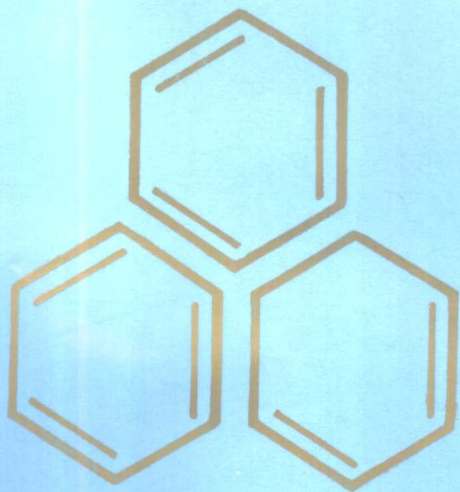


有机化学实验

方珍发 编

YOU JI HUA XUE SHI YAN



南京大学出版社

有 机 化 学 实 验

方 珍 发 编

责任编辑 丁 益

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏扬中印刷厂印刷

江苏省新华书店发行

*

开本:850×1168 1/32 印张:9.25 字数:236千

1992年5月第1版 1999年2月第2次印刷

印数:2001—5000

ISBN 7-305-01353-6/O·72

定价:12.00元

内 容 简 介

这是一本很有特色的有机化学实验教科书。该书从理论阐述到实践应用都相当全面，且简明易学。全书共分五章，即：有机化学实验的基础知识和辅助技术；有机化合物的分离、提纯和物理性质的测定（Ⅰ）和（Ⅱ）；有机合成实验；有机化合物的鉴定。书中通过典型的实验，将基础有机化学的基本理论、基本知识、基本技能和波谱技术融为一体，并吸收了近代前沿科学光化学和酶化学的实验内容。

本书可作为综合性大学中的医药、生物、环境科学、生物化学等专业的有机化学实验教材，也可供其他大专院校有关专业参考选用，对所有从事有机实验室工作的人员也有一定的参考价值。

前 言

本书是根据编者多年的教学实践经验并结合我校医学、生物、环境科学、生物化学等专业的特点进行编写，可作为综合性大学这些专业的有机化学实验教科书。

全书共分五章：第一章为有机化学实验的基础知识和辅助技术；第二章和第三章为有机化合物的分离、提纯和物理性质的测定；第四章为有机合成实验；第五章为有机化合物的鉴定；最后为附录。书中有足够的实验内容供教师选用。

该书在编写过程中汲取了我校和兄弟院校有机实验教材的内容和编写经验，编写时既注意到系统性、完整性和科学性，又考虑到各章的独立性和相互联系，在内容取舍上尽量避免不必要的重复。在编写过程中得到了南京大学出版社、教务处和有机化学教研室的大力支持和帮助；杨士英、陆婉芳、刘广鉴、张文昭、周以泉等老师审阅了原稿，并提出了许多宝贵的建议，在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，难免还有错漏之处，请读者批评指正。

编者 1990年10月

于南京大学化学楼

目 录

第一章 有机化学实验的基础知识和辅助技术	(1)
1-1 实验须知	(1)
一、实验室守则	(1)
二、安全指南	(2)
三、实验报告的写法	(5)
1-2 常用仪器设备和使用方法	(8)
一、玻璃仪器	(8)
二、金属用具及仪器设备	(14)
1-3 玻璃仪器的清洗和干燥	(16)
一、清洗	(16)
二、干燥	(17)
1-4 常用实验装置及其装配规则	(18)
一、实验装置	(18)
二、装配规则	(23)
1-5 塞子的配置和玻璃工操作	(24)
一、塞子的配置和钻孔	(24)
二、玻璃工操作	(26)
实验 1 简单玻璃工操作	(31)
1-6 加热和冷却	(32)
一、加热	(32)
二、冷却	(35)
1-7 手册的查阅	(35)

