茨等著

曹显国 胡昌奇 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 23.75 字数 262,000

1981 年 4 月第 1 版 1981 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—10,000

书号: 13119·908 定价: (科四) 2.20 元

译者序

有机化学是一门实验性的科学。有机化学的实验部分除了培养学生的精确实验技巧和实验方法外,也应使学生通过实验对有机化学的理论部分有更确切的理解,从而启发学生对理论学习的兴趣。为了达到这一要求,本书作者在每一实验前对该实验的有关理论部分作了扼要的讨论。所以本书是以实验教科书的要求编写的,而不是一本单纯的实验教材。

本书作者根据有机化学教材中理论部分日益增多这一趋向,对实验方法的设计作了适当的编排,以与近代有机化学的内容相适应。1974年再版时,保留了理论与实验、经典方法与近代方法相结合这一深受欢迎的特点,充实了一些内容,对红外和核磁共振谱的资料作了较完整的编集,并举了实例来说明怎样通过光谱和经典方法相结合来确证未知结构。全书共分二十六章,增添的章节有氨基酸和肽类、天然产物的分离、杂环化合物的合成、异构现象的研究、 α -苯乙胺的拆分、文献的查阅方法等。

学生应对书中所载红外、核磁共振谱予以仔细的解析比较,为今后运用光谱确定化合物结构打下基础。实验部分所提及的注意点,也希望能给以一定的重视,掌握其实质。至于章节后所附习题应该结合实验和理论认真考虑解答,对培养思考能力和方法具有一定的裨益。

译文系按全书译出,并由潘德济、杨福秋等同志校阅,谨此致谢。

目 录

译者序	
实验操作	
绪言	1
第一章 有机化合物的物理常数	5
1.1 纯物质的熔点	5
1.2 杂质对熔点的影响, 混合物	6
1.3 混合物熔融性质的其它类型	7
1.4 微量熔点测定法	8
1.5 沸点	10
1.6 折射率	11
1.7 密度	12
第二章 有机化合物的分离和纯化 I: 蒸馏、重结晶及升华	13
2.1 简单蒸馏	13
2.2 分级蒸馏	14
2.3 分馏柱	15
2.4 非理想溶液的分级蒸馏	17
2.5 减压蒸馏(真空蒸馏)	21
2.6 水蒸汽蒸馏	24
2.7 重结晶	26
2.8 升华	32
第三章 有机化合物的分离与纯化 II: 两相间的分配: 萃取和层析	34
3.1 萃取	34
3.2 简单萃取的方法	37
3.3 层析法	39
3.4 气相层析	39
3.5 柱层析	42
3.6 高压柱层析	45
3.7 薄层层析	46
3.8 干柱层析	48
3.9 纸层析	49
第四章 鉴定和结构印证的光谱方法	51
4.1 红外光谱	51
4.2 核磁共振谱	54
第五章 烷类: 自由基卤化	62
5.1 用硫酰氯氯化	62
5.2 溴化: 取代不同化学环境氢的相对 难度	68
5.3 三苯甲基溴、三苯甲基自由基、三 苯甲基过氧化物	71
第六章 烯类: 制备及反应	75
6.1 消除反应产生烯类	75
6.2 烯类的加成反应	85
第七章 用分子模型研究同分异构 现象	92
第八章 芳香烯类: 亲电芳香取代 反应	97
8.1 亲电芳香取代反应的引言	97
8.2 苯与氯丁烷的 Friedel-Crafts 烷 基化反应	98
8.3 亲电芳香取代反应的相对速率	104
第九章 炔类: 水合反应	110
第十章 双烯类: Diels-Alder 反应	115
第十一章 化学反应动力学控制及平 衡控制	123
第十二章 消除反应与取代反应	129
12.1 碱引发消除反应	129
12.2 饱和碳上的亲核取代反应	135
12.3 化学动力学: 亲核取代反应机制的 证明	141
第十三章 卡宾及芳炔类: 高度活性的 中间体	148
13.1 卡宾类	148
13.2 芳炔类	154
第十四章 有机金属化学	158
14.1 Grignard 试剂的制备和反应	158
14.2 有机锂试剂	166
第十五章 醇和羰基化合物的氧化反 应	168
15.1 醇氧化制备醛和酮	168
15.2 铬酸法区分醇类和羰基化合物类	173

