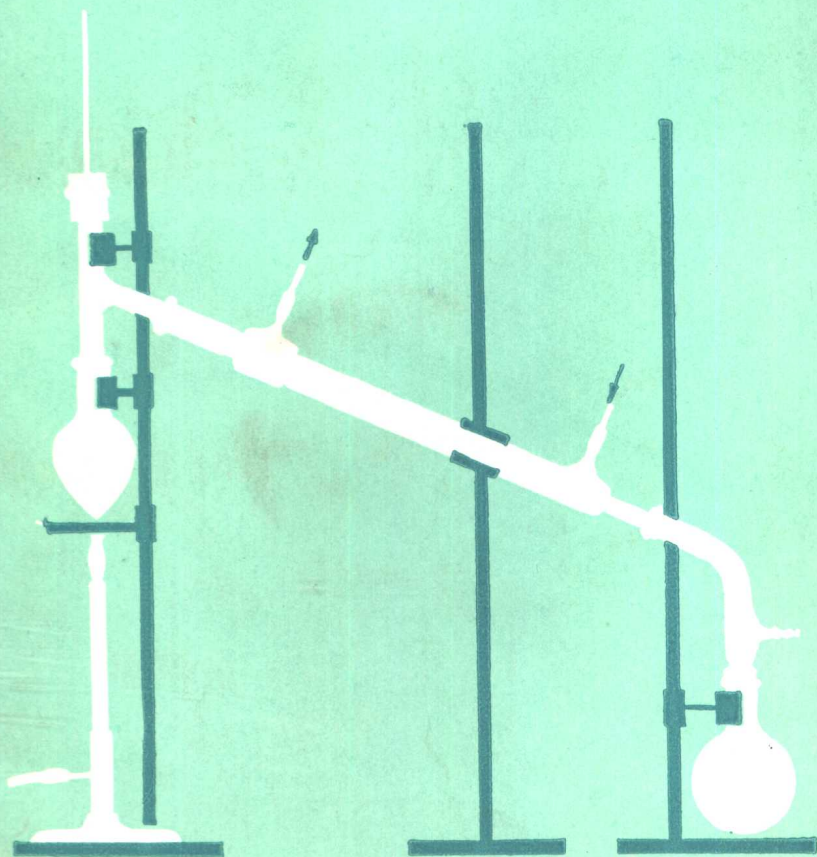


[美]C.A.麦肯济 著

实验有机化学

大连工学院有机化学教研组 译
浙江大学有机化学教研组



人民教育出版社

实验有机化学

[美] C. A. 麦肯济 著

大连工学院有机化学教研组 译
浙江大学有机化学教研组

人民教育出版社

本书共分三部分。第一部分是包括主要操作技术的实验，着重于实际应用。第二部分是着重于化合物的性质的实验，可作为有机定性分析的基础。第三部分是专题性质的实验，要求学生具有相当好的基础。

本书使用的合成方法与过去的相比，力图避免“照方配药”，而着重于注意反应是如何发生的。此外给学生介绍了现代实验室的工具、技术和方法。

本书可供综合大学及师范院校化学系有机化学基础课实验参考。

C. A. Mackenzie
Experimental Organic Chemistry
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs,
New Jersey, 4th Ed., 1971

实验有机化学

[美] C. A. 麦肯济著
大连工学院有机化学教研组
浙江大学有机化学教研组译

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
人民教育出版社印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 714/16 字数 189,000

1980年4月第1版 1981年1月第1次印刷

印数 1—16,800

书号 13012·0452 定价 0.70 元

序 言

在早期的有机化学实验室中，学生几乎把他们的全部时间都用来制备化合物；而对于所应用的反应是怎样进行的却很少去探索。因为所要遵循的实验步骤已经叙述得十分清楚，这就不可避免地变成了通常所说的“照方配药”的方法。这种方法，以改进了的形式，仍在使用。现在使用的合成方法与过去的相比，差别在于着重注意反应是如何发生的。

