

有机化合物系统鉴定法

— 实验室手册 —

丁新腾 等译

THE
SYSTEMATIC
IDENTIFICATION
OF ORGANIC COMPOUNDS

a laboratory manual

复旦大学出版社

有机化合物系统鉴定法

实验室手册

【美】 R. L. Shriner R. C. Fuson
D. Y. Curtin T. C. Morrill 著

丁 新 腾

周安寰 陈国斌 译
卢兴樑 范燕华

复旦大学出版社

内 容 提 要

本书的原著是一本久负盛名的有机分析经典教材。本书系根据1980年的第六版译出。本版中新增了波谱分析如红外、紫外、核磁共振谱和质谱等新技术。在分离技术上又增加了各种层析法。全书特别注重综合运用波谱技术、层析分离技术及化学方法来讨论未知物的分离、提纯和系统鉴定,可作为高等院校化学化工专业的教学参考书,也是广大从事有机分析的科技人员的重要参考书。

本书共分十章,目录为:(1)引言,(2)未知物的鉴定,(3)有机化合物的初步检验、纯度测定和物理性质,(4)分子式的测定,(5)利用溶解度、核磁共振谱及红外光谱将有机化合物分类,(6)官能团的检出和确认:完整的结构测定,(7)分离,(8)特殊的鉴定技术,(9)结构问题——解决方法和练习,(10)有机化学文献。此外还包含“衍生物表”、“有机化合物的毒性”等颇有价值的各种附表。

有机化合物系统鉴定法 (实验室手册)

复旦大学出版社出版

新华书店上海发行所发行

复旦大学印刷厂印刷

字数 776 千 开本 787×1092 1/16 印张 30.5

1987 年 4 月第一版 1987 年 4 月第一次印刷

印数: 1—7,000

书号: 13253·033

定价: 5.35 元

译者序

R. L. Shriner 等所著的“有机化合物系统鉴定法”一书原先旨在作为有机分析课程的教科书,自 1935 年首版以来甚受重视,四十余年中,作者根据教学中使用的经验,结合有机分析方面的新进展,不断更新内容,几度进行修订,至 1980 年已修订成第六版问世。第六版在内容方面除保留必须的经典方法外,又增添了许多波谱学和分离技术方面的内容,新老兼纳,相得益彰。既有理论方面的阐述,又有实验方面的具体操作法,而且对经典方法有所改进,运用新的反应以提高检验的灵敏度和正确性,此外还有仪器使用指导、习题和附表等。因此,本书不仅可以作为大学有机分析课程之参考教材,也可供从事有机化学研究的广大科技人员作为常备的参考手册。鉴此,我们根据第六版加以译出。

有机分析中,经典的分析操作、波谱分析以及分离技术的运用都是相辅相成的几个重要因素,不能偏废。那种认为波谱分析似乎可以代替整个有机分析的概念显然是片面而不切实际的。通观全书,作者确实对这个问题考虑得相当周到,花过一番苦心。从物理性质的测定,元素分析,官能团分析,衍生物分析,衍生物制备直至紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱、质谱乃至色谱技术的运用等依次均有讲述,互相穿插使用。在习题部分中,尤将经典分析和波谱分析有机地相互结合,融会贯通,使读者得以在逻辑思维方面得到有益的训练,提高解决问题的能力,故可作为高年级学生步入科研殿堂的开端。

参加本书翻译工作的有丁新腾(翻译序言、第一、二、三、十章及附录)、陈国斌(翻译第四、五章)、周安寰(翻译第六、九章)、卢兴樑(翻译第七章)和范燕华(翻译第八章)等同志。最后由丁新腾审校全书。

我们希望中译本能对读者有所裨益。限于水平,译文中的不当之处在所难免,诚恳地希望读者批评指正。

丁新腾
1984 年 12 月
于复旦大学

序 言

自本书初版发行以来的四十三年中,有机化合物的分离、提纯、鉴定和完全证实等各方面的新技术均已激增。而我们的原始目标,即讲授基础有机化学,却依然维持不变。我们也认识到,我们有责任通过使用现代技术来讲授有机化学,而这些技术在一定程度上与职业化学家拟用以完善其学术训练的技术是一样的。最后,我们认为有责任让化学家注意到已发表的为数浩瀚的资料,这些资料既可用作本书的补充,也可作为一般参考文献。