15.3 醛类的碱催化氧化还原反应: Cannizzaro 反应	174	21.3 备选题	255
第十六章 羰基化合物的一些典型反 应	177	第二十二章 碳水化合物	258
16.1 羰基的亲核加成反应	177	22.1 引言	258
16.2 羰基化合物 α -及 β -碳原子的反 应	190	22.2 葡萄糖的变旋作用	259
16.3 通过三种试剂鉴定醇或羰基化合 物	195	22.3 蔗糖的水解	263
第十七章 羧酸及其衍生物	196	22.4 碳水化合物的性质与鉴定	264
17.1 羧酸	196	22.5 α, α -海藻糖的分离	272
17.2 羧酸酯	197	第二十三章 氨基酸与肽类	275
17.3 羧酸卤化物(酰卤)及酸酐	198	23.1 引言	275
17.4 羧酸酰胺及腈	200	23.2 氨基酸的分析	276
第十八章 杂环的合成	207	23.3 一级结构的测定	282
18.1 2-氨基噻唑	208	第二十四章 天然产物: 分类、分离及 鉴定	287
18.2 4-氨基喹啉	209	24.1 引言	287
第十九章 多步序有机合成	215	24.2 从柠檬草油制取柠檬醛	289
19.1 聚苯乙烯	215	24.3 从黑胡椒制取胡椒碱	291
19.2 磺胺噻唑的合成	222	第二十五章 有机化合物的鉴定	295
19.3 1-溴-3-氯-5-碘苯的合成	233	25.1 有机化合物混合物的分离	295
第二十章 非苯系芳香化合物	243	25.2 经典的有机定性分析	295
20.1 芳香性	243	25.3 近代光谱分析法	317
20.2 二茂铁	245	25.4 衍生物一览表	321
20.3 萘蒽醌	249	第二十六章 有机化学的文献	328
第二十一章 旋光活性: 外消旋 α-苯乙 胺的拆分	252	附录 I 干燥剂	336
21.1 旋光测定	252	附录 II 实验记录本	339
21.2 外消旋 α -苯乙胺的拆分	254	附录 III 核磁共振谱汇编	343
		附录 IV 特征性红外频率表	345
		附录 V 核磁共振及红外光谱一览 表	349
		索引	351

实 验 操 作

第 一 章

1.4 熔点

- A. 温度计的校正
- B. 毛细管熔点测定法
- C. 未知物

1.5 沸点

微量沸点测定法

第 二 章

2.4 蒸馏

- A. 一般方法
- B. 实验

2.7 重结晶

- A. 溶解度的测定
- B. 不纯固体的重结晶

第 三 章

3.2 简单萃取

选择性液-液萃取

3.5 柱层析

- A. 柱的制备
- B. 顺式偶氮苯和反式偶氮苯的分离

3.7 薄层层析

- A. 顺式偶氮苯和反式偶氮苯的分离
- B. 绿色叶子的色素分离

3.8 顺式偶氮苯和反式偶氮苯的干柱层析分离

3.9 纸层析

- A. 墨水的分析
- B. 食物着色剂的分析

第 五 章

5.1 用硫酰氯氯化

- A. 环己烷
- B. 庚烷
- C. 1-氯丁烷

5.2 溴化

不同碳氢化合物溴化的相对速率

5.3 三苯甲基溴, 三苯甲基自由基, 三苯甲基过氧化物

- A. 三苯甲基溴的制备
- B. 三苯甲基的制备及反应

第 六 章

6.1 消除反应制备烯类

- A. 4-甲基-2-戊醇的脱水反应
- B. 环己醇的脱水反应

6.2 烯类的加成反应

- A. 顺丁烯二酸二甲酯的几何异构化
- B. 4-环己烯-顺-1, 2-二羧酸的氢化

第 七 章

用分子模型研究同分异构现象

- A. 构造异构体
- B. 立体异构体

第 八 章

8.2 苯的 Friedel-Crafts 烷基化反应

- A. 正氯丁烷在室温反应
- B. 仲氯丁烷在室温反应
- C. 仲氯丁烷在 80°C 反应
- D. 异氯丁烷在室温反应

8.3 芳香化合物取代反应的相对速率

- A. 定性速率比较
- B. 半定量速率测定
- C. 定量测定

第 九 章

炔类: 水合反应

- A. 叁键的定性检验
- B. 3-甲基-3-羟基-2-丁酮的制备; 2-甲基-3-丁炔的水合反应
- C. 产物的鉴定: 光谱法
- D. 产物的鉴定: 缩氨基脲的生成