现在大量的材料可以应用于有机化学的初级教程中。采用动力学、热力学和立体化学的方法已经研究了很多关于反应机理的问题。大量的这类工作可以而且正在用初等水平的形式介绍出来。在现代有机化学实验室中最大的变化也许就是发展了专门仪器：可见光、紫外光和红外光谱仪已供日常工作使用。核磁共振波谱仪的推广应用有待于解决售价和维修费用昂贵的问题^①。色谱法广泛地被使用了，气相色谱仪已成为有机实验室中最有用的仪器之一。

本教材的两项最重要的目标是：

1. 给学生介绍现代实验室的工具、技术和方法。
2. 鼓励学生独立思考、解释数据、并对实验结果作出合理的结论。

本书分为三个部分。

第一部分是包括主要操作技术的实验，着重于实际应用而不

^① Varian Associates 在 1970 年供应了新型号 EM-300 型仪器，将售价降低到 5000 美元左右。

是那些人为假设的问题。例如，第一个实验用柱色谱和薄层色谱来分离菠菜的色素。这一部分包括有关动力学，异构体分配，立体异构，以及对合成操作条件进行比较的实验。有几个实验应用气相色谱分析制得的混合物。也应用了可见光谱、紫外光谱和红外光谱。

这部分材料足供第一学期使用，而且还可以从第二部分里选用关于化合物性质的补充实验。

第二部分具有双重目的。可以单独用来学习官能团的性质，也可以把它作为有机定性分析短课程的基础。如果要学习化合物的性质，那么可以将第二部分与第一部分结合在一起；如果将这部分作为分析用，可以把它放在第三部分前也可放在第三部分后。

第三部分由选做实验组成。这些实验绝大部分不适用于第一学期，因为它们是专题性质的，或者要求学生积累起来相当多的学习经验。少数实验〔例如(一)-薄荷醇的立体化学〕对中等或中等以下程度的学生是不合适的：因为所要作出的解释是难得足以挫伤这些学生。这一部分是为了在学年的后期使用，那时学生在他们的工作中已有了一定的把握而且不需详细指导就能进行操作。

为避免“照方配药”的做法而作了一些努力。本书中只有十一个实验可以算作“照方配药”的类型，这些实验包括苯胺、肉桂酸、三苯甲醇的制备和另一些熟知的合成实验。其他的实验需要由学生发挥主动创造性和进行设计。

Charles A. 麦肯济

一般指导原则

你会感到在实验课之前最好做些准备工作。大多数实验要求你独立思考一些问题，所以应该进行预习以便了解你将要进行的工作。不要指望用老一套办法不经事先准备就能够按照步骤做好实验。

实验报告

大部分实验要求单独记录而不太适合用标准的活页报告表格。这种活页纸是供性质实验、未知物鉴定以及某些制备实验用的。要用活页纸的时候教师将会通知你。

应该把所有的实验报告都看做永久性的记录而且应该用钢笔书写。需要一本装订好的笔记本。最合适的一种记录本是浅色线条的方格本；当需要画图时这种纸很有用。书写的规则应当象从事研究工作的化学家一样，化学家或许发现他的笔记本在专利申请中可作为合法程序的一部分。不准撕下笔记本的任何一页。如果你想删除某些记事或计算，可将它用笔勾掉，但仍留在本子上。要记住，你不是在写小说或短篇故事——你是在记述你的实验工作。要写得简单明了，直截了当。你可大量地采用叙述性的标题以便将来能迅速地从报告中找出某一特殊内容。

下列目录包括你在笔记本中应该用到的大部分项目。标星号的那些项目所涉及的内容应当在实验开始之前就写好。

1. 实验名称。*
2. 完成日期。
3. 全部或大部分反应的方程式。*

4. 物质的用量，以表格形式列出。*

5. 实验步骤的定性叙述。*这里不应该照抄书上的实验步骤。它应该是对所要做的工作的概括叙述。不必包括如试剂用量之类的定量方面的资料和所用操作技术的细节。下面以正溴丁烷制备步骤的写法作为一个例子：

将正丁醇与氢溴酸共热产生正溴丁烷。氢溴酸是在反应过程中由硫酸与溴化钠作用生成的。粗产品进行水蒸汽蒸馏，馏出液分去水以后用硫酸萃取以除去未作用的醇。用氯化钙干燥后，蒸馏，得到正溴丁烷。

