

有機化學講壇試驗

何君超編譯

(修訂本)

商務印書館

有機化學講壇試驗

何君超編譯

商務印書館

內 容 提 要

本書係根據瑞士出版的 Hans Rupe 氏所著“有機化學講演試驗指南”(Anleitung zum Experimentieren in der Vorlesung neher organische Chemie)一書翻譯改編而成,內容注重脂肪族和芳香族兩部門的實驗,而以脂肪族的材料較多。對於不適於作講演試驗的材料,如脂環族及雜環族的各種天然產物以及維生素、激素等,多在放棄之列。所有各項試驗,都從打下有機化學基礎,多多演示有機化合物官能團的作用等等着想,以提高學習效率。

本書可作為大學和中等科學學校教學有機化學實驗的手冊,亦可供學生自修參考。其中許多試驗,也可供學生在實驗室中實習採用。書末附有索引及附錄,便於檢查。

有 機 化 學 講 壇 試 驗

君超編譯

商 務 印 書 館 出 版

北京東總布胡同10號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第107號)

新 華 書 店 總 經 售

商 務 印 書 館 上 海 廠 印 刷

統一書號 13017·184

1937年10月初版

開本 850×1168 1/32

1967年6月4版

印張 7 2/16

1969年4月上海第3次印刷

印數 8,701—10,700

定價(10) 華1.10

目 錄

脂肪族	1
碳化氫	1
甲烷	1
乙烷	4
石油	6
乙烯	6
乙炔	10
輝照氣(煤氣)	10
碳化氫的鹵素衍生物	19
一鹵化合物	19
乙氯 乙溴 甲碘	
二鹵化合物	23
二溴乙烯 二氯乙烯	
三鹵化合物	23
三氯甲烷 三碘甲烷	
醇類	27
甲醇	27
乙醇	27
發酵的試驗	29
醚	33
乙醚	33
醇與無機酸所成的酯	38
亞硝酸乙酯	38
硼酸甲酯	38
脂肪族硝基化合物	40
亞硝酸對於硝基甲烷的作用	40

硝基化合物的還原	40
胺	42
烴基鋅	43
鋅銅偶 碘化乙鋅 二乙鋅	
鹵化烴基鎂(Grignard 反應)	
碘化甲鎂或溴化乙鎂 溴化鎂	
醛	50
甲醛	50
乙醛	54
三氯乙醛	56
不飽和醛	57
丙烯醛	57
酮	58
丙酮	58
用脛胺作試驗	60
過氧化丙酮	60
三氯甲燒化丙酮	60
飽和酸	62
甲酸	62
乙酸	64
丁酸	66
肥皂與蠟燭	68
不飽和酸	70
對於高錳酸鉀的態度	
酸的衍生物	71
酸酐、乙酐	71
鹽酸、氯化乙酐	72
酸酐	72
氰化合物	74
氫	74

氫氰酸	75
氰酸	76
硫氰化合物	77
二價化合物	78
乙二酸	78
醇酸	79
2-羥丙酸	79
氨基酸	80
氨基乙酸, 銅鹽, 蛋白質的色反應	
二酮	82
乙醯丙酮與苯甲醛縮苯胺的反應	
酮酸	83
丙酮酸	83
丁酮酸乙酯	83
丙酮羰基肼	86
苯基甲基吡唑酮	86
乙二酸一酯乙醯酯中碳氧氣的解放	87
重氮甲烷	88
碳酸衍生物	89
脲	89
硫化碳	91
一氧化碳	94
水蒸氣	98
雷酸	98
二價酸	101
乙二酸	101
丙二酸	102
丁二酸	103
嘌呤類	104
尿酸, 葉酸鈣	104