第 十 章

双烯类: Diels-Alder 反应

- A. 内-原冰片烯-顺-5, 6-二羧酸酐的制备
- B. 环戊二烯与对苯二醌反应
- C. 1, 3-丁二烯与顺丁烯二酸酐反应

第 十 一 章

化学反应动力学控制及平衡控制

氨基脲与环己酮和糠醛的竞争反应。用不同缓冲剂研究不同 pH 值对反应的影响。

第十二章

12.1 碱引发消除反应

- A. 氢氧化钾醇溶液消除反应
- B. 甲醇钠消除反应
- C. 乙醇钠消除反应
- D. 特丁醇钾消除反应

12.2 亲核取代反应

- 正溴丁烷
- 特丁基氯
- 特戊基氯

12.3 化学动力学

- A. 化学动力学试验的一般操作方法
- B. 特丁基溴的溶剂化
- C. 数据的处理

第十三章

13.1 卡宾

二氯卡宾与茚的反应

13.2 芳炔

重氮苯-2-羧化物的制备及其与葱反应

第十四章

14.1 Grignard 试剂

- 苯基氯化溴
- 三苯基甲醇
- 苯甲酸
- 正丁基氯化溴
- 2-甲基-3-庚醇

第十五章

15.1 醛和酮的制备

- A. 2-甲基丙醛的制备
- B. 环己酮的制备
- C. 环己酮氧化成己二酸

15.2 铬酸法区分醛和酮

铬酸丙酮溶液用作定性试验

15.3 碱催化氧化-还原反应

苯甲醛的 Cannizzaro 反应

第十六章

羰基的亲核加成

- A. 氮衍生物的加成反应
- B. Wittig 试剂加成反应

16.2 羰基化合物 α -及 β -碳原子的反应

- A. 卤仿反应
- B. 醛醇缩合反应

第十七章

17.4 羧酸及其衍生物

- A. 芳香环侧链的氧化; 从乙苯制备苯甲酸
- B. 苯甲酸的反应
- C. 苯甲酰氯的反应
- D. 苯腈的制备; 酰胺的脱水反应

第十八章

18.1 2-氨基噻唑

制备

18.2 4-氨基喹啉

- A. 4, 7-二氯喹啉
- B. 4-间-氯苯胺基-7-氯喹啉

第十九章

19.1 聚苯乙烯

- A. 苯乙酮
- B. 1-苯乙醇
- C. 苯乙烯
- D. 聚苯乙烯

19.2 磺胺噻唑的合成

- A. 硝基苯
- B. 苯胺
- C. 乙酰苯胺
- D. 对乙酰氨基苯磺酰氯
- E. 磺胺
- F. 磺胺噻唑

19.3 1-溴-3-氯-5-碘苯的合成

- A. 硝基苯, 苯胺及乙酰苯胺
- B. 4-溴乙酰苯胺
- C. 2-氯-4-溴乙酰苯胺
- D. 2-氯-4-溴苯胺
- E. 2-氯-4-溴-6-碘苯胺
- F. 1-溴-3-氯-5-碘苯

第二十章

20.2 二茂铁

- A. 乙酰二茂铁及 1, 1'-二乙酰二茂铁
- B. 薄层层析

20.3 草鞣碘

制备

第二十一章

21.2 外消旋 α -苯乙胺的拆分

对映体的分离

第二十二章

22.2 葡萄糖的变旋作用

- A. α -D-葡萄糖的制备
- B. 变旋作用的速率
- C. 糖类的比旋度

22.3 蔗糖的水解

酸催化水解

22.4 碳水化合物

- A. 脎的生成
- B. 脎的显微镜测定及生成时间
- C. 未知糖类的鉴定

22.5 α, α -海藻糖的分离

- A. α, α -海藻糖的分离
- B. 单糖的薄层层析
- C. 备选实验

第二十三章

23.2 氨基酸的分析

纸层析

23.3 一级结构的测定

- A. 未知二肽的水解
- B. N-端残基的分析

C. N-端 DNP-氨基酸的薄层层析鉴定

第二十四章

24.2 从柠檬草油制取柠檬醛 分离

24.3 从黑胡椒制取胡椒碱

- A. 胡椒碱的分离
- B. 胡椒碱的水解

第二十五章

25.2 经典有机定性分析

- 初步检查
- 物理常数
- 元素分析
- 溶解度试验
- 分类试验
- 衍生物的制备

绪 言

有机化学初等教程的实验部分是讲课内容的补充。通过实验获得的第一手材料,可使学生认识到讲课中述及的化合物以及反应之类并不是一些抽象的符号,在课堂中讨论到的许多理论概念是能够经受实验的检验的,甚至入门性的概念也是这样。同时将使学生感到实验数据的收集和阐明会给学科的理论部分增添真实性。

然而实验课的最重要的目的是培养实习化学工作者的实验技巧。学会处理化学药品以及熟练地使用仪器,显然是在化学工作者的培养工作中必不可少的部分。而学会实验工作的科学方法也是同样重要的,只有具备科学方法才能培养出良好的实验技巧。下列各节将为培养良好的技巧提些建议。

在未了解实验的全部目的以及其中每一实验程序的原由之前切勿开始任何实验。一般实验应在数天前指定,以便在进行实验之前将实验内容思考(不仅是读)一番。如果学生准备工作做得好,不仅实验进行顺利,而且可以从该实验里获得更多的知识和成绩。

整洁是良好技巧的重要组成部分。处理化学药品粗枝大叶不仅会导致不好的结果,而且也常常是不安全的。同样,实验装置马虎不仅看上去不舒服,而且也是危险的。

本书述及的操作必须认真执行,尽管对初学者来说不一定领会为什么每一操作必须按说明去做的理由。本书头几章对实验操作叙述得相当具体,但在以后几章在实验技巧已较熟悉后对操作就不再详述了。作者希望学生避免有按谱操作之感。当学生经过更多有机实验技术的训练之后,甚至可自行设计不同的操作方法来完成反应、纯化产品等。不过为了安全起见最好将实验设计给指导老师检查一下。在越是高等的课程中,学生越是可以自由地运用所学的化学知识。

