

有機化學實驗技術

莫 頓 著
余 孟 傑 譯

商 務 印 書 館

有機化學實驗技術

莫 頌 著
余 孟 傑 譯

商 務 印 書 館

有機化學實驗技術——本書內容係對於有機化學實驗室的基本操作技術，如乾燥、測定熔點、測定沸點、分餾、真空蒸餾、蒸汽蒸餾、結晶、過濾、吸附、萃取等的原理與實際，加以詳盡的敘述。同時又介紹許多有關的儀器設計。不但可擴大研究者選用儀器的知識，並能啓發其設計新式儀器，以提高工作效率。足爲大學化學系學生參考之用。原書在蘇聯亦有譯本。此譯本于一九五〇年由新華書店初版發行，今移轉我館重版。

A. A. Morton
Laboratory Technique
in Organic Chemistry

有機化學實驗技術
余孟傑譯

★版權所有★
商務印書館出版
上海河南中路二一號
中國圖書發行公司 總經理
北京萃城閣印刷廠 印刷
⊕(54422)

1954年1月本館第1版 印數1—6,000
定價¥9,500

原 序

(3k609/25) 3k:097

本書目的有二：即增進學生對普通實驗手續的了解，與擴大研究工作者選用儀器的知識。欲達此目的，非對實驗手續的理論與實際，加以詳盡敘述不為功。今日一般實驗教本固缺乏此種論述，即參考用的巨著對此方面之新近發展，亦少涉及，此即本書編著之所由起。至於編纂方法，力求精簡，以期便於學校的講授與學生的閱讀，不欲採取搜錄文獻的方式。本書教材，曾經麻省理工學院 (Massachusetts Institute of Technology) 的高等有機實驗課程，採用多年。因此著者深悉此書之實驗訓練，對於作研究工作者頗多助益。……

莫 頓

1462088

目 次

教材提要	1
第一章 乾燥及乾燥劑	5
第二章 熔點	33
第三章 沸點	71
第四章 分餾	103
第五章 真空蒸餾	139
第六章 蒸汽蒸餾	173
第七章 結晶	205
第八章 過濾	233
第九章 吸附	253
第十章 萃取	271
第十一章 特種方法與儀器	291
實驗	305
索引	325

教材提要

本教材內所需用的儀器裝置，雖是在實驗課程進行中，隨時改變，但依著者之經驗，所用之儀器以永久設置爲便。因此，需設一個特種儀器實驗室，室長約18呎寬約12呎，裝設有下列諸儀器：六個分餾柱，附有大氣壓力調節器與汞凝縮唧筒供真空分餾用，一個過熱蒸汽蒸餾器，各式分子蒸餾器，八個以上的連續萃取裝置，一個烘乾箱，一個真空乾燥器，一個阿氏乾燥管 (Abderhalden drying tube)。此等儀器的裝置，不應裝在普通所用的鐵環支架上，而宜構築鐵桿支架，由實驗桌上豎起，高至將近於天花板，用鐵絲將其與牆壁及桌連繫牢固。此種高大的支架頗便於裝上許多儀器，甚爲節省空間。此外，當另有一實

驗室，其大小與前者相等，專供作理化測量用。室內設有標準溶液，恆溫器，折光計，各式測熔器及測定分子量的裝置等。除以上兩個實驗室外，又需另有一個小實驗室，供裝設一個30呎分餾柱用。以上裝置，乃以適應下列的兩重目的：(1)便於教學；(2)供給作研究工作者使用，可節省臨時裝置儀器所費的時間。

本書所選用的實驗，務使其由一個實驗內可獲得多種的經驗為目標。其包括的內容為：一方面，訓練學生對微量物質操作的熟悉。使其可以由僅有20毫克的液體，分餾出15份甚至20份的不同部分，將結果用圖線表示出。或者使其能用僅有2—3毫克的物質作全部的合成實驗，製得後，經過多次的結晶提純而可得出熔點準確的純品。另一方面，訓練學生對大量物質的操作方法，教導其如何以煮漬法代替結晶法來提純物質，可以節省時間；如何只加入極小量的溶劑便能使結晶作用加快完成；如何對大量物質的過濾，可使其迅速完成。在此方面又使學生注意及近年來在分餾方法上有何驚異的進步，以及近代優秀的填充柱設計，其效率均以理論板數值表示之，非如昔日之僅以高度表示出。此外，並授與真空操作的技術與分子蒸餾器的使用，以及使其熟悉各種的蒸餾操作，又授與過濾，脫色與色素吸附 (chromatographic adsorption) 等方法。又使其學習如何由混合熔點 (mixed melting points)