茶精	105
叁價化合物	106
甘油, 丙三醇	106
肆價化合物	108
酒石酸, 丁二羧二酸	108
檸檬酸, 3-羧基戊醇二酸	108
伍價及多價化合物	109
醣類	109
葡萄糖 五乙醣葡萄糖 澱粉 纖維	
棉花藥 乙醣纖維 絲光棉 羊皮紙	
膽脂醇的反應	117
呋喃甲醯與吡咯的反應	117
吡咯	117
芳香族	119
苯	119
苯乙炔	121
苯的熱分解	121
苯的硝基衍生物	123
硝基苯	123
間位二硝基苯	123
苯的磺酸化	124
苯基硝基甲烷的試驗	124
苯的鹵素衍生物	125
二氯化碘苯	125
二氯化碘苯	125
氯化及碘化二苯碘	125
硝基苯胺及苯基羥胺	127
二硝基二苯胺	127
苯基羥胺的試驗	127
亞硝基苯	127

苯胺	128
二硝基甲苯	131
苯胺的試驗	131
二苯胺	132
苯氨基甲酸乙酯	133
重氮化合物	134
重氮硫酸鹽	134
重氮鹽溶液的試驗(Griess 反應)	135
重氮過氧酸鹽	136
氧化偶氮苯	139
氨基四氮二烯伍圈的重氮鹽	137
偶氮苯	137
偶氮染料	139
苯胺碳酸的重氮化	139
染料的製備	139
染色	140
β-萘酚與重氮化對 <i>p</i> -硝基苯胺所成的染料	141
與β-萘酚的配合	141
染料直接構成在棉布上	142
榴紅	143
萘酚 AS	143
猩紅 G	144
櫻草黃	144
偶氮化合物經還原而分裂	144
順與反的重氮酸鹽	145
對位偶氮基偶氮苯	146
亞硝基二甲苯胺的製備及分裂	147
Liebermann 的亞硝基反應	148
由亞硝基 <i>N</i> -二甲苯胺得甲烯藍	148
硝基苯胺	149
葵黃	150
苯腈	150
二胺	151
甲烯藍的製備	153

苯酚.....	155
硝基苯酚.....	155
三硝基苯酚.....	156
多元酚.....	158
鄰位苯二酚.....	158
間位苯二酚.....	158
對位苯二酚.....	159
苯醌及其試驗.....	160
苯的氧化.....	161
四羟基及二羟基苯醌.....	162
精元.....	162
苯三酚及其發光現象.....	164
丙烯與異丙烯化合物的區別.....	164
合成聚合物.....	166
芳香醛.....	167
苯甲醛.....	167
苯甲醛縮苯肼.....	168
苯甲醛縮氨脲.....	168
水楊醛.....	138
芳香酮.....	169
Michler 酮(四甲二氨基二苯甲酮).....	169
金黃胺的製備.....	169
間位硝基苯甲醛與苯乙酮的縮合.....	169
經基酸的製備, Saytzeff 及 Reformatski 的合成法.....	171
芳香一鹽基酸.....	172
苯甲酸.....	172
氨基酸, 乾酪氨基酸.....	172
羧基酸, 降經基本甲酸.....	173
芳香二鹽基酸.....	174
苯二甲酸.....	174
苯二甲酸酐.....	174

聯苯	174
螢光黃	175
三鹽基酸	176
三羥基苯甲酸	176
糠質	176
聯苯衍生物	178
聯苯胺	178
剛果紅的製備	178
三苯甲烷	180
對位硝基三苯甲烷	180
三苯甲醇的鹽	180
品紅, 品紫	180
無色鹼	182
孔雀石綠的胺鹼	182
品紅的染色試驗	183
鹼藍的染色	184
三苯甲基作試驗	184
二苯氮	185
萘	186
萘胺的反應	186
萘酚的反應	186
α -萘酚的合成法	186
α -萘酚的其他反應	186
α -亞硝基- β -萘酚的試驗	188
蒽	189
蒽素	189
蒽醌的還原	190
喹啉黃	190
吡啶類	191
靛藍	191
靛藍的染色	193
靛磺酸的染色	195
脫氫靛	195