中间停顿问题 在有些实验操作里,插入符号“▲”,以示在此阶段实验可暂告段落而不致造成不良影响。这样可以帮助指导老师和学生对实验时间作出最有利的安排。例如,有些实验在一次实验课时间里进行到有“▲”处中止,停顿该实验,将反应混合物妥善地安置在实验桌里,直至下次实验课再继续。遇到教材中已明确该实验可以中止或应该中止的话,就不加注“▲”了。

作为一个科学试验者必须对实验的全部过程予以仔细地观察。当一滴试剂加入溶液中是否有瞬息即逝的颜色变化?是否有沉淀产生?反应是否放热?这些观察结果在当时可能看来并不重要,而在日后可能对正确解释实验结果有用。因此应该将所有观察到的现象记录在我们所带的记录本上。

实验工作的永久性记录应记在 20×25 厘米大小的装订记录本中,而不可用活页记录本,这是因为装订记录本的页数不大可能撕去或遗失。记录用墨水书写。如果每页上都印有横线那保持记录整洁、清晰易读是容易的(在物理化学中经常使用一种既有横线又有垂直线的实验记录本,但在有机化学中不大采用。在特殊情况下当需要用图表时,可将图表贴上)。记录本的第一页作为扉页,此后再留两页以备填入实验目录表。整个实验记录本应标明页数。

指导老师可能对实验记录本的格式还会提出应予遵循的特殊要求, 这些可能包括实验课题的预习, 主反应和副反应的全部反应式, 合成反应理论产量的计算等*。在记录格式上可以容许一定的灵活性, 但实验结果的正规记录应该文字严谨, 不可玩弄词藻。

良好的实验记录要求观察和记录具有准确性和完整性。每个实验都应将记录予以总结从而归纳出结论, 假如得到的结果显然与预期的不符, 则应加以说明。

实验室的安全

化学实验室是潜在的危險场所, 里面存放着易燃的溶剂、易碎的玻璃仪器以及具有腐蚀性和毒性的化学药品。然而如有适当的预防措施并遵循安全操作规程, 那末实验室就不比厨房或浴室更为危險。事实上化学工业的事故发生率要比许多其它工业为低。不幸的是在学校实验室里对安全注重的程度往往不如工厂实验室。学生在实验室工作的安全问题很大程度上取决于他对可能发生危險的知识以及对正确操作方法的遵循。某些危險及其避免方法将在这里予以叙述, 其它特殊注意点将在实验操作中的适当场合予以指出。

在有机化学实验室里最为普通的危險可分为三类: (1) 着火及爆炸, (2) 化学品, (3) 玻璃仪器。上述三种危險特别容易伤害眼睛, 所以在实验室工作期间应戴安全眼镜**。

着火与爆炸注意事项

1. 尽可能避免在实验室内使用明火。

2. 如用明火, 切记下列注意事项

(a) 勿将易燃液体在敞口容器中加热, 只有容器装有冷凝管时才可用明火。在大学实验室里常用的易燃溶剂有乙醚、二硫化碳、烃类(戊烷、己烷、苯、甲苯等)、醇类(甲醇、乙醇、2-丙醇)、酮类(丙酮、丁酮)以及酯类(醋酸乙酯)等。如可能最好使用蒸汽浴或电热装置。

(b) 当可燃液体在加热蒸馏或回流时, 应确保所有接头紧密且无张力。当加热极易挥发的液体时, 最好在装置的出口处接一橡皮管, 将管沿实验台边导出, 远离燃烧灯头和邻座实验人员。

(c) 在明火几英尺范围内勿将可燃溶剂从一个容器倒至另一容器。也不允许将可燃液体倾入实验台中间的小槽, 因为可燃液体的蒸气会沿着实验台散发至明火处。

(d) 切勿将可燃液体馏出液自冷凝管中随意滴入离开一段距离的接受器中, 特别是在靠近邻座实验人员的明火时, 应使用弯接管将馏出液导至接受器。

3. 决不可以加热一个密闭的实验装置(即使装有冷凝管), 因为加热而导致的压力增加会引起装置炸裂, 特别是用明火的话, 装置中的可燃液体就会着火。

4. 凡进行放热反应时, 应准备冷水浴或冰水浴。一旦发现反应失去控制时即能将反应器浸在水浴中冷却之。

5. 应熟悉最靠近你的灭火机的位置以及了解灭火机的使用方法。学生的指导老师要解释其使用方法。还应确切了解实验室里灭火毯、安全淋水浴以及洗眼喷雾器的位置。

* 实验记录本参考形式见附录 II。

** 对一般眼镜能否保证满意的防护效果意见不一, 如欲使用自己眼镜可与指导老师商量。

使用化学物品的注意事项

1. 切勿让化学物品不必要地与皮肤接触。固体化学物品可用小匙或别的适当工具移取。如化学物品溅着皮肤,应马上用肥皂和大量水冲洗。如对某种化学物品的毒性不明白,应询问指导老师。应特别注意避免伤口及擦伤部位与毒品接触。不要用诸如丙酮、酒精之类有机溶剂洗涤皮肤上的化学物品,因为这些溶剂能增加皮肤对化学物品的吸收速率。实验结束时应该洗手。