第二章 有机化合物的分离、提纯和物理性质

的测定 (I)	(39)
2-1 干燥	(39)
一、基本原理	(39)
二、方法与实验操作	(40)
2-2 熔点的测定及温度计的校正	(48)
一、基本原理	(48)
二、测定方法与实验操作	(50)
三、水银温度计的校正	(54)
实验 2 熔点的测定及温度计的校正	(55)
2-3 重结晶	(56)
一、基本原理	(56)
二、实验操作	(57)
实验 3 苯甲酸和萘的提纯	(65)
2-4 常压蒸馏及沸点的测定	(68)
一、常压蒸馏	(68)
二、沸点测定的方法	(77)
实验 4 乙醇的蒸馏	(77)
2-5 萃取	(79)
一、基本原理	(79)
二、方法和实验操作	(81)
实验 5 混合物的萃取分离	(85)
2-6 分馏	(87)
一、基本原理	(87)
二、实验操作	(89)
实验 6 环己烯的合成	(92)
2-7 密度和折射率	(93)
一、密度的测定	(93)
二、折射率的测定	(95)

实验 7 1-溴丁烷的制备	(98)
---------------------	--------

第三章 有机化合物的分离、提纯和物理性质

的测定 (I)	(102)
3-1 水蒸气蒸馏	(102)
一、基本原理	(102)
二、实验操作	(105)
实验 8 2-硝基-1,3-苯二酚的合成	(108)
3-2 减压蒸馏	(110)
一、基本原理	(110)
二、实验操作	(111)
实验 9 冬青油的合成	(118)
3-3 升华	(120)
一、基本原理	(120)
二、实验操作	(121)
* 背景资料 (茶叶和咖啡因)	(123)
实验 10 从茶叶中分离咖啡因	(124)
3-4 比旋光度的测定	(125)
一、基本原理	(125)
二、实验操作	(126)
实验 11 ($\pm$)- α -苯乙胺的化学拆分和比旋光度 的测定	(128)
3-5 色谱法	(130)
一、柱色谱法	(131)
实验 12 菠菜叶色素的柱层分离	(136)
二、薄层色谱法	(137)
实验 13 APC 药片的薄层分析	(145)
三、纸色谱法	(146)
实验 14 氨基酸的纸上层析	(148)
四、气相色谱法	(150)

3-6 波谱.....	(159)
一、紫外-可见吸收光谱.....	(160)
二、红外吸收光谱.....	(164)
实验 15 红色素的柱层分离与光谱鉴定.....	(174)
三、核磁共振谱.....	(176)
实验16 1- 苄基环戊醇的制备与脱水产物的鉴定.....	(184)
 第四章 有机合成实验.....	(189)
4-1 烯烃的制备.....	(189)
4-2 卤代烃的制备.....	(189)
4-3 醇的制备.....	(189)
4-4 醚的制备.....	(190)
实验 17 β -萘乙醚(定香剂).....	(190)
4-5 酮的制备.....	(192)
实验 18 苯乙酮.....	(192)
实验 19 4-苄基-3-丁烯-2-酮(电镀添加剂).....	(194)
4-6 羧酸的制备.....	(195)
实验 20 己二酸.....	(196)
4-7 羧酸衍生物的制备.....	(197)
* 背景资料(阿司匹林).....	(197)
实验 21 阿司匹林.....	(198)
* 背景资料(驱虫剂).....	(199)
实验 22 N,N-二乙基间甲苯甲酰胺.....	(200)
4-8 芳香胺的制备.....	(202)
实验 23 苯胺.....	(202)
4-9 重氮盐的制备及其反应.....	(204)
* 背景资料(合成染料).....	(204)
实验 24 甲基橙.....	(206)
4-10 乙酰乙酸乙酯的制备及其在合成上的应用.....	(208)

实验 25 乙酰乙酸乙酯	(209)
实验 26 2-庚酮 (信息素)	(211)
4-11 冠醚的制备	(213)
实验 27 丙酮-呋喃冠醚	(214)
4-12 相转移催化及其应用	(216)
实验 28 7,7-二氯二环 [4.1.0] 庚烷	(217)
4-13 辅酶催化	(218)
实验 29 安息香	(220)
4-14 光化学还原和重排反应	(221)
实验 30 苯频哪醇和苯频哪酮	(223)