本书的主题仍是讨论用于鉴定“未知”有机化合物的各种技术的发展。因此,我们要向学生提供用于鉴定那些在有机化学文献中业已报道过的化合物的系统性指导,同样,这些操作往往可以用于鉴定迄今还未制备过或尚未报道过的化合物的结构。

我们将本书设计成既可供有机定性分析课程使用的教科书,又可作为进身研究工作的台阶。这意味着使用本书的学生中有许多将是高年级生或研究生,因此我们必须对一些比较尖端的、可用于鉴定未知物的技术加以讨论。有关鉴定未知物方面的教学经验的精华仍然写入教材中,同时我们已用对有机化学家合用的种种技术的更详尽的讨论来充实它。这些技术即使可能不会在大学生实验室中被用到,但还是应予讨论的。重要的一点是要让学生了解,在研究生的实验室中和在工业研究室中,未知物是怎样被鉴定的。我们可以做到让学生了解这一点而又不致相反地妨害学生学习基础有机化学的广度。例如,可能需要告诉学生,质谱法虽然是一种强有力的手段,但在所有大学生实验室里供惯常操作之用则是不切实际的。另一件引起我们注意的事是,定性分析已趋向于下放到二年级有机化学中去了。我们相信本书的水平对于二年级课程也将是很有用的。

供从第三章进展到第六章用的一般性指导都概括在第二章中。特别有用的是第2.6节中的报告格式。学生在获得了关于未知物类型的某些知识后(例如,通过溶解度分类、元素组成以及第三和第五章中所述的红外和核磁共振谱所获得的知识),他们便能从详细的红外和核磁共振分析和从起支持作用的化学试验的结果(第六章)来决定未知物的结构了。

化学分类试验(“湿法”试验)、详细的光谱分析(红外和核磁共振)以及衍生物制备都被汇集成一个大章(第六章)。这一章系根据官能团进行编排并叙述了每类主要有机化合物(醇、酮,等等)的红外、核磁共振、化学(“湿法”)试验和制备衍生物的实验操作。

因此,综合一下到此为止的内容安排,一个学生在做完第三章至第五章的实验操作后很可能已为“未知”化合物定出了许多可能的候选结构。随后,第六章中所包含的实验操作和讨论定能使学生有能力去决定候选结构中何者是正确的结构,并用确凿无疑的证据加以证实。

第七章叙述了对分离有机化合物有用的实验操作。像前一版中所述的利用例如酸和碱所进行的标准的溶剂萃取法已用对层析法(液相层析、薄层层析、气相层析等)实验操作的叙述加以补充。在指导教师认为适宜的时候,可把学生引导到本章的各节中去。第八章概述了特殊实验操作(诸如碳磁共振谱、旋光色散谱),遇到特殊的未知物时或当特别优秀的学生发现了特殊的疑点时,可能需要使用这些技术。

第九章包括了前一版中所包括的所有“汽车司机的行车图”式的习题;在某些习题中加进

了光谱数据。第十章中讨论了对有机化学有用的文献，它们不但对未知物的鉴定有用而且对一般的研究题目也有用。

前几版中深受读者喜爱的熔点和沸点表以及各种索引仍予保留。这些表格已为各种附录所大大扩充，这些附录中列有其他表格，其中包括有机实验室中有用的种种实用数据（层析用溶剂等）。

我们保存了前几版中所述的初步鉴定的大多数操作法（熔点、沸点、溶解度分类，等等），并且用有关的现代分类技术（薄层层析法检验纯度等）加以补充。我们阐述了怎样可把质谱法和其它现代技术用于定性和定量分析，借此也就使元素定性分析法（利用钠熔法）得到了补充。我们推荐，宁可用诸如我们在质谱法或蒸气相渗透压测定法中所述的操作来测定分子量，勿用前几版中的冰点降低法（Rast 法）；用 Rast 法往往总是得到极差的结果。应广大读者的要求，我们恢复使用字母（ S_1 , S_2 , A_1 , 等等）来表示溶解度分类类目，正如第四版中用过的一样；而且我们还用涉及有机溶剂的溶解度特性对它们作了补充。后者对光谱分析、层析分析和重结晶操作肯定是有用的。

红外（ir）和核磁共振（nmr）分析法已被并入基础性的鉴定方案中。第五章向读者说明了如何拍摄红外和核磁共振谱；而第六章则告诉读者怎样把这些谱与结构和化学试验进行联系。我们把重点集中于红外和核磁共振谱的测定和将得自光谱的信息与结构进行联系。要引导学生看有机基础教科书和仪器分析教科书，此中载有红外和核磁共振光谱学的原理。