及冷卻曲線判斷物質的純度，並學習哈勒佛德 (Halford) 對鑑定兩化合物是否相同的巧妙方法，但須考慮到是否有二元與三元恒沸點混合物存在的可能性。至於物理測量如測定分子量等則未列入本書的實驗教程中。以上列舉的實驗教程亦可作為普通高等有機實驗的補助教材。

本書的實驗教材儘量使其能加入於研究生作研究工作的實驗課程中，如此，可隨時利用研究生在合成實驗中的製品，來作為蒸餾或提純的對象。凡供此需用的化合物，須製出相當的數量，以便應用各種不同的方法提純，並比較其結果；凡不易結晶的物質，須試行種種的試驗，以找出如何可促其析出結晶。此方面有許多有趣現象的存在，須使學生深切注意之。焦油狀廢渣 (tarry waste) 亦須加以處理，以使其所含之產物，全部回收出。

本書教材每週需要一小時的課室講授，以講解與實驗有關的學理。全教材準備在一學期內授畢。課室講授對實驗技術的提高，有很大助益。

註：本書所用的各種縮寫概依照化學撮要 (Chemical Abstracts) 的寫法。此外，Syn. Org. Chem. 為代表合成有機化學 (Synthetic Organic Chemistry) 一書，該書係伊士曼柯達公司 (Eastman Kodak Company) 所出版。



第一章 乾燥及乾燥劑

1. 乾燥除為分析物質之第一步手續外，有機製造需行乾燥之處亦多。例如容易吸水之物質，往往因潮濕而不能析晶。多種醇皆與水生成恒沸點混合物，致使提純困難。少量濕氣，有時具接觸效應，將反應引向他方進行。氯代烷等有機物與水共餾，即起水解。諸如此類，皆有預行乾燥之必要。乾燥劑之選擇在求效率宏大與節省時間，嘗見雜誌報告中，竟有將氣體通過硫酸乾燥後，又通過效率較小之氯化鈣，以及類似之錯誤。本章目的即在防止此種錯誤之發生，並使注意到有時物質的分開，以在乾燥情況下進行，較為容易。

2. 乾燥劑之種類——乾燥方法可大別為化學法與

物理法兩種。化學方法所用的試劑包括(1)能生成水化物的鹽：如氯化鈣，硫酸鈣等(2)氧化物：如氧化鈣，五氧化磷等(3)鹼或酸：如苛性鈉，硫酸等(4)金屬：如鈉，鈣，鋁等。至於物理方法，係指二元或三元混合物的分餾，加熱，冷凍，吸附，吸收，萃取等手續。實用上，可選用任一法，或將多法同時并用。爲簡便計，分述於下：

化學乾燥劑

3. 能生成水化物的鹽——包括氯化鈣，溴化鈣，硫酸銅，硫酸鈉，過氯酸鎂，碳酸鈣，硫酸鈣等。此等鹽的效率，有賴於其水蒸氣壓力不大。在低溫度下，其效率最大。此點由表1，溴化鈣之數值¹，可見一斑。

表 1. 溫度對溴化鈣乾燥效率之影響

溫度 (°C)	每升空氣含水之毫克數
25	0.14
-21	0.019
-72	0.012

溫度升高，效率大減。表2所示爲氯化鈣在各溫度

¹凡標數字之題材，皆在章末示明所根據之文獻，以資參考。

下之水蒸氣壓力³及其水化物。

表 2. 各種氯化鈣水化物之水蒸氣壓力

溫度(°C)	壓力 (毫米H ₂)	固 體 相
-55.0	00.00	冰—CaCl ₂ ·6H ₂ O
+29.2	5.67	CaCl ₂ ·6H ₂ O—β CaCl ₂ ·4H ₂ O
29.8	6.80	CaCl ₂ ·6H ₂ O—α CaCl ₂ ·4H ₂ O
38.4	7.88	β CaCl ₂ ·4H ₂ O—CaCl ₂ ·2H ₂ O
45.3	11.77	α CaCl ₂ ·4H ₂ O—CaCl ₂ ·2H ₂ O
175.5	842.00	CaCl ₂ ·2H ₂ O—CaCl ₂ ·H ₂ O

將此等鹽與高沸點液體共餾，僅有少數之水蒸氣壓力極低者，稍顯乾燥之效率，但亦遠不及其在低溫下之乾燥力。大多數則如此用之，簡直毫無效率可言。有時反使乾燥劑脫水，例如草酸，因與四氯化碳共餾而脫水，³（參看表 7 所示草酸，硫酸鈉與五氧化磷的水蒸氣壓力之比較）遇此，宜用減壓蒸餾或在蒸餾前預行過濾。