2. 切勿尝试任何化学药品,除非是特定指明需作尝试的。

3. 尽量避免吸入化学物品及溶剂的烟雾和蒸气。实验室应通风良好。在敞口操作挥发性化学品时,有条件的话应在通风橱内进行。如果反应中产生有害气体或蒸气(如氯化氢)则应装置有效的气体分离器。

有机化合物的嗅味常常可作为判断有机化合物类别甚至确证的标准。但在嗅闻任何化学品时应谨慎从事。有些化合物即使不毒但甚为刺激。任何未知化学品应置于离鼻约15厘米之距并用手轻轻将气体拂向自己。

4. 化学物品一旦溅出应立即清除。如果拖延不但会造成物件损坏,而且清除亦更为困难。

有关有机化合物毒性以及其它生理活性的进一步资料可参阅绪言后的参考资料。

玻璃仪器: 注意事项及清洗

使用实验用玻璃仪器时,最基本的原则是切忌对玻璃仪器的任何部分施加过度的压力或张力。

这一原则也适用于将温度计或玻璃管插入橡皮塞、橡皮管或软木塞。即使必须施加力量才能插入的话,也不可鲁莽用力,而应该将孔放大或者改用小一号的玻璃部件,并将橡皮或软木塞用少量水或甘油润滑。当玻璃部件向橡皮或软木塞插的时候务必将手握在玻璃部件靠近橡皮或软木塞的部位。

鉴于越来越多的实验室改用磨砂玻璃接口的仪器,上述使用方法已显得不十分必要了。然而其基本原则对这种玻璃仪器依旧适用。注意避免粗心安装配件而产生张力。有张力的玻璃仪器在加热时会破碎,有时甚至在放置时也会崩裂。

用磨砂玻璃仪器时,在接口处如果不给予适当润滑往往不活络甚至“咬住”而不易拆开。所以最好在插入部件的相对两面涂上薄薄一层润滑油,使接口既紧密配合又可随意转动。润滑油的用量要适当,太多会污染反应物而太少会使接口“咬住”。

玻璃仪器使用后应立即洗涤是最容易的。仪器中的大多数化学残留物可用洗涤剂和水或有机溶剂如甲苯、丙酮等洗涤除去(注意:切忌用丙酮洗涤留有残量溴的仪器,因为溴与丙酮反应会产生强力催泪剂溴代丙酮)。

难以洗去的残渣需要用强烈的化学洗涤液诸如铬酸(浓硫酸加铬酸酐)或氢氧化钾乙醇液。将有机溶剂或清洁液在蒸汽浴上稍稍温热,一般说来可加速清洗过程。当采用除洗涤剂和水之外的其它清洁剂前必须征得指导老师的同意,并问清有关安全使用方法。

当碰到二氧化锰的棕色残留物附在仪器壁上时，一般可用30%亚硫酸氢钠水溶液洗除。在用水与清洁剂洗涤磨砂接口时，最好先用浸过丙酮或己烷的软纸将润滑剂擦掉，不然瓶刷会粘有润滑剂而使它所接触到的容器表面都粘有润滑剂。

在发生事故的时候

着火

一旦发生着火，为了防止造成更大的危险，应立即将情况报告指导老师，同时从现场移去任何可燃溶剂的容器并关闭所有加热灯头，而不是只考虑灭火。为使灭火器发挥更大效率，应将喷出口对准火焰的底部。

如果衣服着火，切勿奔跑，而应在地板上打滚来闷熄火焰，因为迅速移动只会使火吹旺。要防止火焰烧至头部。邻近工作人员可用灭火毯、实验室工作服以及其它随手可得物品来协助灭火。在抢救过程切勿犹豫，因为几秒钟的迟延都可能造成严重损伤。

如邻近有实验室用安全淋浴，可用来熄灭烧着的衣服，如果火尚未烧近头部也可用二氧化碳灭火器。然而绝不可以对人使用四氯化碳灭火器。

如烧伤轻微则可敷用灼伤油膏，而对于严重烧伤的病人就不应敷油膏，要立刻进行专门的治疗。

化学灼伤

与腐蚀性化学物品接触的皮肤面应立即用肥皂和水充分洗涤。轻微灼伤者敷以灼伤油膏，严重灼伤者应去医院求诊。

溴引起的灼伤特别严重，应首先用肥皂和水冲洗，然后用10%硫代硫酸钠浸渍三小时，敷以鱼肝油软膏，包扎并求诊。

如果化学物品，尤其是腐蚀性药品或灼热的溶剂溅入眼睛，应立刻就近用水冲洗。最好用为实验室设计的洗眼喷液器冲洗，喷洗时喷口切勿触及眼球。眼球与眼皮应冲洗数分钟，若伤害严重应立即求医。

伤口

对于轻伤可用通常的急救方法处理。如果伤口严重则应专门医疗。若严重出血说明动脉已切断，应在伤口上部扎以止血带。

对于伤势严重需要请医生处理的人员，即使他本人声称情况良好亦应陪同去医院求诊。休克病人，特别是患有烧伤的休克病人，其受伤程度常常要比表面观察到的情况更为严重。

参 考 资 料

1. N. I. Sax, *Dangerous Properties of Industrial Materials*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1957.
2. Rahway, N. J., *Merck Index of Chemicals and Drugs*, Merck and Co., Inc., 8th ed., 1968.

