

895968

344

4244

★ 职工高等工业专科学校教材

# 有机化学 实验

★ 姚暮萍 主编



高等教育出版社

职工高等工业专科学校教材

# 有机化学实验

姚暮萍 主编

高等教育出版社

职工高等工业专科学校教材

## 有机化学实验

姚慕萍 主编

\*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京 顺义县印刷厂印装

\*

开本 350×1168 1/32 印张 4.5 字数 110 000

19 89 年 8 月第 1 版 19 89 年 8 月第 1 次印刷

印数 0001—3 110

ISBN 7-04-002332-6/0·795

定价 1.10 元

## 前 言

本书是根据1983年教育部审订的职工高等工业专科学校《有机化学教学大纲(草案)》，并配合职工高等工业专科学校《有机化学》教材(1987年5月初版)编写的。

本书主要内容包括四个方面：第一部分为有机化学实验的一般知识；第二部分为有机化学实验的基本操作；第三部分为有机化合物的性质试验；第四部分为有机化合物的合成实验。第二、第三和第四部分总共列入了29个实验。在编写过程中注意了职工高等教育的特点，每个实验都列出了目的、原理(或提要)、实验步骤、注解、思考题，并强调了注意事项和常见错误。附录列有特殊试剂的配制与常用溶剂的物理常数和精制方法，以及合成实验中基本操作一览表，为实验的准备和选用提供了方便。

本书可用作职工大学、职工业余大学化工类各专业的有机化学实验教材，也可用作各类型成人教育相应专业的教材，亦可供有关工程技术人员或技术工人自学参考。

参加本书编写工作的有上海医药职工大学姚慕萍(主编，第一部分，实验3、4、27，附录)，上海毛麻职工大学郑怡红(实验7、16、17、25、26、29)，上海医药职工大学徐本柔(实验2、11、14、15、19、21)，莫安国(实验5、6、9、23、24、28)和郭秀芳(实验1、8、10、12、13、18、20、22)。

编写过程得到职工高等工业专科学校《有机化学》教材主编陈桂春、主审陈荣圻两位副教授的支持和指导，职工高等工业专科学校有机化学小组对编写提纲提出了许多很好的建议。书稿承蒙江

7A 175 1/05

南大学郑祖德副教授和大连工学院周科衍教授分别进行初审和复审。编者谨向这些同志致以深切的谢意。

对于书中的错误和不妥之处，欢迎各校有关教师和读者随时批评指正。

编 者

1988年10月

# 目 录

<b>第一部分 有机化学实验的一般知识</b> .....	1
(一) 实验目的.....	1
(二) 实验室的安全.....	1
(三) 常用仪器.....	5
(四) 仪器的洗净、干燥和塞子的配置.....	6
(五) 加热和冷却.....	8
(六) 干燥和干燥剂.....	10
(七) 实验预习、记录和实验报告.....	15
(八) 有机化学实验文献简介.....	20
<b>第二部分 有机化学实验的基本操作</b> .....	23
实验1 简单玻璃工操作.....	23
实验2 熔点测定.....	26
实验3 蒸馏和沸点测定.....	32
实验4 分馏.....	37
实验5 水蒸气蒸馏.....	40
实验6 减压蒸馏.....	43
实验7 重结晶和过滤.....	50
实验8 升华.....	57
实验9 萃取.....	59
<b>第三部分 有机化合物的性质试验</b> .....	66
实验10 烃的性质.....	66
实验11 卤代烃的性质.....	69
实验12 醇、酚的性质.....	72
实验13 醛、酮的性质.....	77
实验14 羧酸及其衍生物的性质.....	81
实验15 胺的性质.....	85

