

全国高等师范专科学校教材

有机化学实验

(第二版)

谷亨杰(主编) 周锦成 丁金昌编

高等教育出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学实验/谷亨杰主编. —2版. —北京:高等教育出版社, 2002. 8

ISBN 7-04-010762-7

I. 有… II. 谷… III. 有机化学-化学实验-高等学校-教材 IV. 062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 028733 号

有机化学实验(第二版)

谷亨杰(主编)

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010-64014048		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	北京宝旺印务有限公司		
开 本	850×1168 1/32	版 次	1991 年 4 月第 1 版
印 张	9.375		2002 年 8 月第 2 版
字 数	230 000	印 次	2002 年 8 月第 1 次印刷
		定 价	13.20 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

第二版前言

本教材自 1991 年出版,至今已经使用 11 年,承蒙广大师生厚爱,重印 12 次。由于本书是全国师专《有机化学》的配套教材,而师专《有机化学》已于 2000 年 7 月再版,加上十多年来有机化学实验技术发展很快,教学改革不断深入,因此有必要进行修订再版。

这次修订,原有教材体系未变,只是删去了一些陈旧和重复的内容,合并了几个性质实验,加强了基本操作训练,增加了一些稍有难度的新实验,使教材更能体现教育部全国师专化学专业教学新方案的要求。

与第一版比较,第二版主要更改的内容有:基本操作增加了纸色谱、柱色谱、红外光谱和核磁共振氢谱,并按物理常数测定、液体有机物的分离和提纯、固体有机物的提纯、色谱分离技术和波谱分析归纳分类,另立标题;各类化合物的性质实验,内容重复的删去,偏少的合并;制备实验删去敌敌畏的制备、石油的催化裂化和煤的干馏等,新增加了 Wittig 反应、常压催化氢化、小蘘碱的提取和半微量有机合成等内容。

修订工作由原书第一版编者谷亨杰、周锦成、丁金昌担任。开始由主编谷亨杰教授提出修订的具体方案,经讨论修改后由丁金昌教授执笔写出新增实验的初稿和原有保留实验的修改稿,再经集体讨论,认真修改,最后由主编修订定稿。限于编者水平,错误和不足之处,敬请广大师生批评指正。

编者

2002 年 2 月于温州

目 录

第一部分 有机化学实验的一般知识	1
1.1 有机化学实验的目的	1
1.2 有机化学实验规则	2
1.3 有机化学实验室安全知识	3
1.4 有机化学实验的常用仪器设备及其保养	5
1.5 有机物分离、提纯的一般原则和方法	19
1.6 常用有机溶剂和有机溶剂的选用	21
1.7 实验预习、记录和实验报告	25
附:有机化学实验指导记录(供参考)	30
1.8 常用化学手册和主要参考书	31
第二部分 有机化学实验的基本操作	35
2.1 简单玻璃工操作	35
实验一 实验始业教育 仪器的认领和玻璃管的加工	36
2.2 有机化合物物理常数测定	41
实验二 熔点的测定	41
附:微量熔点测定仪	48
实验三 沸点的测定	50
2.3 液体有机物的分离和提纯	52
实验四 简单蒸馏	53
实验五 水蒸气蒸馏	59
实验六 减压蒸馏	66
2.4 固体有机物的提纯方法	75
实验七 重结晶	75
附:固体有机物的干燥	83
2.5 色谱分离技术	84
实验八 薄层色谱	84

