

YOU JI HUA XUE  
SHIYANJIANBIAN

# 有机化学实验简编

第五版

【美】H.哈特 R.D.许茨 著

化学工业出版社

# 有机化学实验简编

第五版

[美]H. 哈特 R. D. 许茨著

毛鸿恩 等译

---

化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书系美国密执安大学 Harold Hart及Robert D. Schuetz编著，为配合大专院校有机化学课程编写的实验指南。可供一学年或一学期每周三小时实验课程的需要。

本书已为国外大专院校广为使用，并通过教学实践，经过五次修订再版。此书对各种类型的实验配合较好，共编入二十六个实验，包括五个操作实验，九个制备实验，六个阐述各种官能团反应和检验的实验，以及六个学生们感兴趣的实验，例如天然产物的离析（烟碱、咖啡碱和丁子香酚）；阿司匹林合成；脂肪和油，肥皂和去垢剂；染料与染色；合成聚合物等，每组实验前都简要地讨论了实验所阐明的化学原理、分子的性质等。并备有实验记录格式、问题、每个实验所需的仪器药品表和特殊试剂说明等附录。

本书可供各大专院校有机化学实验参考用。

HAROLD HART, ROBERT D. SCHUETZ

LABORATORY MANUAL

ORGANIC CHEMISTRY

Fifth Edition

HOUGHTON MIFFLIN COMPANY

BOSTON U. S. A. 1978.

**有机化学实验简编**

第五版

毛鸿恩 等译

\*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

开本850 × 1168<sup>1/32</sup>印张9<sup>1/8</sup>字数243千字印数1-10,200

1983年2月北京第1版1983年2月北京第1次印刷

统一书号15063·3457定价1.15元

## 序

这本实验指南是为一学年或一学期有机化学课程而编写的。书中有足够的实验可供教师选用。实际上，这些实验能够满足一学年或一学期每周三小时实验课程的需要。

本版是根据前一版经过充分修订再版的。大部分实验仍保留下来了，因为这些实验已为成千上万的学生证明是成功的。然而有些部分已删去或重新编排，同时增加了一些新的内容。每个实验的讨论也简化了。本书对各种类型的实验配合较好有五个操作实验（1-4, 6），九个制备实验（7、10、12、13、15、16、18、19、24），六个阐述各种官能团反应和检验的实验（11、14、17、21、25、26），以及六个有趣的实验：天然产物、分子模型、类脂化合物和去垢剂、染料和聚合物（5、8、9、20、22、23）；并附有活页实验报告，有助于学生按制订的格式作记录，报告中所提问题强调了学生应该从实验中学到些什么；还有配制特殊试剂的全部说明和每个实验所需的化学药品表等附录。

本版新的实验列举如下：学生选择由四氯化碳与甲苯蒸馏而得的组分，用气-液色谱（实验6、C部分）进行分析，以测定蒸馏的效率如何。酚的氧化偶联的重要生物过程可用一个简单的制备实验来说明，在以前还没有一本实验指南采用过这类实验（实验12）。应用两个长期认为满意的实验（实验15）苯频哪醇（benzopinacol）的光化合成和鲁米诺（Luminol）的氧化作用共同阐述光能转化为化学能及其相反的转化。此外，增加一个早为学生喜好的阿斯匹林的合成实验（实验19）。关于氨基酸（N-乙酰和2,4-二硝基苯衍生物的制备）和羧酸反应（水杨酸甲酯的试管制备）的实验增加了一些内容。从茶叶和烟叶中离析咖啡碱和烟碱的方法有所改进。在方法上有许多小的改动，实验也重新编排，

