

136510

有機化學實驗法

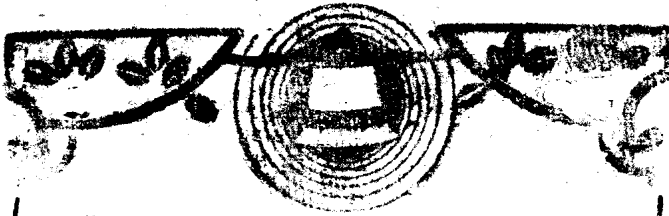
正中書局印行

有機化學實驗法

李 繼 應 編 著

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

正 中 書 局 印 行



版權所有
翻印必究

中華民國二十六年二月初版
中華民國三十三年一月三版正印

有機化學實驗法

全一冊 定價國幣二元五角
(外埠酌加運費雜費)

編著者	李	繼	應
發行人	高	明	強
印刷所	正	中	書局
發行所	正	中	書局

(324)

344

4020

136511

編 輯 大 意

一、本書係供大學及專門學校中修有機化學實驗者之參考而編，至於其他各科學生與中學理科教師如用以參考，當亦不無補益。

二、關於有機化學實驗之教科書已不少，然皆略述有機化合物之合成、分析、分離及精製有機化合物之合成法，多載於各國之專門雜誌及其他書籍中。至於分析法之專門書籍亦為數甚夥，惟關於有機化合物之分離、精製以及其他一切裝置之製作與使用等之著述殊嫌缺乏，尤以我國為甚。以此初學實驗者屢感不便，著者以身經此種困難，故於本書中特別予以注意。

三、有機化學實驗教科書中無記載吹玻璃者，然有機化學之實驗用此種技術時甚多，尤以我國之此種工業尚未發達，故吾人有熟知之必要。故著者於本書末，就有機化學實驗之必需處約略述之，以供讀者參考。

四、本書為便讀者之易於瞭解起見，插圖百餘幅，以解釋各種裝置。

五、本書所用之術語均依照教育部之化學命名

原則及物理學名詞內之規定，但爲便利讀者參閱西籍起見，術語後仍多附西文，術語未定之名詞，亦按西文之字義暫時譯出。

六. 一般之有機化學實驗教科書及參考書如下：

實驗教科書

L. Gattermann:

Die Praxis des Organischen Chemikers.

C. L. Cohen:

Practical Organic Chemistry.

實驗參考書

K. Bernhaner:

Einführung in die Organisch-chemische Laboratoriums-
technik. (1935)

合成法參考書

L. Vanino:

Handbuch der präparativen Chemie. Band II. Organic Syn-
theses.

本書省略之處，諸參考上列各書。

七. 著者以學疎才淺，經驗缺乏，遺漏及錯誤之處，在所難免，尙望海內專家，不吝指正。本書蒙友人葛亞遠先生協助之處甚多，謹此特表謝意。

民國二十五年一月著者識。

目次

第一章 緒論

第一節 實驗之要諦	1
第二節 一般之注意	1
第三節 危險物之處理	2
I. 爆發物	
II. 有毒物	
III. 可燃物	

第二章 有機化合物之分離與精製

第一節 溶劑之精製	6
I. 乙醇之精製	
II. 乙醚之精製	
III. 苯之精製	
第二節 結晶	8
I. 溶劑	
II. 溶解	
III. 濾清	
IV. 晶體之生成	
V. 晶體之取出	
VI. 晶體及濾液之處理	
第三節 昇華	13
I. 碘之昇華法	
II. 碘之昇華法	
第四節 蒸餾	14
I. 常壓蒸餾	
II. 加熱及冷卻	

III. 分餾	IV. 低壓蒸餾	
V. 蒸汽蒸餾	VI. 過熱蒸汽蒸餾	
第五節 蒸餾之理論.....		45
I. 分餾之理論		
(1) 混合液體之汽壓	(2) 完全混合液體之蒸餾	
(3) 精餾		
II. 蒸汽蒸餾之理論		
第六節 浸取		80
I. 液體之浸取	II. 固體之浸取	
III. 動態浸取法		
第七節 溶劑之驅除與復收.....		88
I. 反應生成液內溶劑之驅除	II. 浸取液內溶劑之驅除	
III. 溶劑之復收		
(1) 苯之復收	(2) 乙醚之復收	
(3) 乙醇之復收	(4) 其他	
第八節 脫水及乾燥.....		85
I. 脫水	II. 乾燥	
第九節 濾清		88
I. 常壓濾清	II. 低壓濾清	
III. 離心器		
(1) 離心乾燥器	(2) 離心分離器	
IV. 離心沉澱器		