4. 過氯酸鎂⁴為最佳之鹽乾燥劑，用之幾可達到絕對乾燥。其乾燥空氣之效率與五氧化磷幾等，而每單位重之容量，且較後者超出數倍。製法為將三水物Mg(ClO₄)₂·3H₂O在真空下（壓力低於0.1毫米）漸熱至250°C而成。如此⁵可免經過熔點145°時之熔化而保持鬆散狀態。此無水

物商名爲“Anhydrone”其三水物商名爲“Dehydrite”。在 0° 與空氣流動速度5升/時下，用三水物⁹乾燥空氣，可得與五氧化磷相等之效率。但空氣流動速度增大，則效率大減。此兩種過氯酸鎂，皆適於實驗室用，尤多用於空氣之乾燥。過氯酸鎂售價頗昂，可以浮石⁷用該物浸透而使用之，以減低價格。過氯酸鎂與水之結合，雖爲配位價，却具五氧化磷之強大脫水力，過氯酸鎂之水化熱爲38,370卡，五氧化磷之水化熱爲32,400卡，兩值亦近⁸。過氯酸鹽的脫水效率，可歸於其與水化合，造成等體積的正負離子的趨勢，斯密特⁹ (Smets)之實驗表明過氯酸鹽之正離子體積愈大者，水化熱愈小。過氯酸鎂之水溶度¹⁰爲0.3294克分子/100毫升；在醇與酯中之溶度，則較小，在乙醚中僅微溶。與有機物接觸，頗有危險，用時須十分小心(參看6)。

5. 過氯酸鋇¹¹亦爲極優之乾燥劑，在商業上稱爲“Desicchlora”。其效率雖不及過氯酸鎂，却勝於硫酸，且具特種優點：(1)已用過的過氯酸鋇施以加熱，不致溶於其結晶水中，故脫水甚易。(2)在濕氣中潮解，至多到三水物階段。(3)在 400° 高溫，長時加熱，亦不分解。將過氯酸鎂與過氯酸鋇混合使用，可增加效率，容量與速度，而仍保持原來之不溶性與抗熱性。

6. 用過氯酸鹽時須十分小心，都魯士¹² (Druce) 謂過氯酸鎂與有機溶劑共熱，即行爆炸，故對乾燥溶在有機

溶剂中的化合物多不用之。過氯酸鹽¹³遇硫酸，即變成過氯酸，此物遇有機物，亦生爆炸。用過之過氯酸鹽，萬勿擲於廢甕或水槽內，須經水溶解後，沖入水溝中。

7. 氯化鈣 CaCl_2 爲實驗室中極普通之鹽。有機化學家鑒於分析實驗常用以裝充乾燥器，亦用以乾燥溶液；但此物易與多種化合物加合，生成加合物，致其應用，大受限制。與丙酮¹⁴加合，生成 $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 及 $\text{CaCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 。與甲醇，乙醇，丙醇，丁醇之加合物早已發現，其水蒸氣壓力¹⁵亦已測得。與乙醯胺¹⁶加合，生成 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 。與甘油¹⁷生成 $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ 。與格露糖(gulose)，甘露糖¹⁸(mannose)，胺¹⁹(如與甲胺生成 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$)， α -與 β -氨基酸²⁰，琥珀酸二乙酯²¹(diethyl succinate)，重氮基醋酸乙酯²⁷(ethyl diazoacetate)等亦可生成加合物。費佛爾²²(Pfeiffer)⁷與顧林保²³(Greenbaum)所列之表，記載尤詳。其範圍之廣，使化學家相信用氯化鈣乾燥氧化合物，氨基物時，不過利用其吸水力大於吸有機物而已。

8. 其他鹵化物之可用者爲氯化鎂 MgCl_2 與溴化鈣 CaBr_2 ，前者²⁴用於乾燥空氣，效率較氯化鈣爲大。後者爲溴化氫之良好乾燥劑，但如果從用氯化鋁乾燥氯化氫的效果來看²⁵，則其效率至多不過與溴化鋁約等。

9. 硫酸鈣至近年始成爲商品試劑，商名爲“Drieri-

te”。其乾燥空氣之效率約與硫酸相等。表 3²⁶所示為有機溶劑與硫酸鈣共餾後之密度與純物的公認數值相比較。

表 3. 有機溶劑與硫酸鈣共餾後之密度

溶 劑	餾後密度	公認數值
乙 醇	0.7851	0.78503
甲 醇	0.7891	0.7898
乙 醚	0.7138	0.71352
丙 酮	0.7842	0.7844
蟻 酸	1.2202	1.2212