第五章 有机化合物的鉴定

5-1 鉴定程序	(226)
一、初步检验	(226)
实验 31-1 灼烧试验	(226)
二、物理常数的测定	(226)
三、元素定性分析	(227)
实验 31-2 钠熔法与元素鉴定	(228)
四、分组试验	(230)
实验 31-3 溶解度分组试验	(232)
五、波谱分析	(233)
六、官能团分类试验	(233)
七、查阅文献	(234)
八、衍生物制备	(236)
5-2 有机化合物的性质试验	(237)
一、烷烃的性质	(237)
实验 31-4 烷烃	(238)
二、不饱和烃的性质	(238)
实验 31-5 烯烃和炔烃	(239)
三、芳烃的性质	(240)

实验 31-6 芳烃	(241)
四、卤代烃的性质	(242)
实验 31-7 卤代烃	(243)
五、醇的性质	(244)
实验 31-8 醇	(245)
六、酚的性质	(247)
实验 31-9 酚	(247)
七、醚的性质	(249)
实验 31-10 醚	(249)
八、醛和酮的性质	(250)
实验 31-11 醛和酮	(250)
九、羧酸的性质	(252)
实验 31-12 羧酸	(252)
十、酯的性质	(254)
实验 31-13 酯	(254)
十一、酰胺的性质	(256)
实验 31-14 酰胺	(256)
十二、胺的性质	(257)
实验 31-15 胺	(257)
十三、碳水化合物的性质	(259)
实验 31-16 碳水化合物	(259)
十四、氨基酸和蛋白质的性质	(260)
实验 31-17 氨基酸和蛋白质	(261)
实验 31-18 未知物的鉴定	(261)
5-3 混合物的分离	(262)
附录	(265)
一、元素的相对原子质量及水的蒸气压	(265)
二、化学试剂的规格和等级	(267)

三、市售酸、碱的 浓 度.....	(268)
四、有机溶剂的纯化和试剂的 配 制	(268)
五、有机物的毒性常识	(277)
参考书目.....	(280)

第一章 有机化学实验的基础 知识和辅助技术

1-1 实验须知

一、实验室守则

有机化学是一门实验性很强的学科，学习有机化学的同时必须做好实验。通过实验获得的第一手材料，可使学生认识到课堂中所述及的化合物及反应并不是一些抽象的化学符号，在课堂中学得的理论概念是可以经受实验检验的。实验课的主要目的是训练学生的实验技能和实验方法，学会如何正确处理化学药品和熟练使用各种仪器，同时还可以培养学生具备严格认真的科学态度与良好的实验习惯。为此，应严格遵守下列实验室规则：

（1）实验前必须认真预习有关实验内容，通过预习，明确实验目的、要求和基本原理，了解实验步骤、方法及注意事项，写好预习报告，安排好实验计划。

（2）必须遵守实验室纪律和各项规章制度。按时进入实验室，实验中要保持安静，不擅离实验岗位。要节约水、电、煤气。对公用仪器、药品和工具要加以爱护，应在指定地点使用并保持整洁。

（3）必须严格按照操作规程进行实验，听从教师和工作人员的指导。要胆大心细，注意安全，发生意外事故应立即报请教师处理。

（4）实验中要仔细观察，养成一边进行实验，一边实事求是地做好实验记录的习惯。实验结束后记录本须经教师审阅后方

可离开实验室。

(5) 保持实验室整洁。实验时做到桌面、地面、水槽和仪器清洁。实验后应将实验台整理干净。同学要轮流做值日生, 值日生职责为整理公用仪器、药品, 打扫实验室, 倒清废物桶, 切断水、电、煤气源, 关好门窗, 最后离开实验室。

二、安全指南

有机化学实验室是个潜在危险的工作场所。在实验中经常使用易燃、易爆、有毒和腐蚀性的药品以及易碎的玻璃仪器。所有这些如使用不当, 都有可能发生着火、爆炸、割伤、烧伤或中毒等事故。此外, 电器老化、煤气泄漏等处理不当也会发生事故。但是如有适当的防护措施, 严格遵守操作规程, 懂得该做什么, 不该做什么, 那么这些事故就可以不发生或少发生, 即使发生事故, 也能够及时得到妥善处理。因此除了在有关章节讨论该实验的注意事项外, 这里集中介绍实验室的安全知识, 以引起大家高度重视, 防患于未然。