第三章 有機化合物之合成

第一節 實驗用氣體之精製.....	42
I. 氫	II. 二氧化碳

III. 鎢	IV. 二氧化碳	
V. 氧	VI. 氯化氫	
VII. 碘化氫	VIII. 乙炔	
第二節 普通合成法		46
I. 液相之反應	II. 氣相之反應	
第三節 高壓加熱		47
I. 密封管	II. 增壓鍋	
第四節 振動及攪動		49
I. 振動	II. 攪動	
第四章 有機化合物之確定及其純度之檢察		
第一節 熔點之測定		52
I. 測定方法	II. 熔點之校準	
III. 混熔		
第二節 沸點之測定		56
I. 普通之測定法	II. 保律斯奇測定法	
III. 西戔魯波夫測定法		
第三節 比重測定法		57
I. 比重瓶	II. 比重計	
第五章 實驗室內之各種設備		
第一節 熱力		61
第二節 動力		62
第三節 冷劑		62
第四節 真空		62

I. 水唧筒	II. 油唧筒
III. 汞汽唧筒	
第五節 壓碎	64
第六節 通風	65
第七節 發冷器	66
第八節 恆溫器	66
第九節 雜具	67
I. 管塞	
(1) 管塞之種類	(2) 管塞之保存
II. 穿孔器及木塞壓棒器	
(1) 穿孔器	(2) 木塞壓棒器
III. 洗瓶	IV. 乾燥管
V. 洗器瓶	VI. 容器
VII. 器具之洗滌及乾燥	
(1) 洗滌法	(2) 乾燥法

第六章 吹玻璃

第一節 玻璃之物理性	73
I. 玻璃之特性	II. 玻璃軟化及硬化之溫度
III. 玻璃	IV. 失透
V. 煉與緩冷	
第二節 用具	77
I. 燈火	II. 工箸及工具
第三節 截斷	78
I. 細管之截斷法	II. 粗管之截斷法
III. 施工中儀器之截斷法	IV. 斜方截斷法

V. 薄玻璃器之截斷法

第四節 簡單儀器之吹製法.....80

- | | |
|-----------------|--------------|
| I. 管之延長 | II. 管之熔封 |
| III. 管之彎曲 | IV. U管 |
| V. 管之熔接 | VI. 曲管或粗管之熔接 |
| VII. 直徑不同玻璃管之熔接 | VIII. T管 |
| IX. Y管 | X. 管端之空球 |
| XI. 管間之空球 | XII. 氯化鈣管 |
| XIII. 短小管之施工法 | XIV. 毛細管 |
| XV. 整邊法 | XVI. 旋管 |

第五節 稍複雜儀器之吹製法.....86

- | | |
|---------------|---------------|
| I. 內管之熔接 | II. 管側所具內管之熔接 |
| III. 各種稍複雜之儀器 | |
| (1) 洗管 | (2) 奇爾達爾管 |
| (3) 回流冷凝器 | (4) 水唧筒 |

附錄.....89

- | | |
|---------------------|-------------|
| 原子量表 | 水之汽壓表 |
| 蒸汽蒸餾時之沸點、分壓力與重量百分數表 | |
| 酸及鹼之比重與溫度表 | 普通化合物之物理常數表 |

索引.....119

第一章

緒論

第一節 實驗之要諦

作有機化學實驗時，最宜注意者，厥爲保守清潔，蓋無論合成、分析、分離或精製，如無保守清潔之習慣，難得良好之結果故也。所用藥品均須考察其純否，工業用之各種藥品多半不純，用時須先設法精製，如實驗因故發生障礙，亦須以堅忍不拔之力貫徹到底，不宜中途而廢。試品 (Samples) 之使用，須特別珍重，以養成能用少量試品研究之習慣與能力。實驗之結果，須豫先想像，而實驗中發生之事項，亦須加以深切之考察，不可忽略，蓋高深之理，時寓其中故也。

第二節 一般之注意

(1) 使用後之器具，須立時洗滌，倒立架上，使之乾燥，以備他日之用。

(2) 藥品用後，須還置原處；精製之藥品，須註明其純度。

(3) 實驗停止後，在離開實驗室以前，須整理實驗臺，並檢察自來水、煤氣，與電路等。

(4) 滅火器與滅火砂須設備於室內,並須牢記其位置.