由此可見，硫酸鈣亦為良好之乾燥劑。前已說過，將鹽乾燥劑與高沸點液體共餾，效率甚小。但此鹽例外，即如此用之，亦甚有效。其唯一缺點為吸水量小，只能含水至 6.6 % 重。此物與重氮基醋酸乙酯生成加合物²⁷ $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{N}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ ，但不與其他有機物加合。

10. 其他鹽——硫酸銅，硫酸鈉，硫酸鋁及碳酸鉀，亦為常用之中性乾燥劑。硫酸銅能將苯之水蒸氣壓力減低 89%，故為苯之有效乾燥劑。硫酸鈉在相同情況下，只能減低 24%，效率甚小，不足以乾燥只含微量水的有機溶劑，如苯，石油醚等。硫酸鋁²⁸之經熱乾燥者，吸水極易。

11. 氧化物——此類試劑與水化合，生成酸或鹼，常

用者爲氧化鈣，氧化鎂，氧化鋇，氧化鋁，五氧化磷，氧化硼等。其脫水力平均較無水鹽爲大，但不及過氯酸鹽。此類乾燥劑在實驗室內應用甚廣。

12. 氧化鈣 CaO 爲醇之良好乾燥劑，因其吸水生成之氫氧化鈣，不溶於有機物，使反應繼續達到完全爲止，故效率甚大。如改用氫氧化鈉則不然，後者與乙醇作用生成乙醇鈉與水，在此反應平衡²⁹中，各物皆能溶於乙醇，反應未進行到完全即行停止，故不能達到氧化鈣的脫水程度。使用時³⁰，最好將氧化鈣預熱至 $700-900^\circ$ ，待冷，檢取小塊填充分餾柱內，效率爲大。但是以空氣之乾燥而論，氧化鈣與硫酸鈣的效率，皆不及氫氧化鈉。（見表 9）此因³¹在無塵情況下，該二物需相當之誘導時間，以使其活潑；如撒塵表面上，作爲核心，則不需有此誘導時間。

13. 氧化鋇可由碳酸鋇用碳在低溫下還原製之³²其活潑性與吸水量俱大，爲乾燥器之良好裝充劑。且可用於高溫，因其生成之氫氧化鋇，熱至 1000°C 不致分解。惟此物用後，無法回生再用；且在二氧化碳氣流下，效率大減，是其缺點。由電爐製得之氧化鋇，含有碳化物，不適於用，卜斯(Booth)推薦的商品(commercial grade)，價廉適用。

14. 氧化鋁 Al_2O_3 亦爲有效的乾燥劑³³，尤多用於乾燥器中。商品“活性氧化鋁 (Activated Alumina)”爲

由純氫氧化鋁(aluminum trihydrate)製得，近乎中性，能吸水至含量達15—20%。用過之氧化鋁，在175°加熱6—8小時，即回生可用。由表5可知此物乾燥空氣之效率與硫酸相等，表8亦見其為良好之乾燥劑。

15. 五氧化磷 P_2O_5 用於空氣之乾燥上可算是最有效的化學乾燥劑。40,000升空氣經此物乾燥後，只餘1毫克水分，不純的五氧化磷，含有少量三氧化磷 P_2O_3 ³⁴遇濕放磷化氫，後者與汞起作用，如有汞存在時，可生成磷化汞，致在許多情形下不能適用。將不純五氧化磷熱至300°導入臭氧，則三氧化物變為五氧化物，即無此弊。五氧化磷在使用過程中其表面漸為黏漿液所被覆，為其另一缺點。

16. 氧化硼 B_2O_3 製法²⁵為將硼酸置鉑坩鍋或他種金屬坩鍋內加熱，至600°生大量泡沫，續熱至800—900°，待泡沫消失，將熔化液傾至鐵板或石板上凝固，移入乾燥器中冷卻，即得堅固透明的無水物，研碎備用。或者將熔化液傾入冷凍至0°之四氯化碳液中，凝成氧化硼丸²⁶，此丸用時，須經相當誘導時間，始生迅速之效用。若製時溫度超過800°，則可減短誘導時間。此物之乾燥力較硫酸或氯化鈣為大，但遜於五氧化磷或過氯酸鎂；可用至含水量達25%以上，甚適於乾燥蟻酸。

17. 酸與鹼——硫酸與苛性鈉之乾燥力，亦視其表面上水蒸氣壓力而定，其在各溫度下之水蒸氣壓力見表