吡啶英藍	196
酸性染料的變染	196
陰丹士林藍	197
有鎳催化的氫化法	198
索引	201
附錄	214
有機物的顏色反應	214

脂 肪 族

碳 化 氫

甲 烷

(Methane, CH_4)

甲烷的製備

I. 從乙酸钠製備。



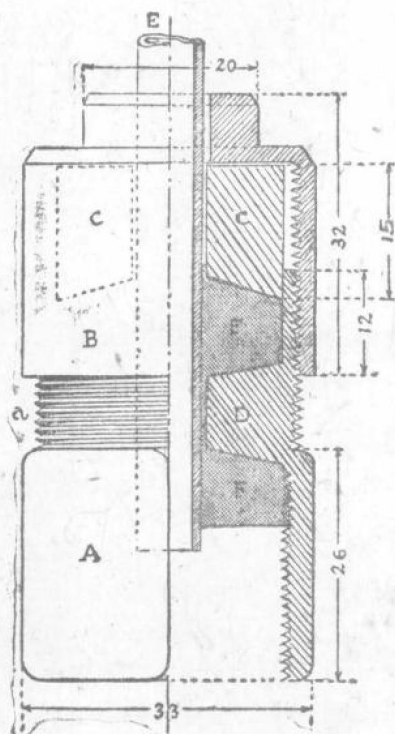
75 g 乙酸钠, 75 g 石灰鈉

用同量重複熔化的乙酸钠和石灰鈉在磨鉢中密切研和, 而後裝入燒管熔閉的一端。將燒管在燃燒爐中加熱到開始紅灼。氣體立即發生。證明其不含空氣之後①, 就將這氣體導入於貯器②。

所得甲烷氣體, 因挾有細微鈉鹽, 所以燒燃時常略帶黃色。即使氣體通過多個洗瓶仍未能完全除去鈉鹽, 但用木棉裝入 20 cm 長及 2cm

① 將橡皮管一端和燒管聯接, 另一端和一短段的小玻管聯接, 將小玻管浸在杯中。若上升的氣泡安然燃燒, 便是空氣已被排斥。

② 要按這法製大量甲烷則宜用鍛鐵管 (給氣或給水管) 約 1 m 長及約 3—4 cm 內徑。管內兩端刻成螺旋紋。其後端旋入螺旋活塞, 以備去塞時可以洗除管中污穢, 必需時更用火棉線密封。其前端用銅製之封帽旋在上面, 依照填料函的辦法, 用石綿封閉, 使玻管插入而不漏氣 (見第一圖)。



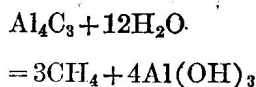
第一圖 填料函

- A = 下半部旋於管上，
 B = 上半部接於螺旋 a，
 C = 圓錐形壓力板，
 D = 軸環，
 E = 玻璃管，
 F = 石棉板。

寬的玻璃管中作為濾器可以除去。

這管可以妥為保存作為其他乾餾，如石炭(煤氣)、木材(醋酸或木醇)、及乙酸鈣(丙酮)等的用途。

II. 從碳化鋁^①製備。



因碳化鋁容易得到而價也便宜，所以這方法比較第一法便利。用容積 $1\frac{1}{2}$ L 圓底燒瓶，配置兩孔的塞，其一孔插漏斗管到瓶底，其他一孔插一枝出氣管。瓶裏裝 70 g 粉狀的碳化鋁，注少許水在上面。將瓶放在石棉板上用鐵架的鐵夾夾住。於是加熱到反應開始；若反應太強烈，則從漏斗管注入冷水使其緩和。這樣可以製大量的甲烷，但其中不免含有少許磷化氫。

上述數量的碳化鋁至少可以製成 24 L 的甲烷。

用甲烷作試驗

1. 甲烷的燃燒。將由小玻璃管流出的甲烷氣點燃：甲烷燃時有微弱

^① Moissan, Compt. rend. 119, 16 (1894).