实验九 柱色谱	91
实验十 纸色谱	95
2.6 波谱分析技术	98
实验十一 红外光谱样品的制样和测定	99
实验十二 核磁共振谱样品的测定	105
第三部分 有机化合物的性质和制备	110
实验十三 甲烷、乙烯、乙炔的制备和性质	110
附:洗气瓶的用法	118
实验十四 芳香烃和卤代烃的性质	119
实验十五 醇、酚、醚和醛、酮的性质	124
实验十六 羧酸及其衍生物的性质和肥皂的制取	135
实验十七 胺的性质和甲基橙的制取(重氮化、偶联反应)	143
实验十八 糖类化合物、蛋白质的性质	147
附:旋光仪的用法	159
实验十九 1-溴丁烷的制备(亲核取代反应)	162
替代实验:溴乙烷的制备	165
附:液体有机物的干燥	169
实验二十 乙醚的制备(脱水反应)	171
替代实验:正丁醚的制备	174
附:分液漏斗和滴液漏斗的用法	178
实验二十一 格氏试剂和三苯甲醇的制备(亲核加成反应)	179
替代实验:2-甲基-2-己醇的制备	182
附:证明碳正离子、碳自由基存在的实验	186
实验二十二 苯乙酮的制备(傅-克反应)	187
替代实验:对二叔丁基苯的制备	190
附:萃取	192
实验二十三 硝基苯的制备(硝化反应)(半微量法)	195
替代实验:邻、对硝基苯酚的制备(半微量法)	200
实验二十四 邻苯二甲酸二正丁酯的制备(酰化和酯化反应)	204
替代实验:乙酰水杨酸(阿司匹林)的制备(半微量法)	206
实验二十五 对硝基苯甲酸的制备(氧化反应)	208
替代实验:己二酸的制备	210

第四部分 选做实验	213
实验二十六 7,7-二氯二环[4.1.0]庚烷的制备(卡宾反应, 相转移催化)	213
实验二十七 反式二苯乙烯的制备(维蒂希反应)	216
实验二十八 氢化肉桂酸的制备(常压催化氢化反应)	220
实验二十九 苯频哪醇的制备(光化学反应)	224
实验三十 碘仿的制备(有机电化学反应)	227
实验三十一 脲醛树脂的制备(缩聚反应)	229
实验三十二 从茶叶中提取咖啡因(天然产物的提取)	234
替代实验:从黄连中提取黄连素	236
实验三十三 实用化学品的配制	240
附录	263
附录一 性质实验需用试剂一览表(供实验员参考)	263
附录二 常用试剂的配制	265
附录三 酸、碱溶液的配制	268
附录四 常用指示剂和试纸	269
附录五 化学试剂的规格和贮藏	270
附录六 化学药品的毒性	272
附录七 常用酸、碱溶液的密度和浓度	276
附录八 有机弱酸、弱碱在水中的解离常数(25℃)	277
附录九 常见恒沸混合物的组成和恒沸点	279
附录十 热浴用的液体介质	280
附录十一 冷浴用的冰-盐混合物	281
附录十二 几种仪器玻璃的化学成分及性质	282
附录十三 常用法定计量单位	283
附录十四 学生实验仪器单	286
附录十五 常用元素相对原子质量表(1997)	288
附录十六 有机手册中常见的英文缩写	290

第一部分 有机化学实验的一般知识

1.1 有机化学实验的目的

有机化学是一门以实验为基础的学科。许多有机化学的理论和规律是从实验中总结出来的,同时又依据实验的结果对其是否正确作出评价,所以有机化学实验在整个有机化学教学中占有极其重要的地位。

有机化学实验是师专化学专业独立开设的一门必修基础课。它的教学主要目的是通过实验实践,要求学生:

(1) 熟悉有机化学实验的一般知识,掌握有机化学实验的基本操作技能,培养独立实验能力。

(2) 通过性质试验,验证各类常见有机物的主要性质和鉴定方法,丰富学生的感性知识,巩固和加深有机化学的基本知识。

(3) 通过合成实验学会一些重要有机物的制备、分离和提纯方法,加深对典型有机反应的理解。

(4) 学会正确观察实验现象、合理处理数据、准确描绘仪器装置简图、撰写实验报告、查阅化学手册以及设计演示实验的初步能力。

(5) 养成实事求是的科学态度和良好的实验习惯,培养分析问题和解决问题的能力,提高素质。

培养中学化学教师,实验课更为重要。因为化学实验是化学教学的基础,教师实验技能的高低直接影响到教学效果的好坏和年青一代动手能力的培养,实验教学的作用是理论学习和生产劳动所不能代替的。因此,必须十分重视实验课的教学,努力提高实

验课的质量。

1.2 有机化学实验规则

为了保证有机化学实验的顺利进行,学生做实验时必须遵守下列规则:

(1) 认真预习 实验前要认真预习实验教材,复习有机化学教材中的有关章节,明确实验目的和要求,弄清原理和操作步骤,了解实验的关键及注意事项,订出实验计划并初步预测实验结果,做到心中有数。动手做实验前还应检查实验用品是否齐全,装置是否正确稳妥。

(2) 规范操作 实验时要听从老师指导,尊重实验室工作人员的工作,规范操作,仔细观察。要积极独立思考,及时、如实地在专用本子上记录观察到的现象并做出科学的解释。如遇实验结果和理论不符,应分析原因或重做实验,得出正确结论,努力提高分析、推理和联想的思维能力。

(3) 注意安全 学生进实验室要穿实验服,严格遵守安全守则,弄清水、电、煤气开关、通风设备、灭火器材、救护用品的配备情况和安放地点,并能正确使用。使用易燃易爆或剧毒药品,要特别提高警惕,千万不能麻痹大意。更改实验步骤或试剂用量,须征得指导老师同意。如遇意外事故,应立即报告老师采取适当措施,妥善处理。

(4) 保持整洁 要保持实验室的安静、整洁。不得在实验室谈笑或高声喧哗,不得在实验室内、外闲逛。仪器、药品应摆得井然有序,使用仪器器材或取用药品后,要立即恢复原状,送还原处。装置要求规范、美观;废酸、废碱应倒入废液缸,严禁倒入水槽;废纸、火柴梗、碎玻璃等固体废物应丢入废物箱,不得扔在地上或丢入水槽。实验完毕,要将仪器洗净,放入柜内,揩净实验台和试剂架并检查水、电、煤气开关是否关闭。值日生应切实负责整理公用

器材,打扫实验室,倒净废液缸。离开实验室前,应关水、电、煤气的总开关,关好窗户。

(5) 厉行节约 爱护实验室各种仪器和设备,节约药品和其它易耗品,节约水、电、煤气。不得将仪器和药品携出室外它用。损坏仪器要填写仪器破损单,经指导老师签署意见后,凭原物向管理室换取新仪器。

(6) 写好报告 实验课后应按实验记录和数据独立完成实验报告,不得拼凑或抄袭他人数据。书写实验报告要求条理清楚,结论明确,字迹端正,绘图规范并按时交指导老师批改。

1.3 有机化学实验室安全知识

有机化学实验总要用水、用电、用火,而且有机化学试剂多数有毒、易燃。因此,为了保证实验正常进行,学生必须掌握实验室的安全知识,自觉遵守安全守则。

一、实验室安全守则

(1) 实验开始前应检查仪器是否完整无损,装置是否正确稳妥;实验进行时不得擅离岗位,要经常注意反应情况是否正常,装置有无漏气、破裂等现象;常压下进行蒸馏、回流操作,整个系统必须和大气相通,否则可能会发生爆炸。

(2) 做可能发生危险的实验,应有防护措施,并戴上安全眼镜、面罩、橡皮手套。

(3) 在实验室不准贮放大量的易燃物。乙醚、丙酮、乙酸乙酯、汽油、酒精和苯等是有机实验室常用的易挥发、易燃烧的有机溶剂,使用时应远离火源,特别要注意邻座同学是否在使用明火。加热时不能使用广口容器,也不能采用密闭系统,应该用热水浴或蒸汽浴并加回流装置,严禁使用明火直接加热。

有机过氧化物、苦味酸金属盐等,受热或撞击均会爆炸,用时要特别小心。乙炔银、乙炔亚铜等金属炔化物干燥时受到撞击,立

即爆炸,要及时用浓盐酸或硝酸使它分解、销毁。

(4) 实验药品不得入口。取用有毒药品如重铬酸钾、钡盐、铅盐、砷化物、汞化物、氰化物、四氯化碳、三氯乙烯等更须小心,不得接触伤口(氰化钠沾及伤口会随血液循环全身,严重的可以致死),也不能随便倒入下水道,污染环境。严格地说绝大多数药品都有一定的毒性,因此严禁在实验室内饮食、吸烟。实验完毕要认真洗手。