(5) 治療用之藥品宜置於實驗臺旁,以備不時之需.

第三節 危險物之處理

I. 爆發物

實驗用之原料或反應後之產品,如有爆發之危險時,須設法豫防.

(1) 乙炔 (Acetylene), 碳化物 (Carbide), 氮化物 (Nitride) 等之實驗,須於有防險設備處施行,即於裝置之四周,圍以金屬網即可.

(2) 導氫於燃燒管 (Combustion tube) 內,如管內之空氣未完全驅除時,易起爆發,使燈火接近氫之發生器時,亦有爆發之危險.

(3) 宜注意,高壓加熱之密封管及增壓鍋,時有爆發之可能.

(4) 實驗中加熱之器具,或發生氣體之實驗,不可無故嚴封其口,須用軟木塞輕封之.

(5) 薄器或平底之玻璃器,不可用於低壓實驗.

(6) 無論何時,凡感有危險,即須使用眼鏡,以保護眼目爲要.

II. 有毒物

毒性氣體之實驗,須於良好之通風室 (Draft) 內,行之爲

宜腐蝕性液體及毒性固體之實驗須使之下與身體接觸，實驗後之用具及實驗臺須急速洗滌或拂拭。茲就普通使用之有毒物，略述其使用時，應有之注意及受害後之治療方法如下：

(1) 氯、溴侵入呼吸器內時，可吸入氮氣或以稀硫化氫鈉 (Sodium bisulfide) 溶液嗽口即可。

(2) 溴於常溫時為液體，以溴易汽化故，貯藏時須覆水於其上，至使用時再用分液漏斗 (Separating funnel) 使與水分離，用分液漏斗分離之際，時有由漏斗下部管塞 (Stop cork) 鑽出之虞，如不幸致傷皮膚，宜速用揮發油洗去。

(3) 酸、氯化物或氰傷眼目時，可用稀乙醇洗滌。

(4) 氰化鉀須於鹼性溶液中使用，以於酸性溶液中使用時，有生成氰化氫之危險，氰化氫最毒，故使用氰化鉀之實驗，皆須於通風良好之處行之，如無良好之通風室，不宜行使發生氰化氫之實驗。

實驗後，如覺氰化鉀有殘留於廢液中之虞，則廢液復收之際，須於鹼性液中為之，例如乙醇廢液內有氰化鉀混入之虞時，宜投鹼於其內而後蒸餾。

(5) 硫酸甲酯 (Dimethyl sulfate) 具有強烈之腐蝕性，使用時，須準備氨水，用以時時洗手，如於實驗中誤觸衣服，須立即更換。

(6) 重金屬及其鹽類皆具毒性，汞為重金屬之一，故汞

及汞鹽均不可棄置實驗臺上，雖偶落一滴，亦須設法拾取，置於器內。

註1. 汞之小滴，可取銅片浸稀硝酸後，以吸取之。

(7) 二氯碳酐 (Phosgene), 鈉汞齊 (Sodium amalgam), 硫酸甲酯, 汞氣等之實驗, 皆須於良好之通風室內爲之。

(8) 氫氧化鈉, 五氧化二磷, 黃磷等不可用手接觸。如作鹼熔解 (Alkali fusion) 時, 傷及皮膚, 須速用水或稀酸洗去。

(9) 輕火傷時, 可塗5%之三硝基酚 (Picric acid) 之乙醇溶液; 較重時可浸患部於乙醇中, 然後塗油脂及石灰乳 (Milk of lime) 之混合物或其他軟膏。

(10) 如爲被傷, 須使暫時出血後, 再用 $\frac{1}{1000}$ 之氯化汞溶液, 或 $\frac{1}{50}$ 之酚溶液, 或3%之過氧化氫溶液洗滌, 然後塗三碘甲烷 (Iodoform) 或上敷浸有碘酒之藥棉, 再以藥布纏裹即可。

III. 可燃物

有機化合物之溶劑, 大半皆爲可燃物, 使用之際, 宜特別注意。

(1) 苯, 乙醇, 乙醚等之工業製品, 多貯於馬口鐵桶內。開口後, 宜用軟木塞嚴封之, 但不宜用火漆, 以熔解之火漆侵入桶內時, 有爆發及引火之虞。乙醚購入後, 須速開桶, 否則於夏季有爆發之危險。

(2) 鈉, 鉀之碎片, 不可任意丟棄, 須貯於石油中, 其貯藏與使用均以於無燈火處爲宜。

(3) 二硫化碳等可燃物質,不可貯於燈火附近,實驗中可燃物之使用,須於燈火較遠處,以避免危險.