实验16	糖的性质	90
实验17	氨基酸和蛋白质的性质	94
<b>第四部分</b>	<b>有机化合物的合成实验</b>	<b>97</b>
实验18	环己烯的制备——醇的分子内脱水	97
实验19	1-溴丁烷的制备——醇羟基的卤置换	99
实验20	对硝基苯甲酸的制备——芳香环侧链的氧化	103
实验21	乙酸正丁酯的制备——醇的酯化	105
实验22	乙酰苯胺的制备——胺的酰化	109
实验23	硝基苯的制备——苯的单硝化	112
实验24	邻硝基酚和对硝基酚的制备——苯酚的单硝化	115
实验25	甲基橙的制备——重氮盐和胺的偶合反应	118
实验26	对位红的制备——重氮盐和酚的偶合反应	122
实验27	苯丙烯酰苯的制备——Claisen-Schmidt 反应	124
实验28	己内酰胺的制备——Beckmann 重排	126
实验29	苯乙酮的制备——Friedel-Crafts 反应	129
<b>附录</b>		<b>133</b>
(一)	常用元素原子量表	133
(二)	普通酸碱溶液的配制	133
(三)	特殊试剂的配制	134
(四)	常用溶剂物理常数和精制方法	135
(五)	合成实验中基本操作一览表	137

# 第一部分 有机化学实验的一般知识

## (一) 实验目的

有机化学至今仍是以实验为基础的科学。无论出于理论研究还是实际应用的目的,实验总是占有十分重要的地位。在化工工艺专科的有机化学教学中,有机化学实验有三个目的:一是结合有机化学课堂讲授,使学生对各类有机化合物的反应和性质的了解更形象、生动,因而更易于理解、记忆;二是使学生在有机化学实验基本操作方面,得到较全面的训练;三是培养学生观察、思考和解决问题的能力以及良好的实验室作风。

为此,必须努力保证和提高有机化学实验教学的质量。

## (二) 实验室的安全

有机化学实验因所用药品大多易燃、易爆,有腐蚀性、有毒,因而容易发生着火、爆炸、化学灼伤、中毒等事故。此外,玻璃制品、煤气、电器等使用处理不当也会发生事故。应当指出,只要实验者认真预习,集中思想,严格操作,提高警惕,这些事故都是可以预防的。

### 1. 实验注意事项

(1) 实验前认真预习,这对于保证实验质量和维护实验室安全都是至关重要的。如果你没有真正了解在实验中要做什么,就去进行实验,既无多大意义,又易发生事故。对本书中“注意”项文字应特别予以重视。



(2) 实验开始前应检查仪器是否完整无损, 装置是否正确稳妥, 并应征得教师同意后方可进行实验。

(3) 实验进行时, 未经教师许可, 不得擅离, 并应经常注意仪器有无漏气、碎裂, 反应是否正常等情况。学生欲改变实验, 必须征得教师同意。

(4) 保持实验室安静、整洁, 实验时尽力使桌面、地面、水槽、仪器干净。禁止在实验室内饮、食或吸烟。

(5) 充分熟悉灭火器材、急救药箱的放置地点和使用方法。意外事故发生时应通知教师。

(6) 实验结束后须将水、电、煤气等关闭, 将桌面打扫干净, 并经教师检查后方可离开实验室。

## 2. 事故的预防与处理

(1) 着火 操作时用到乙醚、石油醚、汽油、二硫化碳、丙酮、甲醇、乙醇、苯等易燃液体时应远离火源。切勿将它们放在大口容器如烧杯内加热。必须装配冷凝管(不要忘记通水!), 装置不能漏气, 方可用热浴进行间接加热或蒸馏。不可在沸腾或过热溶液中加入沸石, 以防暴沸冲出瓶外。易燃与易挥发的废液不得倒入废物缸内, 可燃废物或火种(如未完全熄灭的火柴梗)也不可投入废物缸内。

使用金属钠须慎防遇水, 含钠残渣的废物应用乙醇销毁, 绝不可倒入废物缸或水槽内。

着火后应一方面熄灭火源, 如关闭煤气、切断电源, 另一方面设法灭火。有机化学实验室常采用使燃着的物质隔绝空气的办法灭火。如为容器内小火, 设法盖住容器即可熄灭。用沙与石棉布覆盖火源也是有效方法。通常不能用水灭火, 也不可企图用口吹方法灭火。在实验室中灭火器是用来扑灭较大火灾的。四氯化碳灭火器和二氧化碳灭火器虽灭火性能较佳, 但因存在一些问题, 也