1. 实验时安全注意事项

(1) 实验开始前应按要求认真预习, 仔细检查仪器是否完整无损, 装置是否可靠稳妥, 所取试剂是否正确无误。

(2) 实验进行时应经常注意仪器有无漏气、碎裂, 反应进行是否正常。凡可能发生危险的实验, 应采取必要的防护措施, 特别要注意眼睛安全。

(3) 要小心用火。操作和处理易燃溶剂时, 应远离火源, 保持室内通风。严禁在室内吸烟、饮食及进行未经许可的实验。实验结束时要将手洗干净。

(4) 充分熟悉消防器材如石棉布、沙箱、灭火器以及急救箱的放置地点和使用方法, 并多加爱护。

2. 事故的预防和处理

(1) 着火

着火是有机实验室内特有的危险。要尽量避免使用明火。此外，应切记下列事项：①不能用烧杯等敞口容器装盛或加热易燃液体，如乙醚、苯、乙醇、丙酮等。加热时要根据实验要求及易燃物的特点，选择仪器装置和热源，尽可能采用水浴、油浴或电加热装置。而蒸馏乙醚或二硫化碳时应采用预先加热的水浴加热，并远离火源。②用过的溶剂要设法回收，不能倒入废物桶内，切勿将燃着的火柴梗丢进桶内。③金属钠、钾遇水容易起火爆炸，不能露置空气中，应保存在石蜡油或煤油中。用过的残渣必须及时回收，或用乙醇销毁，或深埋于干燥的泥土地下。

如发生着火，切勿惊慌失措。水一般不能用来扑灭有机物着火，因为有机物往往比水轻，泼水后不但不熄，反而漂浮在水面上燃烧。少量溶剂着火，可用湿布或石棉布盖灭。如火势较大，首先要切断电源，关闭煤气开关，移开未着火的易燃物，然后根据易燃物的性质设法扑灭。油脂、电器及贵重仪器等着火时，要用二氧化碳灭火器灭火，灭火后不留痕迹。使用时应打开上面开关，对准火根喷射，要注意手不能握住喇叭筒，以免冻伤。泡沫灭火器虽具有较好的灭火性能，但喷出大量碳酸氢钠和氢氧化铝，会给后处理带来困难。如遇金属钠着火，要用细沙或石棉布扑灭。衣服着火时，在室内乱跑只会促其燃烧，应就近卧倒打滚，闷熄火焰，或用石棉布把着火部位包起来，火即熄灭。

（2）爆炸

在实验时也可能发生爆炸事故，应引起高度重视。为杜绝事故，应注意下列几点：①使用易燃易爆物（如乙炔、氢气、苦味酸、过氧化物、重氮盐等）或遇水易爆炸的物质（如钠、钾等），应严格按操作规程进行。②浓硝酸、高氯酸和过氧化氢等氧化剂与有机物接触，极易引起爆炸，使用时应特别小心，切勿看错标签，加错药品。③有的放热反应过于猛烈并生成大量气体，因而可能引起爆炸，所以应根据不同情况，采取控制加料速度、冷冻或防护措施，如防护面罩、安全屏等。④常压蒸馏或加热回流

时，切勿在封闭系统内进行，并经常检查仪器各部分有无堵塞现象。减压蒸馏时，不得使用受压不均的仪器如锥形瓶等。必要时要戴上防护面罩。⑤如遇瓶塞不易开启时，必须注意瓶内贮物的性质，切不可贸然用火加热或乱敲瓶塞。⑥发现煤气管、阀门漏气时，应立即关闭开关，打开窗户，并通知有关人员进行修理。

（3）中毒

化学药品大多具有毒性，可引起急性或慢性中毒。产生中毒的主要原因是皮肤或呼吸道接触有毒药品所引起。为了防止中毒，除了保持室内通风，勤洗手外，还要注意下列几点：①称量任何化学药品都应使用骨匙等工具移取，不得用手直接接触，更不能触及伤口。若药品沾在皮肤上应及时用水冲洗干净。②处理有毒物质（如氰化物、汞化物、某些有机磷化物或生物碱等）和腐蚀性物质（如溴、卤化氢或硫酸二甲酯等）应在通风橱中进行，并戴上防护眼镜和橡皮手套。③对沾染过有毒物质的仪器、用具以及打破温度计而洒出的水银，要采取适当的方法及时处理。若出现中毒症状，应到空气新鲜的地方休息，严重者应及时送医院治疗。