(5) 在反应过程中可能生成有毒或有腐蚀性、刺激性气体的实验应在通风橱内进行,使用过的器皿应及时清洗。

(6) 不能用湿手去使用电器或手握湿物去拿插头。为了防止触电,电器设备的金属外壳应接地线。实验完毕应先切断电源,再拆卸装置。

(7) 熟悉安全用品如灭火器材,沙箱以及急救药箱的放置地点和使用方法。安全用品要妥加保管,不准移作它用。

二、实验室意外事故的处理和急救

(1) 起火 要保持冷静,不能惊慌失措。首先应尽快扑灭火源并移开附近的易燃物质。少量有机溶剂着火,可用湿布、黄沙扑灭,不可用水。细口容器内溶剂或油浴着火,可用湿布或石棉网盖熄。若火势较大,则使用泡沫灭火器。电器设备着火,应先切断电源,再用四氯化碳灭火器(通风不良的小实验室忌用,因为四氯化碳在高温时生成剧毒的光气)或二氧化碳灭火器灭火。不管用哪一种灭火器,都应从火周围开始向火中心扑灭。

衣服着火时,切勿惊慌,应赶快脱下衣服或用石棉布、厚外套覆盖着火处,切忌在实验室内乱跑。情况危急时可就地卧倒打滚,盖上毛毯,或用水冲淋,使火熄灭。

(2) 玻璃割伤 伤口内若有玻璃碎片,须先取出,若伤口不大,可用1%碘伏(聚维酮碘溶液)涂抹擦洗,然后包扎伤口。

(3) 烫伤 轻者涂以烫伤油膏如兰油烃等。

(4) 酸液或碱液溅入眼中 应立即用大量水冲洗,然后相应

地再用 1% 碳酸氢钠溶液或 1% 硼酸溶液洗,最后再用水洗。如溅在皮肤上,除上述处理外还要涂上药用凡士林。

(5) 皮肤被溴灼伤 立刻用大量水冲洗,继而用石油醚或酒精擦洗,再用 2% 硫代硫酸钠溶液洗,然后加甘油按摩,再敷上烫伤油膏。

(6) 触电 首先应切断电源,必要时进行人工呼吸。

(7) 酸、碱入口 先用大量水漱口,再饮大量水稀释。酸中毒可服用氢氧化铝凝胶和鸡蛋清,碱中毒则服用食醋和鸡蛋清。然后都饮牛奶,不要服催吐剂。有毒药品入口,先把 5~10 cm³ 稀硫酸铜溶液加入一杯温开水中,内服后用手指挖咽喉,促使呕吐,然后立即送医院。

(8) 吸入少量氯气或溴蒸气 可用稀碳酸氢钠溶液漱口,然后吸入少量酒精蒸气,并到室外空气流通处休息。

中毒患者或其他伤势较重者,经初步处理后应立即送医院急救。

三、急救器材和药品

(1) 消防器材 泡沫灭火器、四氯化碳灭火器、二氧化碳灭火器、防火毛毯、黄沙等。

(2) 急救药箱 内备 1% 碘伏,甘油,凡士林,烫伤油膏(如兰油烃等),70% 酒精,3% 双氧水,1% 醋酸溶液,1% 硼酸溶液,1% 碳酸氢钠溶液,饱和碳酸氢钠溶液,绷带,纱布,药棉,棉花签,橡皮膏,镊子,剪刀等。