第一章 有机化合物的物理常数

熔点(mp)、沸点(bp)、折射率(n)以及密度(d)等物理性质一直用作有机化合物的印证和鉴定。可能会有不止一种化合物在1~2个物理性质上具有相同的常数,然而要在每一物理性质上都有相同的常数那就极为偶然了。由此可见物理常数对物质的鉴定是极为有用的。此外,观察熔点或沸点还可以提供有关该物质的纯度的情报。其它性质诸如颜色、嗅味和结晶形态对鉴定工作也是有用的。

在第四章中我们将讨论近代基于分子物理学而发展起来的光谱技术,这些技术对有机化合物的鉴定是极为有用的。

1.1 纯物质的熔点

所谓物质的熔点就是指该物质的液相和固相之间处于平衡状态时的温度。如果将纯物质的固液相混合物在熔点时加热,理想的话温度不会上升直至所有固体都转变为液体(熔化),如果从固液相混合物中移去热源,温度也不会下降直至所有液体转变为固体(固化),所以纯物质的熔点与凝固点是一致的。对于一个纯物质来说相组份、总的供热量以及温度之间的关系如图1.1所示。必须了解是以恒定速率供给化合物热量的,所以加热时间是所供应的累积热量的度量。化合物不到熔点时以固相存在,加热使固体的温度上升,当达到熔点时先有少量液体出现,而后固液相之间达到平衡。如继续加热,则温度不再变化。尽管提供的热量使固相不断转变为液相,然而两相之间仍为平衡。当最后一点固体熔化后,继续供应的热量就使温度线性上升了,其速度取决于热量供应的速度。

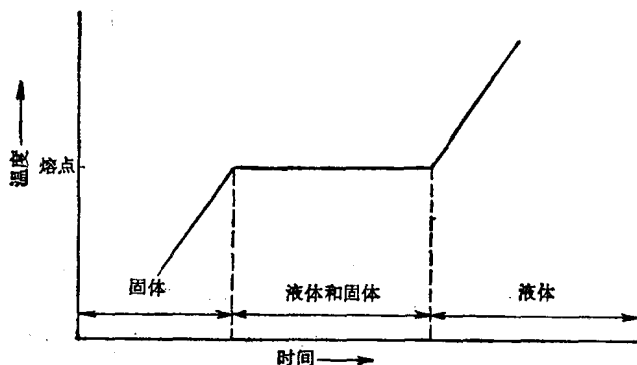


图1.1 相随着时间和温度而变化

我们可用固相和液相各自的蒸气压来描绘固液两相之间的相互转变,而蒸气压与分子从一相进入另一相的速度直接有关。为了简化起见我们仅考虑分子在固液相之间的转移。尽管蒸气压这一术语在此并不十分适当,但是相等的“逸出速度”(可测量的平衡蒸气压由此而来)是与固液相之间分子的直接转移有关的。图1.2表示三相之间的转移,用可逆箭头表示,在熔点时固液相的蒸气压相等,除非系统的温度有变化,否则不会发生从一相转移到另一相。

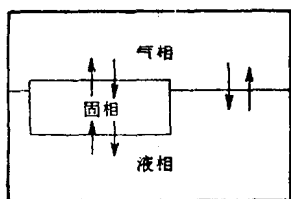


图1.2 三相平衡

1.2 杂质对熔点的影响, 混合物

设想有一个在熔点温度的固体 A 与液体 A 的混合物, 假如将另一种纯物质 B 溶入液体 A 中, 则固体 A 将熔化。这是因为 B 的加入使液体 A 的蒸气压降低(Raoult 定律), 而固体 A 的蒸气压保持不变, 这样固体 A 分子进入液相的速度要比液相 A 分子进入固相的速度大。如果不断供应这一熔融过程所需的热量来保持温度恒定, 那末最终所有的固体 A 都将熔化。若不加热, 则由于热能为熔化固体所消耗, 温度将下降。当温度下降时, 固体蒸气压要比它的溶液蒸气压下降更快, 它们会在较低的温度时达到相等, 即在该温度又建立起新的平衡。此较低温度就是混合物 A 和 B (即不纯的 A) 的凝固点和熔点。杂质 B 加得越多, 混合物熔点就越低。