的黃色光焰。

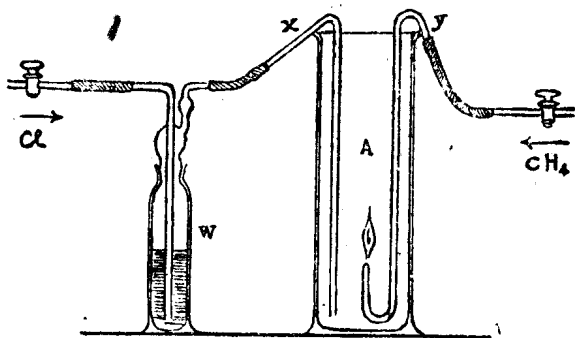
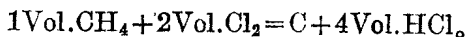
2. 和氧氣所成的爆炸。要使氧氣和甲烷氣的混和物爆炸須極準確量定 1 容積的甲烷和 10 容積的空氣混和，所以不如用 1 容積甲烷和 2 容積氧氣混和而爆炸較為簡單。



用兩試管約 25 cm 長， $2-2\frac{1}{2}$ 淨徑，或更好是約 5—7 cm 寬及約 25—30 cm 長的玻筒，用色筆將其分為三部分，其口緣須經磨琢而可以用粗面玻璃封閉的。在水槽中先將 2 容積氧氣而後將 1 容積甲烷，引入玻璃筒中，稍待些時使兩氣體從容擴散，或將玻片所蓋之圓筒多次旋轉而促其擴散，於是移火近水槽，於圓筒從水中取出之一頃刻急速以筒口近火。爆發時有呼嘯之爆炸聲。——這種試驗可以毫無危險。

3. 甲烷不維持燃燒。用較大的立式圓筒裝入甲烷，蓋好玻片，放在驗台上。於揭開玻片時將插在彎折的銅線上已燃燒的蠟燭沉下。甲烷在筒的上部燃燒而筒裏的燭焰則熄滅。甲烷燃燒之後將銀液傾於筒中，立即有強盛的混濁物出現。

4. 甲烷在氯氣中的燃燒：



第二圖 甲烷在氯氣中燃燒

試驗布置如第二圖：

將氯氣導經 x 管到高約 40 cm、寬約 10 cm 之立式圓筒 A 中 (W 是裝有硫酸的洗瓶，若氯氣從鋼筒中來則無須有洗瓶)，另將甲烷貯器的橡皮管和一個小玻管 y 聯接如圖所示。玻筒已充滿氯氣之後稍斷氯氣氣流而將已燃且有 2—3 cm 高火焰的甲烷氣導管放入筒中；於是氣體燃燒而生紅黃色的火焰，同時有煙霧及煤屑與鹽酸氣發生，於是又將強盛之氯氣氣流導入。火焰的高度可以放大到 10 cm。(最穩妥的氯氣發生器是鋼筒，否則 Kipp 發生器亦可用。)

5. 用電花使甲烷分解。

用 Hofmann 式量氣管，其一端有鉑絲封入的，於汞缸上裝入 30 ccm 純甲烷，於汞所在地位作一個記號。兩鉑尖用銅絲聯接於一個小感應器上 (1 cm 長之電花已足用)；電花一經開始則氣體容積立即擴大，尋常於 45 分鐘內已達到兩倍： $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ 。兩鉑尖中間常有一個炭屑所成的橋，輕敲就散去。

乙 烷

(Ethane, C_2H_6)