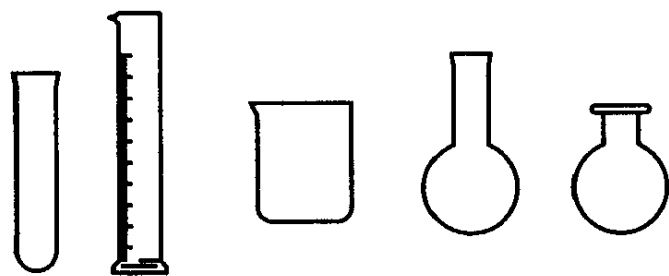
1.4 有机化学实验的常用仪器设备及其保养

一、普通玻璃仪器

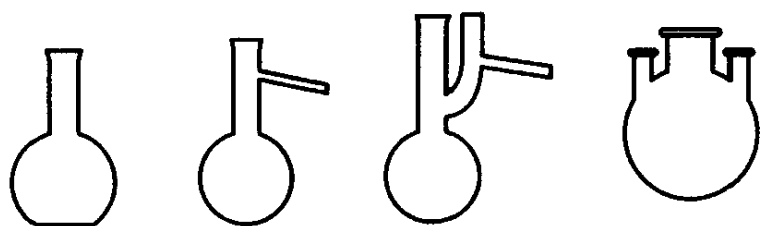
常见的普通玻璃仪器如图 1。

化学实验用的玻璃仪器一般由钾玻璃制成。使用时要轻拿轻放。除试管、烧杯和各种烧瓶外,不能用灯焰直接加热(烧杯、烧瓶

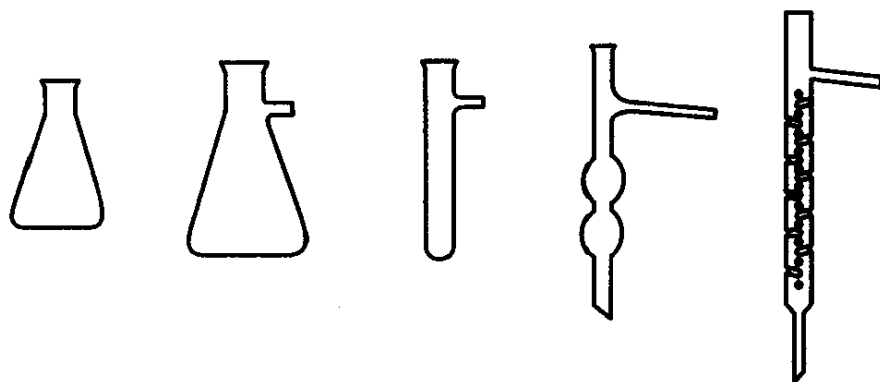
加热要垫石棉网)。厚壁玻璃仪器如吸滤瓶,耐压不耐热,不能加热。平底烧瓶、锥形瓶不耐压,不能用于减压系统。广口瓶用于盛



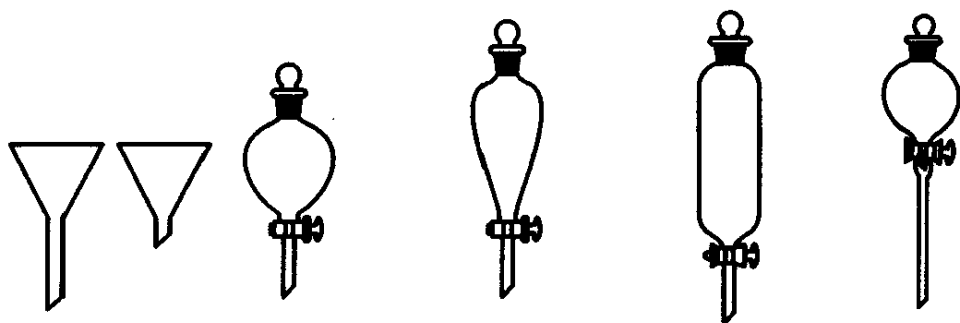
试管 量筒 烧杯 圆底烧瓶



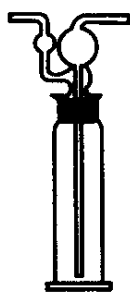
平底烧瓶 蒸馏烧瓶 克氏蒸馏烧瓶 三颈烧瓶



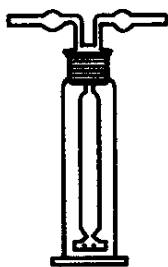
锥形瓶 吸滤瓶 具支试管 双球分馏柱 刺形分馏柱



玻璃漏斗 圆形分液漏斗 梨形分液漏斗 圆筒形分液漏斗 滴液漏斗



洗气瓶
(直管式)



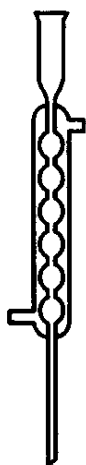
洗气瓶
(多孔式)