不随便使用。四氯化碳蒸气有毒，且在火焰上会产生剧毒的光气；与钠、钾接触会发生爆炸；二氧化碳灭火器如在空气不流通的地方使用，可使人窒息。泡沫灭火器后处理较麻烦，非大火一般也不用。

衣服着火应立即用大衣或毡毯蒙盖扑灭。在地上滚转可帮助灭火及防止吸入火焰，而煽火或奔跑会使火焰扩大。

(2) 爆炸 常压操作切勿造成密闭系统；减压蒸馏不可使用平底烧瓶；加压操作应经常注意系统内压力有无超过安全负荷，否则都可能引起爆炸。

有机过氧化物、芳香族多硝基物、硝酸酯、叠氮化物、干燥重氮盐、重金属氯化物等均易爆炸，使用时须特别注意。例如露光久贮的乙醚会生成过氧化物，蒸馏时有爆炸的危险。所以事先必须认真检查，若有过氧化物应除去后再蒸馏。

操作氢气、乙炔等气体时，严禁明火，并应防止一切火星的发生。注意安全使用煤气与安全用电。

(3) 火伤、烫伤、化学灼伤与中毒 轻火伤、烫伤，在伤处涂以鞣酸油膏或玉树油、蓝油烃等，重伤者应立即就医。

酸碱灼伤，立即用大量水冲洗，再分别用稀碳酸氢钠溶液或稀硼酸水溶液洗，最后都用水洗，再涂上油膏。

溴灼伤，应立即用石油醚(或乙醇，但较差)洗去溴，然后以甘油搽擦，或按酸灼伤处理。

除金属钠溅入眼内以外，处理眼伤通常最好的办法是，用大量的水冲洗眼睛。

眼伤、严重化学灼伤以及中毒者均应立即就医。

使用或产生有毒气体的实验，必须在有效的通风橱内进行。皮肤上沾染药品，应用肥皂和冷水洗除，不可用热水或有机溶剂，以免吸收。

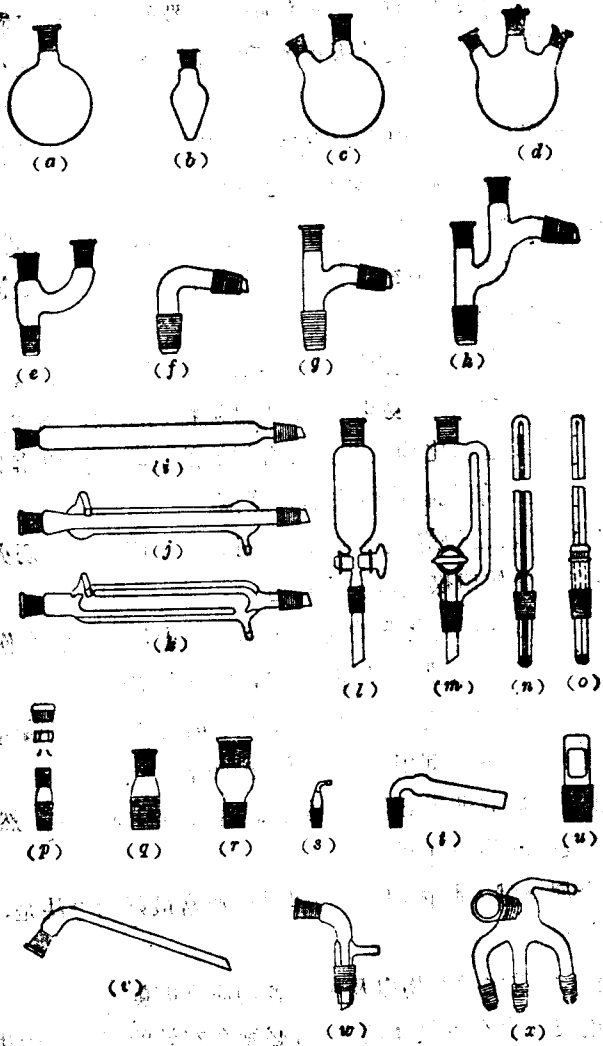


图 1-1 标准磨口仪器

(4) 割伤 为避免手部割伤, 玻璃管(棒)的锋利边口必须用火烧熔使变光滑后方可使用; 将玻璃管(棒)或温度计插入塞子或橡皮管时, 应使用水、甘油或其他润滑剂, 并渐渐旋转, 不可强行插入或拔出。