删去前版中读者很少用到的部分。由于药品价格昂贵，只要在不影响实验而能获得满意结果的情况下，特别注意使药品用量减到最少。

感谢J.瑞利博士，在扩充所有新的实验和改进旧的方法中所给予的帮助。还要感谢我的秘书P. 杜里和 T. 麦克格农协助准备了原稿。

希望旧版和新版的读者将发现这些实验的多样化和可靠性。并欢迎提出改进建议。

**H. 哈特**

# 目 录

## 序

学生须知 .....	1
实验室常用的玻璃仪器 .....	3
实验一 熔点测定：有机化合物的鉴定和纯度 .....	5
实验二 重结晶：有机化合物晶体的提纯 .....	13
实验三 蒸馏：有机化合物液体的分离和提纯 .....	21
实验四 萃取：分离和离析技术 .....	29
实验五 天然产物的离析：烟碱，咖啡碱和丁子香酚 .....	38
实验六 色谱法：柱色谱，薄层色谱，气-液色谱和纸色谱 .....	47
实验七 环己烯的制备和不饱和性试验 .....	63
实验八 几何异构：模型和实验 .....	69
实验九 构象与构型：用分子模型作练习 .....	76
实验十 芳香族亲电取代反应 .....	97
实验十一 羟基：醇和酚的反应 .....	107
实验十二 酚类的氧化偶联作用：仿生实验 .....	119
实验十三 卤代烷：亲核取代反应中的结构与反应活性 .....	125
实验十四 羰基化合物：醛和酮的反应 .....	136
实验十五 光能的贮藏与释放：苯频哪醇与鲁米诺 .....	150
实验十六 羧酸的三种合成方法 .....	157
实验十七 羧酸的反应及其衍生物 .....	166
实验十八 酯：苯甲酸甲酯的合成与皂化 .....	178
实验十九 阿司匹林（乙酰水杨酸）的合成 .....	184
实验二十 脂肪和油：肥皂和去垢剂 .....	187
实验二十一 胺和偶氮化合物 .....	198
实验二十二 染料与染色 .....	211
实验二十三 合成聚合物 .....	222
实验二十四 磺胺的制备：多步合成法 .....	234

实验二十五	糖类的反应 .....	241
实验二十六	氨基酸和蛋白质 .....	255
附录 A	一些常用的原子量 .....	272
B	一些普通有机液体的沸点和比重 .....	272
C	普通试剂的浓度 .....	273
D	特殊试剂的配制 .....	273
E	各实验所需要的化学药品 .....	275
F	建议为每个学生配备的仪器 .....	286

## 学 生 须 知

### 实验工作的目的

本书中的实验阐述了有机化学课程中所讨论过的许多反应。在实验室进行反应时将会变得更形象，因而更易于理解和记忆。

在每组实验前，都简要地讨论了实验所阐明的化学原理。在做实验前，阅读和了解这些原理是有益的；它常常帮助你参阅课程中所学过的特殊反应，同时也熟悉这些反应。如果没有真正了解在实验中要做些什么，就去进行实验是没有多大意义的。

本课程实验工作的主要目的是阐述在讲课里所讨论的化学反应和分子的性质，并有助于熟悉它们，希望有些实验做起来是有趣的。

### 实验报告

实验观察结果的记录必须加以保存，便于以后参考。为了你和你的指导教师工作方便，在每个实验后面附有报告格式。每次报告的第一部分留有供你记录观察结果和数据的位置。记录必须在实验中完成，因为这时你对结果记忆犹新。要记录你观察到的实验现象，而不是记录你想象中的应该观察到的现象。偶尔，如果实验不能得到预期的结果，应告诉我们关于它的情况也许我们能想出它是怎样导致错误的，并在下一版中加以改进。

每个实验报告单都包括一些问题和填写答案的空白。这些问题有的与实验直接有关，有的与实验虽无直接关系，但更有助于引出一些应该由实验所说明的论点。常常有些问题可简单地用反应方程式来回答。有时在实验指南中提出问题，并直接回答在报告单上，例如用分子模型进行的实验就是这样。将批改过的报告单