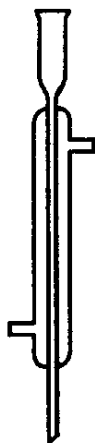
气体干燥塔



空气冷凝管



球形冷凝管



直形冷凝管



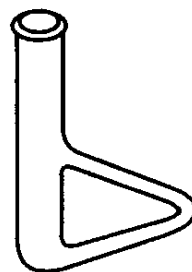
蛇形冷凝管



指形冷凝管



干燥管



熔点测定管
(Thiele 管)



图 1 普通玻璃仪器

固体药品,不能贮放有机试液。温度计不能当玻璃棒使用,带旋塞的玻璃仪器长时间不用,要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,待外层玻璃受热膨胀,而内部旋塞还未膨胀时,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,可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。

二、标准磨口玻璃仪器

标准磨口玻璃仪器,不需要木塞或橡皮塞,直接可以与相同号码的接口相互紧密连接,省去塞子钻孔手续,节约时间,使用方便。此外磨口仪器的蒸气通道较大,不像用塞子连接的玻璃管那样狭窄,所以比较通畅。它比普通玻璃仪器优越,惟价格较贵,使用时要小心仔细。

标准磨口玻璃仪器的磨口,采用国际通用的 $1/10$ 锥度。磨口每长 10 个单位,小端直径比大端直径缩小一个单位,即轴向长度 $H = 10$

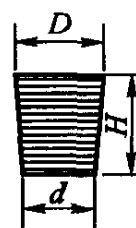


图 2 锥形标准磨口

mm 时,锥体大端直径和小端直径之差 $D - d = 1$ mm,锥体的半锥角为 $2^{\circ}51'45''$ 。见图 2。

由于磨口的标准化、通用化,凡属相同号码的接口可以任意互换,可按需要组装各种形式的实验装置。

常用标准磨口有 10,14,19,24,29,34 等多种。如“14”即表示磨口大端的直径为 14 mm。各类仪器的编号因生产厂而异,现以上海玻璃仪器厂的产品为例,介绍一种编号方法。

例 1 三颈烧瓶规格 500 cm^3 ,中口直径 29 mm,两个支口直径 24 mm,其编号为 4/500/24,29,24。

编号的顺序是:(1) 仪器或配件的类别(4 是三颈烧瓶在该厂的编号);(2) 仪器或配件的规格,500 表示三颈烧瓶的容量为 500 cm^3 ;(3) 标准磨口规格的排列次序(从左到右,从上到下)。

例 2 长 200 mm,上下两磨口直径均为 19 mm 的直形冷凝管的编号为 21/200/19 \times 2。

图 3 为有机化学实验制备用的标准磨口玻璃仪器。

标准磨口仪器国内已经普遍使用。使用标准磨口仪器时要注意以下几点:

(1) 磨口必须保持洁净,不能沾有灰尘和沙粒,否则磨口不能紧密连接,而且还会损坏磨口,影响精密度。

(2) 仪器用毕,立即拆卸洗净,各个部件分开存放。否则,放置太久,磨口之间会发生粘结,很难拆开。

(3) 常压下使用磨口仪器,一般不需要涂润滑脂,以免溶入反应容器内,污染反应产物。如果用来处理盐类溶液或强碱性物质,则要在磨口表面涂上一薄层润滑脂,以免溶液蒸发后析出固体或因碱腐蚀生成硅酸钠,使磨口粘结,无法拆开。为了保证气密性,减压蒸馏时磨口必须涂上润滑脂。

(4) 安装仪器时,磨口连接处不能歪斜。否则,由于扭曲张力,容易造成仪器破裂。

(5) 洗涤磨口时,不可用泥灰、去污粉等擦洗,以免损伤磨口,

影响气密性。

三、金属用具

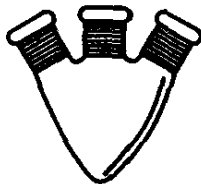
金属用具具有：铁架台，铁圈，十字夹，铁夹，冷凝管夹，三脚架，坩埚钳，弹簧止水夹，螺旋夹，水浴锅，油浴锅，水蒸气发生器，钻孔器，三角锉，圆锉，镊子，不锈钢刮刀等。用后不要乱放，注意保持干燥，以免锈蚀。