（4）割伤

割伤是实验中最常见的事故之一。为了避免割伤应注意以下几点：①玻璃管（棒）切断时不能用力过猛，以防破碎。截断后断面锋利，应在火上熔光。打扫桌面上碎玻璃管（棒）及毛细管时，要仔细小心。②将玻璃管（棒）或温度计插入塞子中或橡皮管时，应检查塞孔大小是否合适，并涂点水或甘油润滑后，用布裹住逐渐旋转而入，同时握玻璃管的手应靠近塞子，否则易使玻璃管折断，会引起严重割伤。发生割伤事故要及时处理，取出伤口内的玻璃屑，用水洗净伤口，涂以碘酒或红汞药水，或用创可贴贴紧。

（5）灼伤

皮肤接触火焰或灼热物体（如铁圈、煤气灯管、玻璃管等）会

造成烧伤，引起疼痛起泡，可涂点玉树油或兰油烃，重伤者要请医生处理。

如遇化学药品灼伤，要根据不同情况采取不同的处理方法：因酸或碱灼伤时，应立即用大量水冲洗，酸灼伤再用 1 % 碳酸氢钠溶液冲洗，碱灼伤再用 1 % 硼酸溶液冲洗，最后用水冲洗片刻，涂以油膏；溴引起的灼伤特别严重，应立即用水冲洗后用乙醇或 2 % 硫代硫酸钠溶液洗至患处不再有黄色，再用甘油按摩，保护皮肤滋润；除金属钠外的任何药品溅入眼内，应立即用水冲洗 15 分钟，并尽快送医院治疗。

三、实验报告的写法

1. 实验预习

为了达到预期的实验结果，在实验前必须认真做好预习工作。每位学生都应准备一本练习本，写好预习报告。实验结束时能交出实验报告。例如，合成实验的预习报告应包括以下内容：

(1) 实验名称和目的要求。

(2) 主反应和重要副反应的方程式（配平）。

(3) 反应物、主要试剂和产物的物理常数，包括名称、相对分子质量、性状、折射率、密度、熔点、沸点和溶解度等，这些数据可通过查阅手册或辞典得到，并以表格形式列出。

(4) 主要试剂名称、用量及规格。

(5) 实验步骤和现象：根据实验内容中的文字改写成简明的实验步骤。步骤中的文字可用符号代替。例如，试剂写成分子式或结构式，加热用 Δ ，加料用 +，沉淀用 $\downarrow$ ，气体逸出用 $\uparrow$ 等。开始时可写得详细些，但不是照抄实验内容，以后逐步简化或定性叙述。仪器可画出装置简图。

实验步骤	实验现象

观察的实验现象应与实验步骤并列在一起，且在实验时认真填写。

(6) 粗产物纯化过程与原理，包括所有可能生成的产物、副产物、未反应的试剂以及溶剂等(参见5-3节)。

(7) 实验结果(以实验7, 1-溴丁烷的制备为例)：

①产率的计算：由于反应不完全，副产物的产生和操作上的失误等，使产品的实际产量要比理论产量低。理论产量也称为计算量(以克计)，是假定参与反应的原料定量地进行主反应所得到的产量。具体计算时要注意反应物的化学计量数并明确哪一种是限量试剂。产率通常是用实际产量和理论产量的百分比表示(也可以把质量换算为物质的量进行计算)

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

在1-溴丁烷制备中，因其它试剂过量，理论产量应按正丁醇计算。0.2mol 正丁醇能产生0.2mol或27.4g(137×0.2) 1-溴丁烷。设实际产量为15.5g，则

$$\text{产率} = \frac{15.5}{27.4} \times 100\% = 56.6\%$$

②实验结果：

产 量(g)		沸 点(℃)		产 率
理论	实际	文献	实测	
137×0.2 =27.4	(15.5)*	99—103	(99—102)*	$\left(\frac{15.5}{27.4} \times 100\%\right)^*$ =56.6%

(8) 讨论*：应包括自己的心得体会、对实验的改进意见、

注：标星号处应在实验时填写。