合订成册对你学习有机化学一定有帮助。

### 一般实验室注意事项

实验室是学习实验化学的场所。事先计划将帮助你有效地工作。要细心地按照实验指南进行实验。如果不懂得它们或有某些在实验中涉及的有关化学问题，要直接询问你的指导教师。他可能比你的同学会作出更为可靠的解答。

实验室工作不应该是肮脏的，凌乱的。要尽力使实验桌保持适当地整洁。应穿上实验服以保护你的衣服。

书中很多实验都需要清洁干燥的仪器。因此必须在每次实验完毕，清洗所有弄脏的仪器，并干燥以备下次实验使用。

### 安全知识

进行化学实验时，常会发生意外事故。为了防止事故发生，必须采取几种预防措施。

1. 无论什么时候必须戴护目镜。如果你没有戴眼镜，就要戴安全眼镜。学生不戴护目镜就不能进行实验，应把它当作一条不可破坏的规则。

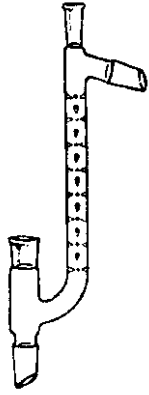
2. 在一定的地方设置灭火器，防火毯和安全淋浴，并了解如何使用它们。着火是有机化学实验室特有的危险，因为所用的大多数溶剂（乙醚、乙醇、丙酮）都是易燃的。只有在需要时才能点火；在某些实验里，实验室是不允许点火的。为了你自己和同学（和指导教师！）的安全，请遵守实验指南中关于灯的使用规则。

3. 在一定的地方放置急救箱。

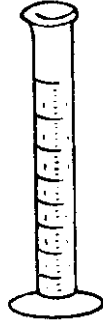
4. 向指导教师报告发生的一切事故（割伤，烧伤，试剂灼伤等），他可帮助你进行一般的急救，同时如有必要，急送医疗单位。