大多数有机物质的二元混合物显示这种性质: 第二种物质的加入使得第一种物质的熔点降低, 并可用图 1.3 熔点-组份图解来描述。

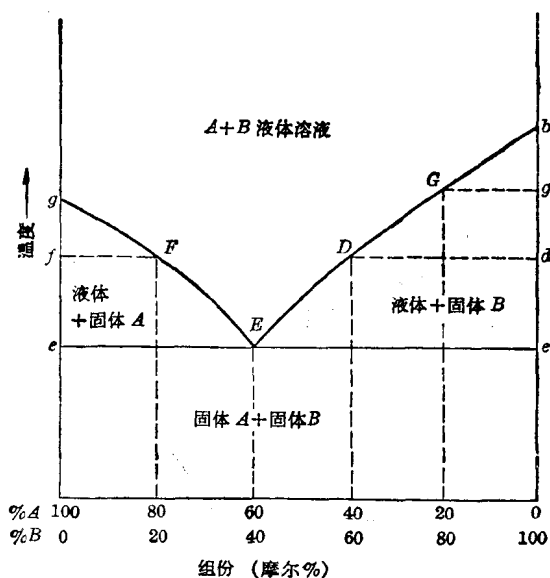


图 1.3 熔点-组份图解

假如制备这样组份的混合物并熔化之, 然后将温度下降到 f , 则在融态中将有 A 的纯结晶生成。如除去加热, 则 A 继续结晶析出, 致使融态中 A 的百分比下降。由于熔融溶液中 A 的蒸气压降低, 平衡温度也将相应下降, 当平衡温度达到 e 时, 融态的组份为 E 。仅在此时杂质 B 也开始结晶, 并以 60% A 和 40% B 的固定比例生成结晶, 融态组份不再改变。在此阶段特定的融态组份与固体 A 及 B 二者达成平衡。温度保持恒定直到全部样品结晶析出, 而后固体冷却时温度才开始下降。 E 点叫共熔点。共熔点的定义是在该组份情况下 A 和 B 能共同结晶(即共熔混合物), 温度(e)是共熔混合物固化(熔化)的温度。

现在讨论其逆过程: 80% A 和 20% B 的固体混合物的熔融, 这个问题是有机化学工作者更感兴趣的。加热使温度上升。当温度达到 e 时 A 与 B 将以恒定的比例(共熔组份)共同熔化, 温度也保持不变(记住共熔是指与固体 A 和 B 处于平衡状态中)。最后因为 B 组份量少故全部熔化, 只留下固体 A 与融化的共熔组份保持平衡。当供应更多的热量, 则剩下的 A 将继续熔化使熔融溶液中的 A 的百分比升高超过了共熔组份。由于在溶液中 A 的蒸气压增加, 固体 A 与熔融溶液达到平衡的温度也将提高, 平衡温度与熔融溶液的组份之间的关系可用曲线 EF 来描述。当温度达到 f 时 A 全部熔化, 因而不纯的样品 A 显示熔点下降, 并具有较宽的熔距($e \sim f$)。注意我们以上讨论的都是有关混有杂质 B 的 A 物质的情况。假如固体组份在图 1.3 中 E 点的右面, 那么我们反过来讨论含有杂质 A 的 B 物质, 当提高熔化过

程的温度, 其平衡温度与熔融组份之间的关系服从曲线 ED 或 EG , 熔距为 $e \sim d$ 或 $e \sim g$ 。

可以发现含有 20% 杂质的混合物的实际熔距要比含有 40% 杂质的混合物的熔距更大, 比较在图 1.3 中 $e \sim g$ 与 $e \sim d$ 的距离便可明白。然而实际上, 特别是在毛细管法测定熔点时, 观察初熔点是相当困难的。因为杂质量少, 以致开始时(近共熔点温度)所产生的液体量是很少的, 测得的仅是最后的结晶消失时的温度(如 d, g 点), 结果这种含有比较少量杂质的混合物观察到的却是较高的最终熔点和较狭的熔距。

必须注意当样品组份恰好与共熔混合物组份相同时, 在其共熔温度时会显示敏锐的熔点, 于是共熔混合物有时会误作为纯粹化合物。在这种情况下, 可以向样品中加入少量任意的一种已知组份并观察熔点上升情况来作出鉴别。

将杂质加入纯化合物中从而产生熔点下降的方法可用于化合物的鉴定, 这一重要方法叫做混合物熔点测定法*。这可用实例来说明。假设有一种化合物在 133°C 熔化, 估计为尿素或反式肉桂酸(两者熔点都为 133°C), 若将该化合物与尿素充分混和并测定混合物的熔点, 若熔点低于该化合物也低于尿素, 则尿素就是作为杂质而该化合物不可能是尿素。若混合物熔点与纯化合物及纯尿素的熔点一致, 那么该化合物可初步认为是尿素。用这一方法来否定一些可能的样品, 要比肯定是某一样品的准确性要大得多。当化学工作者要鉴定某化合物而手头上又有一个可能为该化合物的已知样品时, 常常采用这种方法。

1.3 混合物熔融性质的其它类型

尽管大多数二元混合物是符合上面叙述的熔化温度的性质, 但有许多例外。第二组份的加入并不一定降低有机化合物的熔化温度, 图 1.4(a)~(c) 为几种异常的熔点-组份图解。图 1.4(a) 说明共熔组份中含很少量的, 甚至痕迹量的 B 作为杂质都可以使观察到的 A 熔点实际升高了。图 1.4(b) 说明化合物 A 和 B 生成了化合物 C , 而图 1.4(c) 表示形成了一种固体溶液。若要进一步了解这方面的资料可参阅 Weissberger 著的《Techniques of Chemistry》** 或物理化学教科书。