实验室安全是所有化学家极其关心的问题。第一章既是对本书的极为简要的介绍，也包含了有关急救操作和实验室中遇到的试剂毒性的广泛讨论和文献资料。我们已在全书的许多地方指出了有毒化合物和因其它原因而变得危险的化合物的性质。此中包括有刺激性的、能致癌的以及易爆炸的化合物。

近年来对于苯的毒性议论甚多。实际上，使用本教材的许多实验室可以禁止用苯。有人曾建议用甲苯作为苯的代用品。必须指出，甲苯的溶剂性质上的轻微差异可能使某些在苯中进行得很好的实验操作会在甲苯中进行得很差（例如变得缓慢）或毫无作用。再者，甲苯的毒性也应予以关注。总之，操作这些芳烃或任何实验试剂时都必须学会小心谨慎。要尽量利用通风柜，严格避免药品触及皮肤。

考虑到安全和危险药品的复杂情况，我们罗列了由 OSHA（美国职业安全和公害管理局）所规定的最大许可接触时间。我们认为，每个机构均应了解这方面的细节，以便将其控制在现行限度之内。

（以下为作者内部分工及致谢部分，从略）

最后，希望我们所写成的是一部对有机定性分析有用的书，也是一本对所有化学家有用的案头参考书。我们欢迎读者的评论和建议。这本书的发展是由过去不断地、广泛地总结而促成的，因此，我们只有继续了解使用本书的人们的意见，才能使任何未来的增订本取得成功。

077

目 录

第一章 引 言	1
1.1 有机化合物的系统鉴定法:化学文献中先前有过叙述的化合物.....	1
1.2 学习有机化合物的鉴定法与有机研究工作的关系	1
1.3 对学生和指导教师的建议	2
1.4 实验室安全和急救	4
1.5 普通醚类的爆炸危险	7
第二章 未知物的鉴定	9
2.1 引言	9
2.2 预检	9
2.3 物理常数	9
2.4 分子量的测定	10
2.5 分子式的测定	10
2.6 溶解度试验	11
2.7 红外和核磁共振分析	11
2.8 分类试验	11
2.9 衍生物的制备	13
2.10 混合物	14
2.11 未知物的报告	15
第三章 有机化合物的初步检验、纯度测定和物理性质	23
3.1 初步检验	23
3.1.1 物理状态.....	23
3.1.2 颜色.....	23
3.1.3 气味.....	23
3.1.4 灼烧试验.....	24
3.1.5 总结和应用.....	24
3.2 薄层层析法	24
3.3 物理性质的测定	27
3.3.1 熔点.....	27
3.3.2 沸点.....	32
3.3.3 比重.....	37
3.3.4 液体的折射率.....	42
3.4 气相层析法	44
3.5 分子量的测定	46

3.5.1 蒸气相渗透压测定法	48
3.5.2 质谱	50
第四章 分子式的测定	55
4.1 元素定性分析	55
4.1.1 有机化合物的钠熔	55
4.1.2 金属和其它无机元素的检验	58
4.2 元素定量分析	59
4.2.1 燃烧和与之有关的分析法	59
4.2.2 质谱法测定分子式	61
第五章 利用溶解度、核磁共振及红外光谱将有机化合物分类	65
5.1 溶解度	65
5.1.1 在水、酸和碱的水溶液中及在醚中的溶解度	65
5.1.2 在有机溶剂中的溶解度	78
5.2 有机化合物的红外 (ir) 分析	81
5.2 有机化合物的核磁共振 (nmr) 分析	91
5.4 小结	95
第六章 官能团的检出和确认：完整的结构测定	98
6.1 醇类	104
6.1.1 多羟基醇类	115
6.2 醛类 (RCHO) 和酮类 (RCOR)	117
6.2.1 多官能团羰基化合物	133
6.2.2 缩醛和缩酮	133
6.3 烷烃	136
6.4 烯烃	138
6.5 炔烃	147
6.6 脂肪族卤代物	147
6.7 胺类	161
6.8 氨基酸	176
6.9 芳香烃	182
6.10 芳基卤	191
6.11 碳水化合物和糖类	194
6.12 羧酸	197
6.12.1 酸酐	202
6.12.2 酰卤	205
6.12.3 酰胺	206
6.12.4 羧酸盐	212
6.13 酯	215
6.14 醚	224
6.15 环氧化合物	231
6.16 其它化合物	232