5. 随时注意周围发生的事情。这样可避免邻近出现的事故对你的伤害。

### 实验室常用的玻璃仪器



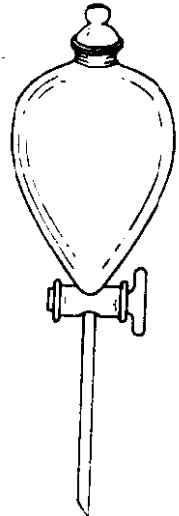
锯齿状分馏柱



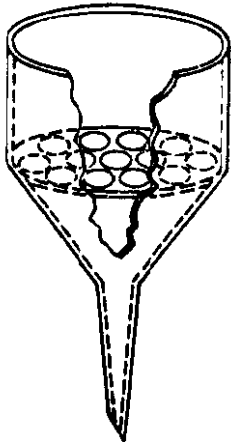
量筒



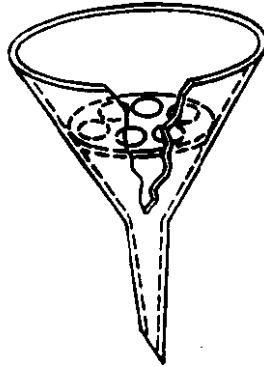
冷凝器



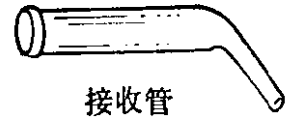
分液漏斗



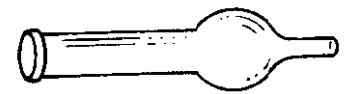
布氏漏斗



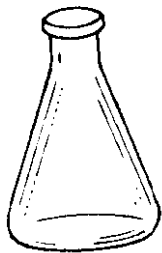
希氏漏斗



接收管



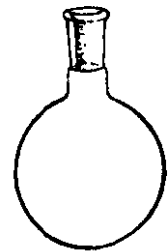
干燥管



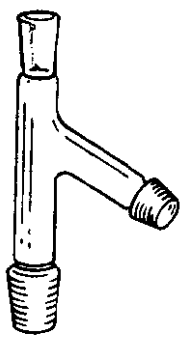
三角烧瓶



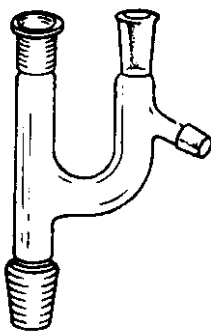
吸滤瓶



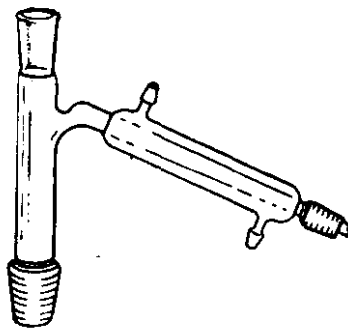
圆底烧瓶



蒸馏接头



克莱逊蒸馏头



带冷凝管蒸馏头

# 实 验 一

## 熔点测定：有机化合物的鉴定和纯度

### 1. 熔点的应用

大多数结晶有机化合物都具有一定的熔点，其熔点一般不高（50~300℃），故可用简单的仪器就能测定。有机化学家常用熔点来鉴定结晶有机化合物，并作为该化合物纯度的一种指标。例如，倘若猜测一种具有明显熔点的未知物X与某种已知物A是同一物质，那末，这两种化合物应该具有相同的熔点。如果在化学文献中报道过的已知物A的熔点与观测的未知物X的熔点有很大差别，就可以肯定未知物X与已知物A没有相同的结构。如果已知物A的熔点与未知物X的观测值相差在两三度以内，这两种物质就可能是相同的（这种细小的差别是由于在测定熔点的操作上的误差而引起的）。

如果有样品A，就能够快速地用测定混合熔点（mixture melting point）的方法来判断未知物X。倘若这两种化合物是同一种物质，那末A和X的混合熔点必须与任意一种化合物单独存在时的熔点一样。如果X和A不是同一种物质（即或它们各自地测得的熔点相同），那末，这两种物质的混合物与其中任一种物质单独存在时相比，具有较低的熔点和较宽的熔点范围。产生这种现象是因为它们互为杂质。混溶或部分混溶的杂质，甚至存在量少一般熔点也会降低和熔点范围变宽。相反地，熔点范围宽通常表明该物质是不纯的。

### 2. 熔点测定的一般技术

为了测定结晶物质的熔点，将少量样品粉末装进一端熔封的

薄壁毛细管中。毛细管拴在温度计上，放在充分搅拌的液体浴内加热。记录两个温度：物质开始液化的温度和完全液化的温度。观测到的熔点范围 (melting point range) 就是熔点的温度范围。

倘若采用优良的实验技术，纯有机化合物晶体一般具有明显的熔点，即样品完全熔化的温度范围很窄，通常不超过  $0.5\sim 1.0^{\circ}\text{C}$ 。熔点范围不仅受样品的纯度的影响，而且受晶体大小，样品数量，装入毛细管中样品的密实程度以及加热液体浴的速度有关。热量由液体通过毛细管壁并传至整个样品需要一定的时间。如果液体浴加热太快，样品在熔化过程产生滞后，温度将上升几度，其结果是观测的熔点范围比真实值高。

当液体浴温度接近样品熔点时，应按每分钟上升约  $2^{\circ}\text{C}$  的均匀速度缓缓加热，这样可得到满意的结果。样品必须是研细的粉末并密实地装填在薄壁毛细管中。毛细管中的样品应有适当的高度 (约  $3\sim 5$  毫米)，以便于很好地观察熔化的情况。