(4) 蒸餾之際,如用火直接加熱,須時時在傍監視;從事石油精 (Petroleum benzine) 之蒸餾,須準備滅火器於其側.

(5) 油浴 (Oil bath) 時有燃燒之患,但此物雖燃,無爆發危險,最宜徐徐設法撲滅,不可倉皇失措而將其傾倒,以致延燒他處.

(6) 熄滅有機物之燃燒,不宜用水,以其浮於水上燃燒,其勢益張,故宜投砂於其上,或用韋爾登滅火器 (Weldon fire gun) 以熄之,無韋爾登滅火器時,直接散布四氯化碳亦可.

第二章

有機化合物之分離與精製

第一節 溶劑之精製

有機化合物之合成,以及反應產品之分離與精製,均需用溶劑。普通之溶劑爲:水,甲醇 (Methyl alcohol), 乙醇 (Ethyl alcohol), 乙醚 (Ethyl ether), 丙酮 (Acetone), Ligroin*, 石油精, 石油醚 (Petroleum ether), 三氯甲烷 (Chloroform), 四氯化碳 (Carbon tetrachloride), 二硫化碳, 乙酸, 乙酸酯 (Esters of acetic acid), 冰乙酸 (Glacial acetic acid), 苯 (Benzene), 酚 (Phenol), 硝基苯 (Nitrobenzene), 甲苯 (Toluene), 二甲苯 (Xylene), 揮發油 (Naphtha), 苯胺 (Aniline), 吡啶 (Pyridine) 或各溶劑之混合物等。其中以乙醇, 乙醚及苯爲最普通使用之溶劑。

各種溶劑中恆含微量之不純物。不純物於使用時,有種種障礙,須設法除去;但不純物之種類及分量之多寡,隨溶劑之製造方法及製造工場而異。故不純物之除去方法,亦因而不同。吾人使用時,須視使用之目的及溶劑之品質如何,而定。

* 石油內沸點 70—90°C 之部分。

精製之方法。茲將常用溶劑之精製法，略述如下：

I. 乙醇之精製

市售之乙醇乃由發酵法製出。實驗用時，可取市售乙醇，先用氧化鈣脫水，然後蒸餾，但由蒸餾製得之乙醇仍不能超過 95.57% 以上。

欲得無水乙醇 (Absolute alcohol) 時，可將蒸餾物之最純者盛於燒瓶 A 內，投氫氧化鉀或氧化鈣於其中，再將燒瓶置於水浴 (Water bath) B 上，並於其上連一回流冷凝器 (Reflux condenser) C (圖 1)。最少須煮沸一日後，再行蒸餾。用氫氧化鉀脫水時，并可分解不純物中之醛 (Aldehyde)，然普通以其價較昂的緣故，多用氧化鈣。

註 1. 為防溼氣之侵入計，須連接氯化鈣管於回流冷凝器上。

註 2. 由水發生之蒸汽，凝結於冷凝器上者，有流入燒瓶之虞，宜繫布片於冷凝器下部，垂其兩端，使水沿布片流往他處。

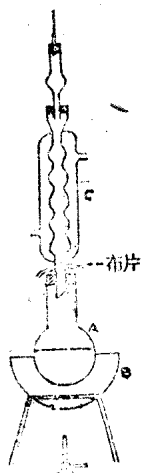


圖 1 製無水乙醇的裝置

II. 乙醚之精製

乙醚中時含微量之硫酸及乙醇，宜於分液漏斗內與水振盪，然後加氯化鈣，俟安置一日後，再一同蒸餾。

製無水乙醚時，須置金屬鈉碎片或細絲於其內，數日後，候氣泡已停止發生即可。如鈉溶解時，宜再蒸餾，然後加以金屬鈉。乙醚以汽壓太大故，不可貯於平底燒瓶或錐形瓶。