6. 计算可能得到的产量。*

7. 所收集的数据及产品的百分产率。

8. 观察到的产物性质(颜色、物理状态、熔点等等)。

9. 回答教科书中的或教师提出的问题。

10. 实验中的困难(如果有的话)和改进的建议。

上列目录适用于制备实验。其他类型的实验需要适当地改变记录格式。

物质的量的计算

用正溴丁烷的制备来说明。首先必须写出平衡方程式：



正丁醇是主要试剂，需要用多少量？设用量为 0.1mol。正丁醇的分子量是 74，故所用的重量是 7.4g。但它是液体，量体积比称重量要方便得多。7.4g 正丁醇是多少 ml？它的密度是 0.81，即 1ml 醇重 0.81g。如果这样，那么 7.4g 应为多少 ml？

重量 = 体积 × 密度

$$7.4 = V \times 0.81$$

$$V = 9.1\text{ml}$$

氢溴酸将用多少？它的用量应该比方程式所表示的要多些。其中

有一部分可能由于挥发或不希望有的副反应而损失掉。我们用适量的氯化钠和硫酸作用来制成大约 0.12mol 氢溴酸。

如果反应进行完全，能得多少正溴丁烷？既然氢溴酸用量比方程式所要求的多，那么正丁醇就是限制因素。正溴丁烷的可能最高产量是 0.1mol。假定这反应实际上生成了 9.6ml 正溴丁烷。正溴丁烷的密度是 1.3，所以得到的产物重量是 $1.3\text{g/ml} \times 9.6\text{ml} = 12.5\text{g}$ 。可能的最高产量是 0.1mol。正溴丁烷的分子量是 137，所以最高产量是 $137 \times 0.1 = 13.7\text{g}$ 。产品通常按百分产率来表示，因此在这个反应中就是

$$\frac{12.5}{13.7} \times 100 = 91\%$$

产品瓶上的标签

产品需要交给教师。应该怎样写标签呢？当然要写上你的名字。此外还有哪些说明对以后想使用该产品的人会有用处？

1. 日期。它说明这产品已有多久。有些化合物日久要变质。
2. 瓶中装的是什么？辨认不清的化合物对任何人都无用处。
3. 物质的纯度如何？这可由记载的沸点或熔点范围指示出来。除非化合物的纯度极高，不能只写单独一个数字来表示熔点或沸点。
4. 瓶中有多少化合物？体积数没有实用价值；记下物质的重量。

标签可以这样写：

73年2月16日 正溴丁烷 沸程 98—102° 重量 9.6g Ann Adams
--

其他的建议

1. 经常将你的实验桌保持整洁,处于备用状态。

2. 将洒落的化学药品收拾干净。如果留在那里,它们就成为未知物质。管理员完全可以拒绝去处理洒落在桌面和地板上的化学药品。如果你打破温度计而洒出水银,应询问教师如何把它除去。水银很毒,一定不能让它敞露在大气中。

3. 玻璃仪器: 大多数有机反应要求无水条件。在你离开实验室之前就将玻璃仪器洗净。当你再回实验室时,它们应已干燥并随时可用。如果必须当场干燥一个烧瓶以应急需,可用几毫升丙酮来荡洗,倒空,再把它接到水泵上同时微微加热将它抽干。不要将丙酮浪费掉;如果它只含很少量的水,可把它倒在自己的贮藏瓶中。不要将它倒回药品架上的试剂瓶中。

4. 标准磨口玻璃仪器: 这是比较昂贵的仪器。要在磨口处涂润滑油,而且在使用以后分开存放。如果磨口接头“粘结”了,向教师请教处理的办法。

5. 塞子钻孔: 当你开始钻孔时,在钻孔器中放一些水或丙酮作为润滑剂。不要将塞子下面的桌面钻坏。

6. 从橡皮塞中拔出玻璃管和温度计: 挤捏塞子以便从孔的两端滴进甘油。如果管子不易取出,可将打孔器插到管子和塞子之间。操作时需加小心,并用甘油润滑打孔器。这样玻璃管或温度计就很容易取出。