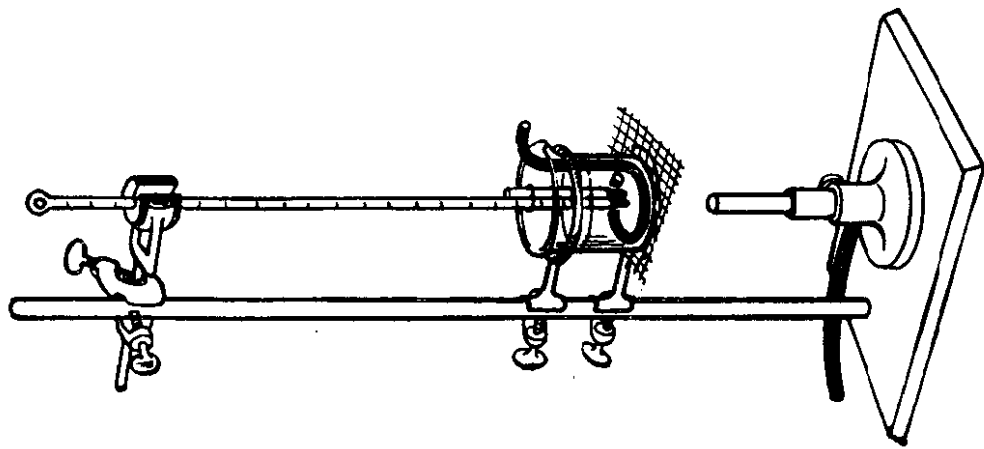
必须对样品熔化的情况进行仔细地观察和记录。例如：在  $89.0\sim 89.5^{\circ}\text{C}$  明显熔化；或熔点 (m. p.)  $131\sim 133^{\circ}\text{C}$  伴随分解；或  $65^{\circ}\text{C}$  褪色，而在  $67\sim 69^{\circ}\text{C}$  慢慢地熔化。

### 3. 实验要求

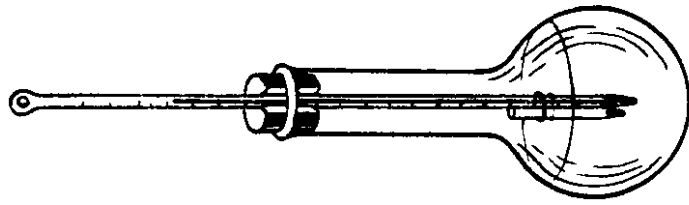
本实验将测定两种几乎具有相同熔点范围的不同纯晶体的熔点。然后制备这两种物质的混合物，并测定其熔点范围。最后从教师那里领取一“未知物”，在测定其熔点之后，用混合熔点法去鉴定它。

### 4. 熔点浴

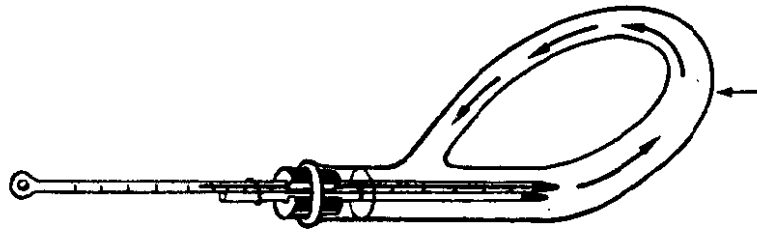
测定熔点的几种仪器见图1.1。若采用图1.1的装置，则将玻璃棒制成一端弯成与棒成直角的环的搅拌棒。环的大小必须能在150毫升烧杯中易于上下搅动。玻璃棒另一端弯成手柄。这根搅拌棒将用来搅动液体，以保持热的均匀分布。在软木塞上钻一个能