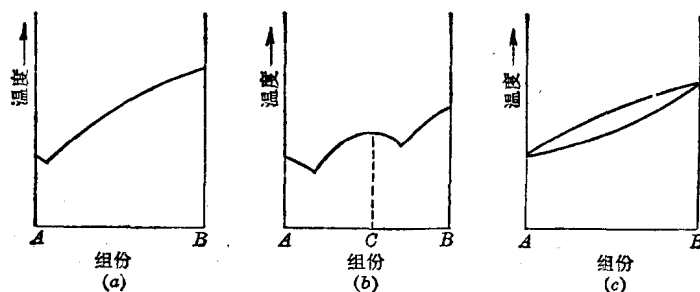


图 1.4 异常的熔点-组份图解

* 常称作“混合熔点”测定法。

** E. L. Skau and J. C. Arthur, Jr., in *Techniques of Chemistry*, A. Weissberger and B. W. Rossiter, editors, Wiley-Interscience, New York, 1971, Vol. 1, Part 5, Chapter 3, pp. 105 f.

1.4 微量熔点测定法

测定有机化合物的正确熔点需要足够量的样品，以建立固液相之间的平衡，并测定平衡状态时的温度，常常是反复地进行冷却、加热几次，直到在温度-时间坐标图上显示稳定状态。这种方法所需要的样品量往往超过化学工作者所能得到的，于是就发展了微量测定法。微量测定法虽不很准确，但是很方便而且所需样品量极微*。最常用的方法是毛细管熔点测定法(详见下述)。显微镜热板法**以及别的更为简便的改进仪器也是常用的，尽管这些仪器较为昂贵，但所需结晶量甚至比毛细管法更少。所有微量方法中所测定的熔点实际上是熔距，包括观察到的样品初熔温度到熔化过程完成时的温度。对一个纯结晶化合物正确测定熔点的话，按其实际熔距不应大于 $0.5\sim 1^{\circ}\text{C}$ ，然而市售化合物能达到这样小熔距的不多。

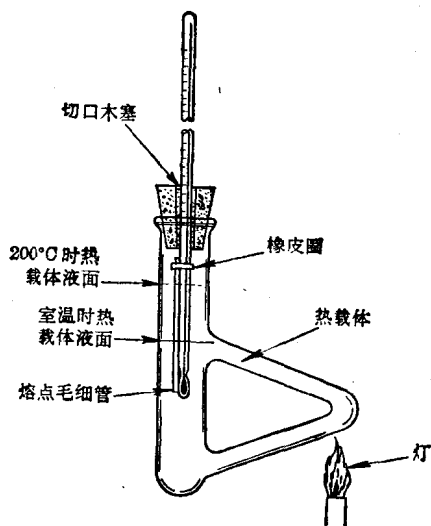


图 1.5 Thiele 管熔点测定装置

毛细管熔点测定法有各种类型的加热装置，从装有高沸点液体的烧杯、用灯加热和手搅拌的简单装置，到用电加热的机械搅拌的复杂装置。金属加热板也可与毛细管连用。这些装置的详细说明可参阅 Weissberger 所著一书。在我们的实验操作中采用 Thiele 管(图 1.5)，但介绍的操作过程大多对其它毛细管加热装置也是同样适用的。Thiele 管是用灯在侧管上加热，使热量通过热的液体以对流方式传至容器各部分而不需要搅拌。

毛细管熔点测定法有各种类型的加热装置，从装有高沸点液体的烧杯、用灯加热和手搅拌的简单装置，到用电加热的机械搅拌的复杂装置。金属加热板也可与毛细管连用。这些装置的详细说明可参阅 Weissberger 所著一书。在我们的实验操作中采用 Thiele 管(图 1.5)，但介绍的操作过程大多对其它毛细管加热装置也是同样适用的。Thiele 管是用灯

在侧管上加热，使热量通过热的液体以对流方式传至容器各部分而不需要搅拌。

实验操作

A. 温度计的校正

按下列方法测定温度计上 0° 和 100°C 的读数***。

在 100 或 150 毫升烧杯中放置约 50 毫升细冰及水的混合物，用温度计迅速搅拌(注意：由于温度计球部由薄玻璃组成，勿与烧杯碰撞)，水银球应全部浸入冰水中，当温度恒定时记录读得的温度。

装上简单蒸馏装置(图 2.2)，在 100 毫升烧瓶内放入 50 毫升蒸馏水，蒸馏至温度恒定，记录读数。必须将温度计放在正确位置，即水银球的上端应与烧瓶的支管或蒸馏头相平。蒸馏速度应足够快以保证气液相之间达到平衡，但也不要太快而造成过热。如有疑问应与指导老师商讨。

* 由于用来鉴定有机化合物的各种光谱方法的发展，精密熔点测定法已不十分重要了(见第 4 章)。

** 有关 Kofler 热板法可参阅上页** 参考资料 p. 155。

*** 高于海拔 1000 英尺的实验室应作压力与沸点的变化校正。海拔每高 1000 英尺由于大气压的下降而使水的沸点下降 1°C 。