温度在本书中都是摄氏度数。

实验室仪器清单

接引管, 弯形	1	弹簧夹或螺旋夹	1
石棉板	1	药匙	1
烧杯(50, 100, 150, 250, 400ml 各 1)	5	搅拌棒	3
广口瓶, 30ml	2	试管, 25 × 200mm	1
细口瓶, 30ml	2	试管, 25 × 150mm	1
微型本生(Bunsen)灯	2	试管, 15 × 100mm	6
烧瓶夹, 筒型	2	试管, 18 × 150mm	6
烧瓶夹, 可伸缩, 带直角夹	2	试管刷, 普通小型	2
指形冷凝管	1	支管试管, 18 × 150mm	1
蒸发皿	2	试管夹	1
锉刀	1	试管架	1
滤纸(直径 5.5, 10cm 各 1 叠)	2	温度计, -10—260°	1
锥形烧瓶(50, 125, 250ml 各 1)	3	齐列(Thiele)熔点测定管	1
吸滤瓶, 250ml	1	毛巾	1
索氏(Soxhlet)烧瓶, 150ml	1	冷凝管用橡皮管	2
布氏(Büchner)漏斗, 内径 56mm	1	耐压橡皮管	1
赫氏(Hirsch)漏斗, 小型	1	螺旋盖小瓶	4
分液漏斗, 125ml	1	表面皿(75, 100mm 各 1)	2
短颈漏斗	1	水浴	1
量筒(10, 50ml 各 1)	2	石棉铁丝网	2
标签纸, 盒	1		
石蕊试纸(红, 蓝各 1 盒)	2		
药用滴管	2		
铁环(3, 4 英寸各 1)	2		

标准磨口玻璃仪器

全套

或

冷凝管

蒸馏接头

梨形烧瓶(10, 25ml 各1)

圆底烧瓶(50, 100, 200ml 各1)

	温度计接头	1
1	塞子	2
	真空接引管	1
1		
1		
2		
3		

常规玻璃仪器



分液漏斗



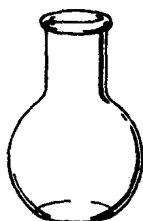
Hirsch 漏斗



Büchner 漏斗



吸滤瓶



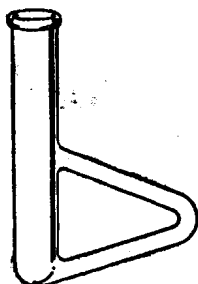
Soxhlet 烧瓶



冷凝管



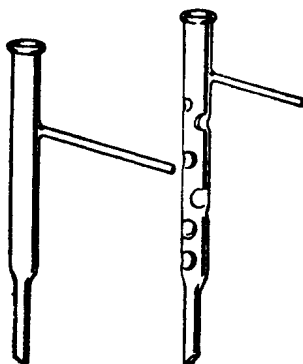
支管试管



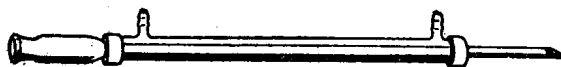
Thiele 熔点管



接引管



分馏柱



冷凝管

标准磨口玻璃仪器



梨形烧瓶



圆底烧瓶



三口梨形烧瓶



温度计接头



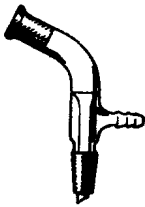
冷凝管(可装填料作分馏柱)



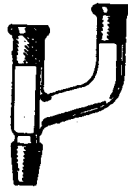
塞子



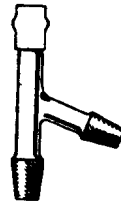
分液漏斗



真空接引管



Claisen 接头



蒸馏接头

库房记录单

学生姓名 _____

锁 号 _____

清点仪器柜时需补物品:

课 程 号 _____ 组号 _____

桌 号 _____ 日期 _____

对字锁码 _____

教师签字

期末补齐仪器柜所需物品:

学期中从库房领取物品:

品 名	借用日期	归还日期
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

安 全 指 南

对于大部分化学药品，如果我们了解其危险的物理和化学性质而且遵守必要的预防措施，便可安全地使用。在大多数实验的后面附有专门的安全指南，它会告诉你关于所使用的化学药品的危险性质。开始做实验之前要仔细阅读安全指南，以便恰如其分地谨慎地使用化学药品。