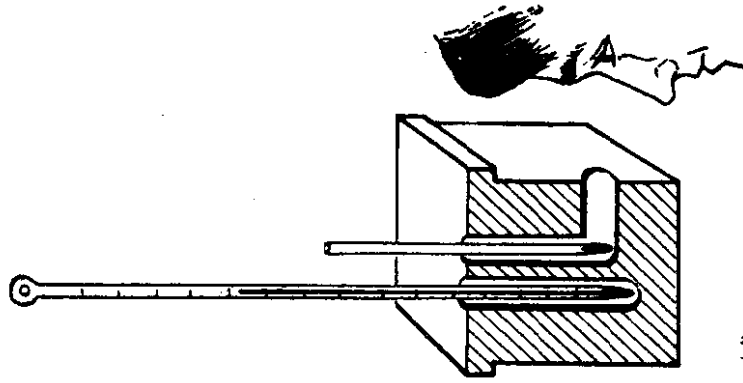
(a) 熔点浴



(b) 长颈烧瓶



(c) 梯勒熔点管



(d) 电热熔点测定台

图 1.1 熔点测定仪器

放入 $360^{\circ}\text{C}$ （或 $250^{\circ}\text{C}$ ）的温度计的孔，再用一锋利小刀割去软木塞的一部分，使温度计的刻度能清楚地看见(图1.2)。从橡皮软管的一端截下一个橡皮箍大小要刚好能易于套在温度计上，橡皮箍在温度计的水银球上约5厘米处，烧杯放在带铁丝网与铁圈的铁架上，下置煤气灯。靠近烧杯顶部应用铁圈圈住，以防止热油倒出。用铁夹夹住插有温度计的软木塞，这样能看得见温度计的刻度。然后装约80毫升的矿物油（或其它油类）于烧杯中，放低温度计使进入油浴中央，水银球距杯底约1厘米，并使搅拌棒能容易地在其周围上下搅动。（注意：橡皮箍必须在油面以上，否则会因膨胀而滑出温度计。）