6.17 含氮化合物(硝基化合物,腈).....	238
6.17.1 硝基化合物	238
6.17.2 腈	243
6.18 有机硫化合物	249
6.18.1 硫醇	249
6.18.2 硫醚	253
6.18.3 二硫化物	254
6.18.4 亚砷	255
6.18.5 砷	255
6.18.6 亚磺酸	256
6.18.7 磺酸	259
6.18.8 磺酰氯	259
6.18.9 磺酰胺	261
6.18.10 磺酸酯	262
6.18.11 硫酸酯	262
6.19 酚	262
第七章 分 离	271
7.1 引言	271
7.1.1 混合物的预试验.....	271
7.2 蒸馏及升华	273
7.2.1 蒸馏.....	273
7.2.2 升华.....	277
7.2.3 水蒸汽蒸馏.....	277
7.3 重结晶	278
7.4 层析法	281
7.4.1 引言及一般性评述.....	281
7.4.2 液相层析法.....	282
7.4.3 干柱层析法.....	285
7.4.4 高效液相层析法.....	291
7.4.5 气相层析法.....	299
7.5 光学拆分	309
第八章 特殊的鉴定技术	312
8.1 旋光度	312
8.1.1 溶液的配制.....	312
8.1.2 旋光管的充灌.....	312
8.1.3 旋光仪的使用.....	312
8.1.4 结果的表示法.....	314
8.2 紫外光谱法	315
8.2.1 根据最大吸收位置鉴定官能团.....	317
8.2.2 模型化合物的利用.....	317
8.2.3 加和性原理.....	319

8.2.4	分子几何学对紫外吸收光谱的影响	320
8.2.5	结构和紫外光谱的更精确的关系	321
8.2.6	单官能团化合物的吸收	323
8.3	旋光色散谱	326
8.3.1	八分图规则	326
8.4	碳- ^{13}C 核磁共振谱	328
8.4.1	化学位移	329
8.4.2	信号多重性	339
8.4.3	信号强度	341
8.5	镧系位移试剂	342
第九章	化学结构习题——解法和练习	347
第十章	有机化学文献	379
10.1	引言及组织	379
10.2	有机化学	380
10.2.1	Beilstein	380
10.2.2	实验室手册——简介	380
10.2.3	实验室手册——高级	380
10.2.4	反应机理	380
10.2.5	分子轨道理论	381
10.2.6	轨道对称性规则	282
10.2.7	物理有机化学	382
10.2.8	有机定性分析	383
10.2.9	反应(及试剂)	383
10.2.10	波谱学	383
10.2.11	立体化学	385
10.2.12	合成	385
10.3	分析化学	386
10.4	生物化学	386
10.5	普通化学	387
10.6	无机化学	388
10.7	物理化学	388
10.8	化学文献	389
附录一	供有机实验室用的便览表	390
	普通酸、碱的组成和性质	390
	普通缓冲溶液的组成	390
	用于层析法的洗脱溶剂	391
	减压蒸馏用的压力-温度列线图	392
	气相层析法所用的柱载体	392
	供冷浴用的冰-盐混合物	393
	供热浴用的液体介质	394

萃取水溶液用的溶剂·····	394
用于有机溶剂的中等强度的干燥剂·····	395
用于有机液体的较强的去水剂·····	395
水的检验——少量水的定量测定法·····	396
附录二 实验室用的仪器和化学品·····	397
仪器·····	397
个人使用的实验仪器·····	397
建议由个人掌管的仪器·····	397
建议配备的一套辅助性仪器·····	397
通用实验仪器·····	397
特殊的实验仪器·····	398
从指导教师或贮藏室临时借用的物体·····	398
实验室搁架上的常备药品·····	398
有机化合物·····	398
无机化合物·····	401
其它化合物、试剂和溶液·····	401
保存于通风柜下的化学品·····	403
特殊化学品·····	403
未知物·····	403
附录三 衍生物表·····	404
缩醛(液体)·····	404
酰卤和酐(液体)·····	405
(固体)·····	406
羧酸(液体)·····	407
(固体)·····	408
醇(液体)·····	413
(固体)·····	415
醛(液体)·····	416
(固体)·····	417
酰胺(液体)·····	418
(固体)·····	418
胺(伯胺, 液体)·····	421
(伯胺, 固体)·····	422
(仲胺, 液体)·····	425
(仲胺, 固体)·····	426
(叔胺, 液体)·····	427
(叔胺, 固体)·····	428
氨基酸·····	429
糖及糖苷·····	431
酯(液体)·····	432