電解乙酸鈉^①的乙烷製備法

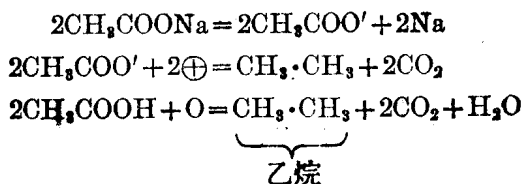
假如這種電解不是要收集氫氣的，那末所用的儀器就較為簡單。用一個電池的黏土筒，其直徑約 4—5 cm，用軟木或橡皮塞封閉，將一條簡單的鉑絲穿過木塞，作為陽極，使其可以達到高度的電流密度。另將一枝垂直的小玻管穿過木塞，管的上部吹成球形 (因溶液常生強盛的泡沫)；於球形的上端將玻管彎折，用橡皮管將其和洗瓶聯接，洗瓶中裝有氫氧化鋇的飽和冷溶液，這洗瓶另和第二個貯有濃聚氫氧化鈉液的洗

① Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. 69, 257 (1849).

瓶相銜接。但所有玻管只須略浸於液中，務必使筒中的壓力儘量減小。最後將氣體導到水盆而將其收集於一個立式玻筒中，或更好是用容積 100 至 200 ccm 的小滴液漏斗，作氣體收集器。先將滴液漏斗用水裝滿，使其口向下而倒置於水盆（可以用一玻盆或磁盆）。於裝滿氣體之後將漏斗的球形部分壓在水中，而小心開其活塞。氣體被水壓出，可以安然在漏斗管的尖端點燃。黏土筒豎於一個較大的玻杯或玻璃所製的電池中，杯內亦貯有飽和的乙酸钠冷溶液。加幾滴乙酸使溶液酸性化。

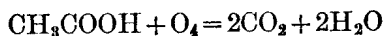
作為陰極的是一個銅板所成的圓筒，圍繞於黏土筒外面。電流在 8 Volt 時分解就開始，但電壓以 10—15 Volt 為合式，否則分解太慢。其陰極的電流密度至少須每方 dm 是 100 Amp。陽極室內溫度的升高亦須避免，不得超 20°（但講台試驗不必有冷凝）。裝滿一個滴液漏斗，其容積是 200 ccm，其電流為 10 Amp 時需 10 分鐘的時間，若電流是 12 Amp，則每秒鐘可以得到 1,000 至 1,200 ccm 的乙烷。

電解的方程式如下：

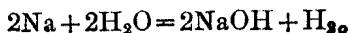


二三兩方程式在陽極上進行，其間有 1 容積乙烷和 2 容積碳酸氣的混和物發生（碳酸氣被氫氧化鋇所收回）。

此外，其氧氣的消耗如下列的方程式所表示：



陰極上鈉的變化像尋常的方式，和水成氫氧化鈉和氫：



試驗開始之前要檢查電線是否和兩極相連時可用電極試紙（用濾紙略浸硫酸鈉及酚酞則於負極上生紅色；或用食鹽液所浸的石蕊紙則於正極上生紅色）。

石油(Petroleum)

用石油作試驗

1. 石油的蒸餾。

用圓底燒瓶，其容積為 1 L 的，裝入 $\frac{1}{2}$ L 美國石油。通過燒瓶的木塞插一個小蒸餾柱 (Dephlegmator)，蒸餾柱中裝溫度計。蒸餾柱的出口和斜傾的冷凝器聯接。放燒瓶在銅絲網上加熱，或更好在一個 Rebo 氏漏斗上加熱。用數個圓錐形小瓶作為蒸餾物的接受器，瓶上各貼有標記紙記好各部分蒸餾物的沸點。

按照工業上的分餾溫度作如下的蒸餾：

50 至 60°	Petroleum ether	石油醚
60 至 90°	Petroleum-benzine	輕油
90 至 120°	Ligroin	揮發油，中油
120 至 150°	Wash-oil	洗濯油
150 至 300°	Kerosene	燈油

2. 石油之燃燒。

在瓷盆上放一個裝滿石油的試管。將已燃的火柴浸入液中則火立即息滅。如將瓷盆放在水浴或銅絲網上小心加熱到 30°，其所發生的氣體有已燃的火柴接近時立即燃燒。