较小的割伤, 用蒸馏水洗净后涂上红汞水, 如伤口中留有碎玻璃, 最好由医生将它取出。较大的割伤, 在伤口上放一块纱布, 压迫止血, 立即就医。

(5) 触电 电器不可水湿受潮, 不能用湿手操作。实验室电器设备的金属外壳都应连接地线, 即使是极微漏电的电器, 也应立刻切断电源检修。

严重触电者, 如呼吸停止, 应立即做人工呼吸, 同时急送医院抢救。

### (三) 常用仪器

图 1-1 为常用标准磨口仪器, 它们依次是(a)圆底烧瓶, (b)梨形烧瓶, (c)二口圆底烧瓶, (d)三口圆底烧瓶, (e)二口连接管, (f)弯管, (g)蒸馏头, (h)克氏蒸馏头, (i)空气冷凝管, (j)直形冷凝管, (k)双层冷凝管, (l)筒形分液漏斗, (m)恒压滴液漏斗, (n)、(o)温度计, (p)罗纹接头, (q)、(r)接头, (s)弯接头, (t)干燥管, (u)空心塞, (v)接液管, (w)抽气接液管, (x)多尾减压蒸馏接液管。

图 1-2 为几种常用漏斗, 它们是(a)普通漏斗, (b)短颈普通漏斗, (c)球形分液漏斗, (d)梨形分液漏斗, (e)筒形分液漏斗。

标准磨口仪器具标准化、通用化、系列化的特点, 相同编号的标准磨口可相互连接, 不同编号的标准磨口仪器可借助不同编号磨口接头相连, 从而免去配塞、钻孔等步骤, 并可避免反应物或产物被塞子污染等问题。另外, 在实验室中还经常使用不具磨口的玻

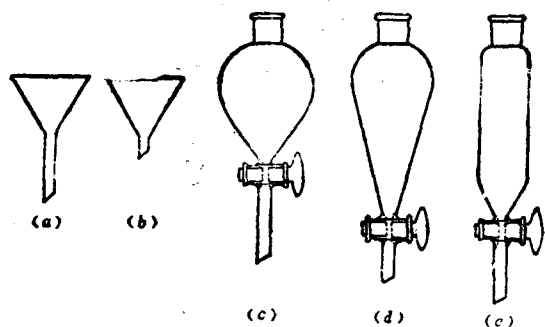


图 1-2 常用漏斗

璃仪器。这两类仪器在使用时都须注意不同仪器的特点和用途。

平底瓶子如平底烧瓶、三角烧瓶不耐压，不能作减压用。厚壁玻璃器皿如抽气瓶不耐热，不能加热。广口容器如烧杯不能贮放有机溶剂。直形冷凝管和球形冷凝管用于沸点在  $140^{\circ}\text{C}$  以下的物质，一般前者适于蒸馏，后者适于加热回流。空气冷凝管用于沸点高于  $140^{\circ}\text{C}$  的蒸馏物质。带活塞和磨口玻塞的玻璃器皿用过洗净后，塞子应用薄纸条包裹再塞回原处，以防粘死。如已粘住，可试在磨口四周涂上润滑剂后用电吹风吹热风，或用水煮后再轻敲塞子，使之松开。温度计不能作搅拌棒用。普通滴液漏斗加料时，塞子应留隙缝，以通大气。恒压滴液漏斗有压力补偿作用，加液时塞子可密闭。

#### (四) 仪器的洗净、干燥和塞子的配置

##### 1. 仪器的洗净、干燥

仪器用过后应立即洗净，因为沾污物在干燥和硬化前容易除去，而且这时了解沾污物的成因和性质，便于选择去掉它的合适方法。日久会使洗涤工作变得困难。

清洗有机化学实验仪器最简单而常用的方法，是用长柄毛刷（试管刷）蘸去污粉刷洗器壁，直至污物除去为止，最后用清水冲净。器壁洗净后应不留污物、油渍和去污粉，仪器倒置时器壁不挂水珠。