(固体).....	434
无机酸酯.....	435
脂肪族醚(液体).....	436
芳香族醚(液体).....	437
(固体).....	438
卤代烯烃.....	439
烷基卤、环烷基卤和芳烷基卤.....	440
芳基卤(液体).....	441
(固体).....	442
卤代烃——烃的多卤代衍生物(液体).....	443
(固体).....	445
烃——芳香族(液体).....	445
芳香族(固体).....	446
烃——烷烃和环烷烃.....	447
烃——不饱和的.....	448
酮(液体).....	449
(固体).....	451
硫醇.....	452
腈(液体).....	453
(固体).....	454
硝基化合物(液体).....	454
(固体).....	455
亚硝基化合物、氧化偶氮化合物、偶氮化合物及胂撑化合物.....	457
酚(液体).....	458
(固体).....	459
磺酰胺(固体).....	461
磺酰氯(液体).....	463
(固体).....	463
附录四 有机化合物的毒性	467
表 1. 在普通化合物中的许可暴露值.....	468
表 2. 在有机化合物中的最高暴露限值.....	473
表 3. 短暂暴露于特殊有机毒品中的许可暴露值、最高暴露限值和最长时间.....	473
表 4. 有毒化合物的化学类别.....	474

第一章 引言

1.1 有机化合物的系统鉴定法:

化学文献中先前有过叙述的化合物

一百五十多年来,化学期刊一直在报道鉴定得自生物体(即植物和动物)、化石(煤、石油、天然气、泥炭、褐煤)以及由实验室合成的碳化合物的文章。至七十年代中期,已被鉴定的化合物估计超过五百万种以上。每年增添几千个新化合物。

当化学家要知道他手中的化合物究竟是个什么化合物时,他无论如何无法通晓可用来与该“未知物”的性质进行对比的所有已报道过的数据。为此,一种系统鉴定法便是必不可少的了。此法应首先尽量多地排除种种可能性;将可能结构的数目压缩到只有很少几种(例如三、四种)可能性;接着最后确定并证实一种结构。

很清楚,教有机定性分析课程的教师不可能得到五百万种化合物以供使用。化学药品厂商只能为化学实验室、科学院和工厂实验室提供为数有限的化合物供其使用。例如,Eastman 有机化学品公司的目录单中的化合物数为 4,000 种左右,Aldrich 化学公司为 9,000 种左右。许多其它化学公司仅只列出 100 至 1,000 种化合物。工业生产的有机化合物的数目为 6000 至 10,000 种。这样,列入比较普通和较易购得的化学品名单中的数目远远少于五百万种。

在本书中,我们把注意力集中在一张为数甚至更少的、可供作“未知物”用的化合物名单上。沸点-熔点一览表非常确切地表明了本书的重点构思。使用本书的教师可充分利用其它参考资料(例如 CRC 出版的成套参考著作^[1],Aldrich 公司的产品目录,等等)以便列出范围更广的可能的“未知物”的名单。

有机化学家会经常面临下列两种极端情况之一:

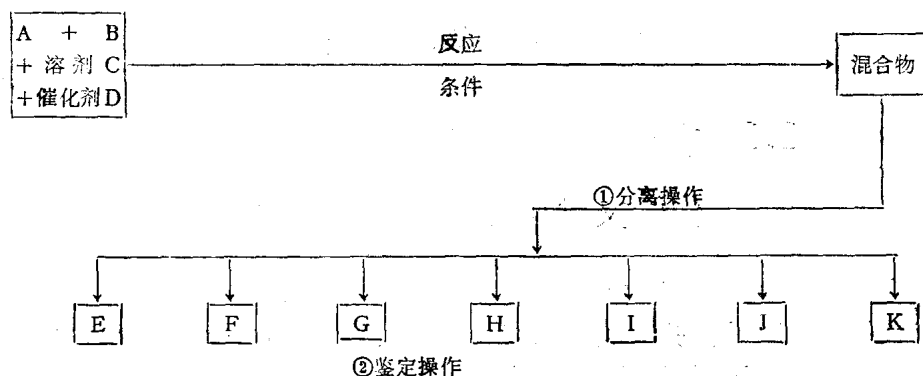
1. 测定一个不知其先前历史的化合物的“身份”。研究天然产物的化学家往往会遇到此种情况,他们必须用植物或动物中分离出来极少量样品进行研究。法医化学家的情况也类似,他们必须分析与诉讼案件和犯罪活动有关的极少量样品。