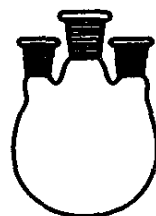
梨形烧瓶



圆底烧瓶



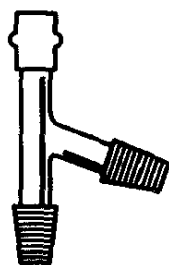
三口梨形烧瓶



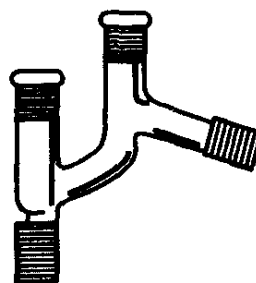
圆形三颈烧瓶



锥形瓶



蒸馏头



克氏蒸馏头



分液漏斗



恒压漏斗



干燥管

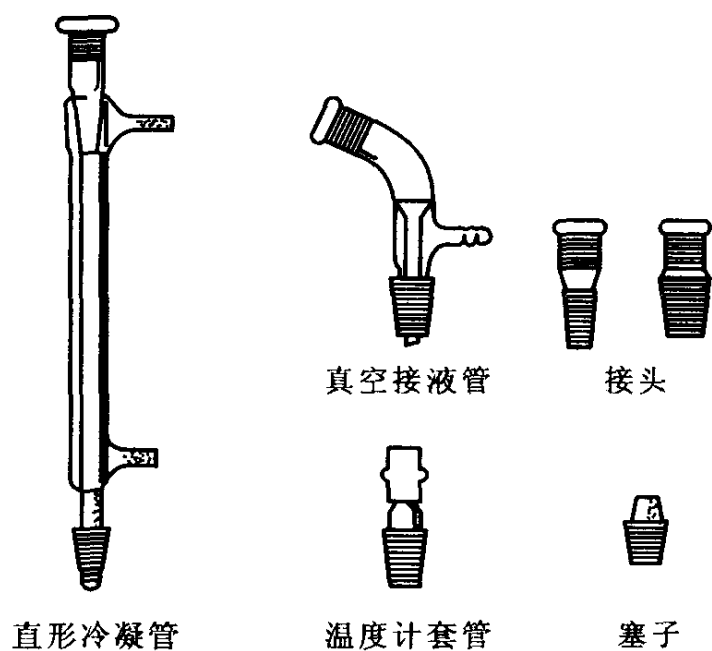


图3 标准磨口玻璃仪器

四、电器和其它设备

(1) 电热套 电热套实际上是一只改装的小电炉。外壳由金

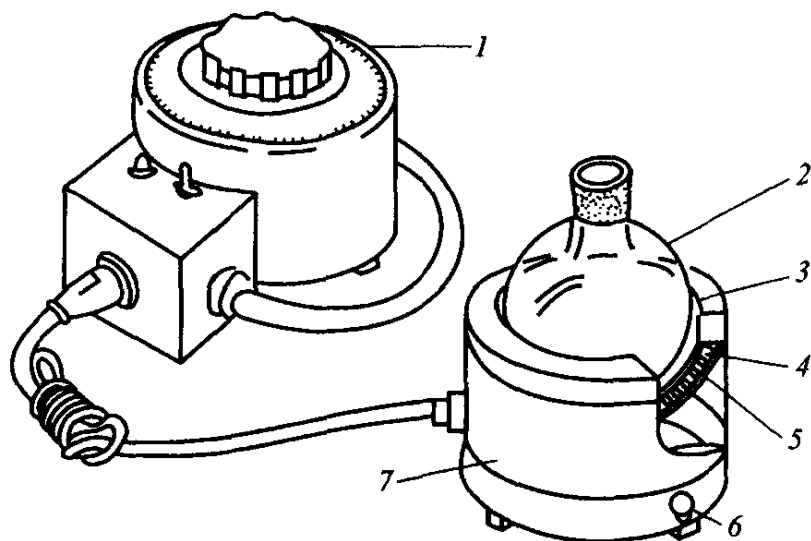


图4 配有调压变压器的电热套

1—自耦变压器(调压变压器), 2—圆底烧瓶, 3—衬套, 4—加热线圈,
5—绝缘材料, 6—指示灯(仪器加热时亮), 7—电热套外壳