有毒药品可能通过三个主要途径进入人体：

1. 误服 在实验室中最可能发生误服的情况是使用普通的吸量管。不应该使用口吸的吸量管。在实验室中不要吃东西，更不要用实验室中的容器装任何饮料。

2. 吸收 很多物质能渗入皮肤。有时皮肤受到的刺激会警告人们去清除沾染的药品。但是吸收作用常常在没有任何明显的感觉下进行。被注射器针头(例如在气相色谱工作中所用的针头)刺伤可能是非常危险的，因为这样会将药品直接输入血液中。液体比固体更易渗入皮肤，必须加倍小心。需要时戴上适当的手套。

3. 吸入 气体和挥发性化合物的蒸气很易通过肺部吸入人体。有些蒸气(例如溴蒸气)能严重地损伤整个呼吸道。在实验室工作中，通常碰到的还不是致命量的气体。但是少量蒸气就能引起头痛和种种不舒服的感觉。要特别小心避免接触热蒸气——明确地说，不要让物质在实验室中蒸发，也不要使用漏气的设备。

关于保护眼睛还要专门说几句提醒大家注意。眼睛是极敏感的，如果化学药品溅入眼内，可能只有几秒钟时间给你采取急救措施以避免永久性的损伤。通常最好的办法就是用大量的水冲洗眼

睛。下一步该怎样做主要取决于对溅入的化学药品性质的了解。预防眼睛意外损伤是任何实验室安全计划的主要目标；在安排一个实验时，要经常想到保护好眼睛。明智的做法是戴好一副合适的安全眼镜而不要把它推到前额上去。有时还需要用护目镜保护眼睛。总之要特别注意每个实验的安全指南中提到的有关防止眼睛受到危险的警告。

在任何化学实验室中应该有下列设备：

1. 淋浴，最好要有洗眼杯。
2. 毛毯，用以扑灭人身着火。
3. 灭火器。
4. 良好的通风，包括通风橱的强制通风。

发生意外伤害时

发生意外伤害时必须决定是否要请医生治疗。如果伤势比较轻微，下列指导有助于你去利用现场急救设备。

割伤 割伤通常局限于手部，常常是由于不用水或其他润滑剂就将玻璃管或温度计强行插入或拔出软木塞或橡皮塞而引起的。将受伤的部位用水洗净，敷上消炎药，包上纱布，这些都可从实验室急救箱中取得。如果伤口中留有碎玻璃，应由医生将它取出。

着火 如果有有机蒸气有可能接触火焰时，绝对不要用明火加热有机药品。在这种情况下应该用热水浴或热油浴。小火最好用毛巾或砂子来扑灭。在实验室中灭火器是用来扑灭较大火灾的。要了解灭火器的位置和使用方法。如果衣服着火，用毛毯把人裹住或者用淋浴冲洗。

皮肤轻度烧伤应该用冷水或冰块迅速处理。严重烧伤——伤处起了水泡——应请医生处理。

酸和碱 如果溅到眼内、皮肤或衣服上，用大量的水冲洗。如

果只有很轻微的刺激感，水洗以后可在眼睛里滴一滴无菌的中性油(如橄榄油)。大多数眼伤应立即请医生诊治。

溴 (1)弄到皮肤上时，用水冲洗，然后揉擦甘油使它进入皮肤；或(2)用2% 硫代硫酸钠冲洗，再用水冲洗。受溴灼伤必须立即处理，否则会发生伤痛而且需要几个星期才能消除。仅用水冲洗是不够的。

昏迷 将患者头部弯下放到两膝之间使他复苏。如果这样做没有效果，则使患者仰卧，用毯子或外套将他臀部托起，或者将双腿抬起。颈部和腰部的衣服都要松开。如果没有内出血，可以让他吸入阿摩尼亚酒精蒸气。

出血 在伤口处敷上厚纱布压迫止血。在适当位置用绷带或纱布扎紧。止血带只作为最后的手段，一般不要使用。