2. 工厂化验师或院校实验室化学师须加分析的样品。这种样品中含预料的主要产物和次要副产物,所有这些都从给定的一组试剂和生产条件来加以推测。因此,人们完全有可能对有着如此详尽历史的样品预先拟定出一套怎样分析它们的计划。

1.2 学习有机化合物的鉴定法与有机研究工作的关系

鉴定有机化合物的技术和理论乃是有机研究工作的重要入门。这门学问把有关几千种碳化合物的物理性质、结构和反应等方面积累起来的知识交织成一套系统性的、合乎逻辑的鉴定方案。尽管它的最初目的是为了鉴定先前已知的化合物,但这一作战方案构成了阐明新制得的有机化合物的结构的第一阶段。

举例来说,如将两个已知化合物A和B溶于溶剂C中,加入催化剂D,然后使整个混合物在一定温度和压力下进行反应,结果得到新产物的混合物和未反应的原料。



立即产生了两个问题:

1. 应选用怎样的实验操作将混合物分离成它的组分?
2. 个别成分(E至K)怎样得到肯定的鉴定?哪些是未起反应的反应物?哪些化合物已由别的化学家先前叙述过?最后,哪些是新的产物?

这两个问题是紧密联系着的。有机混合物的分离既要用化学操作也要用物理操作,视组份的结构而定。

本课程首先注重于各别化合物的系统鉴定。鉴定时所用的独特步骤述于第二章中。随后要在第七章中叙述利用这些原理来设计用于分离混合物的有效操作步骤。实验室中实际使用的方法以及鉴定中各步原理的讨论则述于第三至第六章中。

1.3 对学生和指导教师的建议

计划 在教学上,由于有以半年为一期的,以季为期的,以四个月为期的,以及暑期班等形式的学期制,故无法定出一个对所有各种学校都适用的确切授课时间表。然而,对15周的半年度的学期来说,每周两次3小时的实验时间再加上每周一次“实验讲解”是颇为适宜的。各别学校可酌情对此课程作修改。

讲课题材 我们把实验和实验操作(第六章)以及红外和核磁共振谱的使用说明(第五、六章)都写成适宜于能随着学生作业的进展而加以学习的内容。第一次应讲授本课程的总面貌,正如第二章中所概括的。本教科书中所列的具体“处方”(如第六章)显然不必都讲。学生的每个未知物都是一个单独的研究题目,均应独立地完成。

待做完第一、二个未知物后,在课堂里做几道第九章中的问题并对结构与化学反应、光谱数据之间的联系进行讨论,这样做将是有益的。

实验室作业——未知物 通过利用光谱数据和化学反应,学生有可能在为时15周的学期内做完六至八个单一的化合物和两个混合物(每个含两至三种组份)。

向每位学生发一个可滴定的酸作为第一个未知物,这对于迅速着手工作和以实例阐明系统鉴定的大纲可能是有用的。向学生讲清该物质是可以滴定的,要求他们必须作元素分析,测定熔点和沸点,测定中和当量并算出可能的分子量^[2]。然后,若该未知物含卤素或氮,学生就必

须选择和尝试作三至四(但不要更多)个分类试验。接着,借助于查询酸类一览表(见书末酸的附表),拟出一张可能化合物及其衍生物的名单。作一个衍生物,並连同报告一起上交(见第2.11节)。此第一个未知物必须在每次为时3小时的两次实验课内加以完成。

其它未知物应选用含有多种官能团的化合物,以便在该方面积累经验。

在学生完成了预试验、溶解度分类试验和元素分析之后,往往需要检查一下他们的工作进展。我们竭力建议对每个学生的最初第一、二个未知物作这样的检查。

未知物的纯度 尽管尽最大努力供应具有高纯度的化合物作为样品,学生和指导教师仍应清楚地认识到以下事实,即许多有机化合物在贮存相当长时间后会分解或会与氧气、潮气或二氧化碳起作用。此类样品会有宽熔程或有宽沸程,通常低于文献值。因此,学生对于每个未知物都需作一个熔点或沸点的实测值报告。指导教师应核实这些数据,必要时要告诉学生用重结晶法或蒸馏法提纯样品並再测定提纯后的样品的物理常数。这样做可避免浪费时间,还可避免受挫于相互抵触的数据(阅读第2.3节)。

未知物的数量 一般情况下,建议用如下的量:

未知物1号,一种可滴定的酸^[2],4克固体或10毫升液体

未知物2号,3克固体或8毫升液体

未知物3号,2克固体或5毫升液体

未知物4号,1克固体或5毫升液体

混合物应含每种成分4至5克。注:若样品需提纯,应向学生供应超额数量的样品。

以上所列的量基本上属于“常量级”未知物;使用诸如薄层色谱和气相色谱法之类的分析技术和仪器足可使未知物样品数量顺利地减缩到上列量的20%左右。若为后一情况,亦即使用微量级样品,那末在第六章中所述的化学试验和衍生物制备操作的规模均应相应缩减。

临近期末时,当学生的实验技术已臻完善且能熟练地解释反应时,就有可能借助半微量技术^[3],在分类试验和衍生物制备中使用数量更少的试剂,从而可用甚至更少量的样品进行操作。可将指导条款加以修改,並使用半微量仪器。供本课程用的这类仪器由 Konets Glass 公司供应。名称是成套的 Bantam 玻璃仪器。

节约时间须知 对实验工作事先作好计划是颇为重要的。为做到此点,在一次实验课里把几个未知物的元素分析、物理常数、溶解度试验以及红外和核磁共振谱都收集齐全。这种信息应在笔记本中仔细记录完整,然后在下次实验课前夕加以综合(並对这些步骤的每一步作讨论)。拟订好拟加尝试的几个选定的分类试验的表,並于翌日在实验室中加以施行。有时可拟订好一张可能的化合物和需做的衍生物的表。重要的是,我们要指出,对于某一给定的化合物,应做30个分类试验中的少数几个。无须做两种以上衍生物;通常一个衍生物便可表明独特性了。我们的目的是尽可能有效地利用第二章里概括的系统性步骤的程序。

指导教师应指导学生用合乎逻辑的推导过程去求得正确的鉴定结果。未知物的结构一经确定,对试验反应和光谱的理解自然就变得清楚了。若早些阅读第九章,会给这一阶段,即从实验观察来推导结构的实践带来方便。增长这种能力的方法之一是教师在黑板上写出一个结构式,要求学生预料其溶解度性质並选择合适的分类试验。

为使本教程内的鉴定工作与实际研究工作紧密联系起来,指导教师可选择几个典型天然产物,例如烟碱, D-核糖, 喹宁, 青霉素 G, 维生素 B₁ 等作为实例,並回顾推导其结构时所用的鉴定反应。新近的文献也提供红外、紫外以及核磁共振谱在确定结构方面的价值的例子。

分类试验和衍生物制备中所用反应的历程方面的知识要求对官能团及其电子结构有所理解。

全书遍布着许多原始论文、专著、参考书等文献。其中有许多在一学期的课程中是用不上的。然而,挑选这些引证是为了替将来的工作提供有价值的起始资料,且它们对高年级生和研究生的研究工作会有很大用处。

为每章或将几章中的一些部分做成一套索引性的表格,将大大有利于本书的利用。与其说在编制索引性的表格上花费了时间,倒不如说在快速地找到鉴定官能团用的实验操作、制备衍生物用的实验操作以及衍生物表时回收了更多的时间。

指导教师和学生均应始终遵守安全条例。在实验室时,都应一直戴上安全眼镜,並应熟悉事故的处理办法。

1.4 实验室安全和急救

化学实验室可说是已知的最危险的工作场所之一,特别是如果不予重视的话。本节要讨论一些来不及向实验室以外的单位求助时必须使用的安全操作。

重要的是要知道一旦实验室发生事故而需找行家帮助时那些要找的人和设备的所在地。指导教师必须持有下列电话号码,以便迅速得到行家的帮助:

救护车,救火会,校医,警察,毒品管理中心,美国红十字会,校保健中心。

表 1.1 某些常见毒品及其引起的症状

酸和碱	能灼伤和腐蚀所接触的组织,能烂穿人的胃。
醇类	对中枢神经系统有强烈镇静作用。
氰化物	几乎极少量的氰化物即可使受害者虚脱,随后因呼吸停顿而迅即死亡。可经由口、呼吸、或通过伤口、或通过皮肤而进入体内。(用于杀鼠剂或杀蚊剂中。)
氰化物和一氧化碳	通过与血液的载氧系统结合从而阻挡向人体致命部位输送氧气。
硫化氢	易燃、有毒气体,带有臭蛋味。在空气中,稀达0.002毫克/升的浓度即可被觉察。非常危险:吸气一至二次后在几秒钟内可能发生虚脱、昏迷和死亡。连续接触会不知不觉地出现嗅觉疲劳。较低的浓度可引起粘膜发炎,头痛,恶心,疲乏。
铅	急性铅中毒可导致厌食,呕吐,不适,痉挛,永久性脑损伤。慢性中毒可出现体重减轻,虚弱,贫血。
汞	危险品,因有相当挥发性(25℃时的蒸气压为 2×10^{-3} 毫米)且易被呼吸道系统、整体皮肤、胃肠系统所吸收。金属汞或其盐类急性中毒时会引起皮肤、粘膜受蚀,严重恶心,呕吐,腹痛,腹泻,肾病,並在十天内死亡。慢性中毒导致口腔和齿龈发炎,持续过量唾液分泌,牙齿松动,肾病,肌肉震颤,痉挛,抑郁症,性情改变,烦躁易怒,神经质。解毒药:2,3-二巯基丙醇(BAL)。
甲醇	对视神经有特殊退化作用。若喝入哪怕很少量甲醇也会造成永久性伤害和致盲。
苯肼	使红血球发生溶血作用。
除虫菊酯	(存在于杀虫剂中)产生高度兴奋,筋肌运动失调,肌肉麻痹和呼吸麻痹。
硝酸银	接触皮肤或粘膜时会引起腐蚀和刺激作用。吞咽硝酸银能导致严重胃肠炎並最后致死。

在化学实验中,应能随时取到下列物品中的大多数;这张清单中所列的物品和这些物品的品名可因当地安全规则而异:灭火毯,灭火器,洗眼喷水器,淋浴喷嘴,急救箱,被酸或碱灼伤时用的冲洗器。

表 1.2 一些不应作人工催吐的毒物

如果有人咽下下列任何药品, 不得作人工催吐。应令其服牛奶或水: 1 至 5 岁者服 1 至 2 杯, 5 岁或 5 岁以上者可多达 1 夸脱。	
氨 ^a	石灰(氧化钙) ^a
苯	碱液(氢氧化钠) ^a
漂白粉(次氯酸钠) ^a	石脑油(石油醚)
石炭酸 ^b 消毒剂	油漆稀释剂和去漆剂
杂酚油	松油
去污剂 ^a	碳酸钠 ^a
干洗液	强酸
汽油	马钱子碱
煤油	晶碱(碳酸钠) ^a

^a 由于这些标有 a 的都属碱性腐蚀物, 故可服牛奶和水, 也可服醋或任何果汁。

^b 酚性。

实验室的所有事故不论是否已予处理均须报告, 这是绝对必要的。还有一件重要的事是, 受伤者出实验室去进行治疗时一定要有人陪同, 伤者万一晕倒, 势必会加重伤势。

大多数单位都有急救机构, 其中包括红十字会, 地方性的(例如志愿性的)救护车队和与卫生单位合办的机构。

实验室里的大多数试剂都有毒, 了解各种毒品所引起的症状是很重要的(表 1.1)^[4]。如能确定某人咽下的毒品类别, 就可查询毒品单以便决定是否应作人工催吐。表 1.2 列示了不应作人工催吐的毒品单; 在大多数情况下呕吐势必造成腐蚀性毒品经过体内娇嫩的器官而重新吐出。应饮服液体以稀释毒品, 正如表 1.2 中所指出者。表 1.3 列出了必须作人工催吐的毒品单; 表中有关于如何作人工催吐的指导。

表 1.3 必须作人工催吐的毒品^a

醇(乙醇)	樟脑
醇(甲醇)	甲醛
抗冻剂(乙二醇)	驱虫剂
硼砂	

^a 催吐时, 可抓咽喉部深处

图 1.1 以图示说明了治疗出血和进行人工呼吸的方法。表 1.4 简要地列出了许多标准急救手续。

最后, 将一批拟推荐给化学图书馆的参考书罗列于下; 所有这些参考书都有关于急救和安全方面的内容。

CRC Handbook of Laboratory Safety, 3rd ed., edited by N. V. Steere (Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1971).

Merek Index, 9th ed., edited by Martha Windholz (Merck Company, Rahway, N. J., 1976).

Dangerous Properties of Industrial Materials, 4th ed., edited by N. F. Sax (Van Nostrand Reinhold, New York, 1975).

The Toxic Substances List (U. S. Department of Health, Education and Welfare,