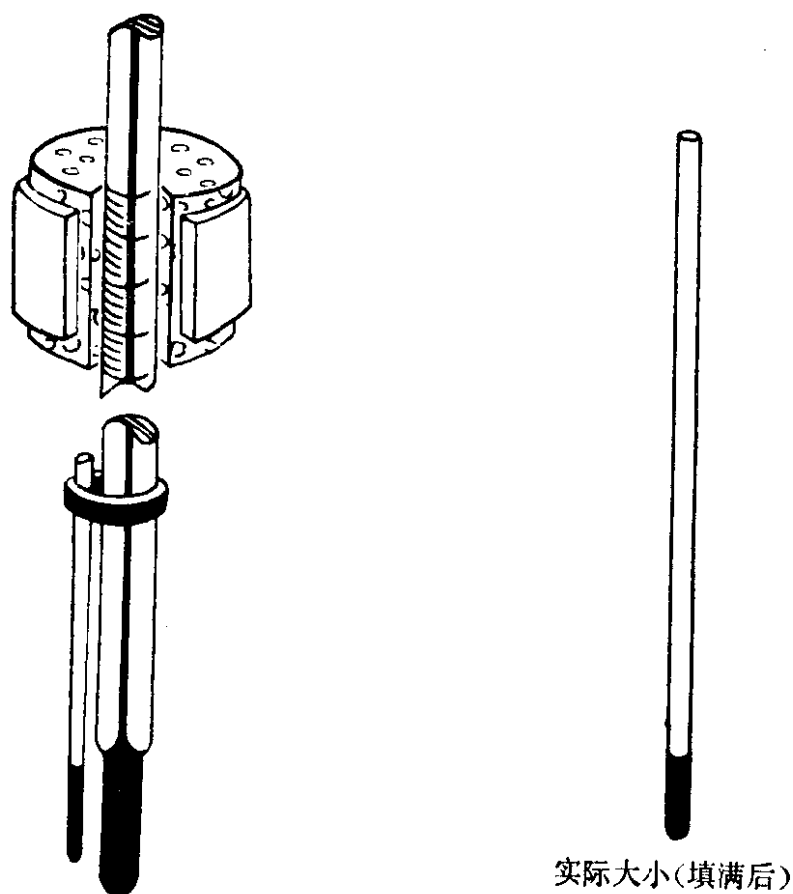


图 1.2 温度计的悬置和熔点管的详图

如果采用图1.1中其它类型的熔点测定器（或一些类似的装置），指导教师将予以指导。

## 5. 熔点管

熔点管可从市场上买到由教师发给。如果没有，可用下面的方法制得。将大直径的软质玻璃管放入火焰中转动加热，直到变软易于拉动时移出火焰，稍等片刻，然后缓慢地、平稳地拉，直至冷后不能再拉动时为止（毛细管直径要求1~2毫米）。待玻璃管粗的部分冷却后，将毛细管截成5英寸（约13厘米）长的毛细管。截毛细管最方便的方法是用碎瓷片的锐利的边沿或金刚砂晶体在毛细管上划痕，然后用手指或姆指再压划痕处。将每根毛细管的两端在火焰边上熔封，并存放在干燥试管中。用时将毛细管截成两半，就得到两根干燥无尘的熔点管（熔点管的实际大小见图1.2，教师要示范如何拉制和装填熔点管）。

## 6. 熔点测定

### 操作手续

取约0.1克的尿素，置于瓷板或表面玻璃上用括匙碾碎。将熔点管开口一端插进尿素粉末中数次，样品即装入管内。为了使样品装填在熔点管密封的一端，可使该端在桌面轻轻敲击，或用小锉在毛细管侧轻轻拉动，或取一根长1~1.5英寸直径8毫米的玻璃管直立在实验桌上，将熔点管的密封端朝下在玻璃管中自由下落。重复操作几次，直至熔点管底部密实地填满的粉末高约3.5毫米时为止。用橡皮箍将熔点管固定在温度计的水银球旁边（图1.2）。然后将温度计和熔点管置于油浴中。

缓缓地加热油浴，同时不断地搅拌。在比化合物的预期的熔点低15~20℃以下的范围内，油浴升温可适当地快一些。但无论如何，在测定实际的熔点范围时，油浴温度上升一定不能超过每分钟2~3℃。因此在所期待的熔点以下约15℃时，要减慢加热速度。尿素的熔点接近130℃。

在报告上记录尿素的熔点范围。然后用相同的操作测定并记



录反式-桂皮酸的熔点。这个化合物的熔点也接近于 $130^{\circ}\text{C}$ 。

为说明杂质对纯物质熔点的影响，测定尿素和桂皮酸按重量为50-50的混合物（每种化合物各用约50毫克）的熔点范围。如果时间允许，再做75-25和25-75两种混合物（也可由教师指定班上不同的学生做不同比例样品的测定，每个学生可利用共同测定的结果）。在报告上，用熔点范围的平均值为数据在报告纸上作图。

## 7. 未知物的鉴定

当测定未知物熔点时，为了节省时间，先以 $15\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度迅速加热，得到一个近似的熔点。然后让油浴冷至近似的熔点以下 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ 左右，再用 $1\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度缓慢加热，精确地测定该物质的第二个样品的熔点。

### 操作手续

从教师那里领取一未知样品（列在表1.1中的一种物质）。如上所述，将未知样品装入两支熔点管中，用一管测定近似熔点，用第二管更准确地测定熔点。使用表1.1中的数据来鉴别未知样品；然后用混合熔点的方法确证其同一性。将约50毫克的未知物与等量的猜测物相混合，并测定其熔点。若有必要，重复这一操作以确定未知物与已知物的同一性。将结果和结论记录在报告上。

表 1.1 一些有机化合物的熔点

化合物	熔点(m.p., $^{\circ}\text{C}$ )	化合物	熔点(m.p., $^{\circ}\text{C}$ )
乙酰苯胺	113~114	反式-桂皮酸	132~133
(±)-苦杏仁酸	117~118	尿素	132~133
苯甲酸	121~122	胆固醇	148~150
2-萘酚	121~122	水杨酸	156~158
安息香	132~133	苯甲酰苯胺	160~161