若污物难于洗净时，可使用适当和适量的酸、碱、强氧化剂等化学试剂或有机溶剂进行洗涤，但应注意安全，防止浪费，反对盲目使用。

仪器的干燥可采用倒置晾干、烘箱烘干、电吹风吹干等方法。在有机化学实验中，应尽量采用晾干法，即仪器洗净后，先尽量倒净其中的水滴，然后晾干。严格要求无水操作时，使用的实验仪器应烘干或吹干。临时快速干燥仪器，可使用少量乙醇和/或丙酮荡洗，但不可马上吹热风，以免燃烧和爆炸；用丙酮时吹冷风即可。荡洗的溶剂必须回收。

## 2. 塞子的配制

有机化学实验室常用的塞子为软木塞和橡皮塞。软木塞不易被有机溶剂溶胀，但易漏气和易被酸碱腐蚀；橡皮塞易受有机物质的侵蚀或溶胀，但不易漏气和不易为酸碱所腐蚀。要求密封的实验如减压过滤（抽滤）和减压蒸馏，一般使用橡皮塞。

塞子的大小应与仪器的口径相适合，塞子进入瓶口部分不能少于塞子本身高度的  $\frac{1}{3}$ ，也不能多于  $\frac{2}{3}$ （见图 1-3）。新软木塞

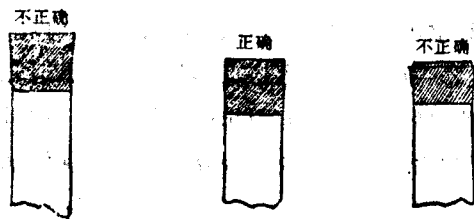


图 1-3 塞子的配置

要用压塞机或用两块木板压紧压软后才能加工使用，软木塞不应有裂缝和深洞，注意滚压后软木塞会略微变小。

有机化学实验常需通过塞子插入导气管、冷凝管、温度计、滴液漏斗等，这就要在塞子上钻孔。钻孔用工具一般是靠手力的打孔器，也有借机械力的打孔机。若在橡皮塞上钻孔，所选打孔器口径可比欲插入管子的外径稍大一些；若在软木塞上钻孔，则应稍小。钻孔应在木板上进行，以保护打孔器和桌面不被损坏。

打孔器不是冲压工具，而是切割工具。打孔器的刃口应经常整修，以保持锋利。钻孔时，打孔器下面先用水或甘油水溶液润湿，然后左手扶紧软木塞，右手持打孔器，一面按同一个方向均匀地旋转打孔器，一面略微用力向下压，注意打孔器应始终与桌面保持垂直。通常从两端钻通塞子，这样钻得的孔道不易偏斜。即当塞子已被钻入一半时，把打孔器转动拔出，再从塞子的另一端完成打孔。必要时孔道可用圆锉修整。在橡皮塞上钻孔时注意：如因选的打孔器不当，钻出的孔道太小，或利用已有较小孔道的旧塞子，企图重新钻一个较大的孔道，大多失败。

## (五) 加热和冷却

### 1. 加热

许多有机化学反应需要在加热的条件下进行，有机化学实验的许多基本操作，例如蒸馏、升华等也都需要加热。

化学实验室中常用的热源有煤气灯、酒精灯和电炉等。必须注意，玻璃仪器一般不能用火焰直接加热，因为剧烈的温度变化和受热不匀易使仪器破损，从而引起燃烧等事故。同时，由于局部过热，还可能引起有机化合物的部分分解。为了保证加热均匀，实验室中常常根据具体情况应用不同的间接加热方式。

最简便的是通过石棉网进行加热。但这种加热方法仍很不均

匀，故在减压蒸馏或回流低沸点易燃物时不能应用。有机化学实验室中，常选用下列热浴进行间接加热：

(1) 水浴 加热温度不超过  $100^{\circ}\text{C}$  时，可将容器侵入水浴中，但勿使容器触及水浴底部，小心加热以保持所需的温度。如果需加热到  $100^{\circ}\text{C}$ ，可用沸水浴或水蒸气浴。电热恒温水浴因其方便、安全，在实验室中得到广泛应用。

(2) 油浴 在  $100\sim 250^{\circ}\text{C}$  间加热可用油浴。药用液体石蜡可加热到  $220^{\circ}\text{C}$ ，氢化棉子油可达  $250^{\circ}\text{C}$  左右，甘油和邻苯二甲酸二丁酯适用于加热到  $140^{\circ}\text{C}$ 。硅油最佳， $250^{\circ}\text{C}$  以上仍较稳定，但一般使用嫌贵。使用油浴应注意安全，防止燃烧。

(3) 砂浴 砂浴传热性差，温度不易控制，只有在需加热到数百度高温时，才偶尔使用。

(4) 空气浴 此系利用热空气间接加热，对于沸点在  $80^{\circ}\text{C}$  以上的液体或沸点在  $80^{\circ}\text{C}$  以下的不可燃液体均可采用。采用空气浴的最大优点是温度容易控制。空气浴可用废罐头盒和厚  $2\sim 3\text{mm}$  的石棉片以及石棉布自行制作。

(5) 金属浴 选用适当的低熔合金，可加热至  $350^{\circ}\text{C}$  左右，一般都不超过  $350^{\circ}\text{C}$ 。否则，合金将会迅速氧化。常用的低熔合金均含铅，铅蒸气有毒，故使用金属浴必须在通风橱中进行。

## 2. 冷却

有的反应须在低温下进行；有的放热反应，反应温度迅速升高，如果控制不当，可能引起易挥发化合物的蒸发，有机物的分解，副反应增多，甚至发生冲料和爆炸事故。这就需要进行冷却操作。此外，为分离提纯目的，在蒸馏、重结晶等操作中，也常需要冷却。冷却反应物的最简单方法，就是把盛有反应物的容器浸入冷水中冷却。如需冷至室温以下，常用碎冰和水的混合物，它可冷至  $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 。如果水的存在不妨碍反应的进行，则可将干净的碎冰直



接投入反应物中。

若需冷到  $0^{\circ}\text{C}$  以下, 可使用盐和碎冰的混合物。常用 1 份食盐与 3 份碎冰的混合物, 可冷至  $-5 \sim -18^{\circ}\text{C}$ , 5 份  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与 3.5~4 份碎冰可冷到  $-40 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 。

需要很低温度时, 使用干冰(固体二氧化碳)。干冰和乙醇或丙酮的混合物, 可达到  $-50 \sim -78^{\circ}\text{C}$ 。干冰和它的溶液盛放在 Dewar 瓶或其他绝热容器中。

要获得低于  $-100^{\circ}\text{C}$  的温度, 需使用液氮。

注意温度低于  $-38^{\circ}\text{C}$  时不能使用水银温度计, 而应使用低温温度计。

## (六) 干燥和干燥剂

波谱分析、化学分析和物化常数测定都要求有机化合物完全干燥。液体有机物在蒸馏前应先干燥除水, 其目的是使沸点前馏分大大减少, 有时也是为了破坏含水共沸混合物的生成。另外, 很多有机反应需要在“绝对”无水条件下进行, 要求仪器、全部原料、空气均干燥。可见, 有机实验中经常要用到干燥和干燥剂。

### 1. 干燥原理

干燥方法大致可分为物理法和化学法两种。物理法有吸附分馏、共沸蒸馏以及近些年来发展的应用离子交换树脂和分子筛脱水等。化学法是加入干燥剂以去水, 其去水原理或为干燥剂与水结合生成水合物, 如氯化钙、硫酸钠等, 或为干燥剂与水起化学反应, 如  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2 \uparrow$ 。

### 2. 液体的干燥

(1) 干燥剂的选择 吸水形成水合物的干燥剂, 要求与被干燥物不发生化学反应或催化作用, 也不能溶解于要干燥的液体或与被干燥物形成络合物。例如氢氧化钠(钾)有强碱性, 能与有机