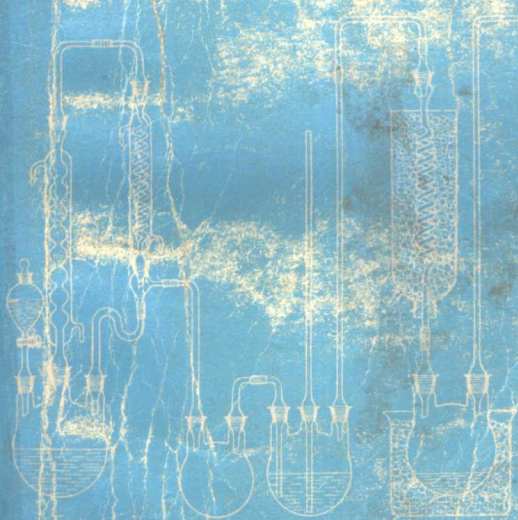


有机化学实验技术

《有机化学实验技术》编写组 编



科学出版社

有机化学实验技术

《有机化学实验技术》编写组 编

科学出版社

1978

内 容 简 介

本书分四部分：一、实验室基础知识，如实验室注意事项、危险药品的使用和保管、常用有机溶剂及试剂的纯化及玻璃工作的基本技术等；二、有机化合物的分离和提纯，如蒸馏、分馏、蒸气蒸馏、减压蒸馏、结晶与升华、提取、色谱分离等；三、物理性质的测定和应用，如熔点、沸点、折光率、旋光度、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱、质谱等；四、催化氢化实验技术。书末附有一些常用的数据表。

本书可供化工厂、制药厂、大专学校及有关科研单位从事有机化学工作的人员参考。

有机化学实验技术

《有机化学实验技术》编写组 编

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

上海商务印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1978年10月 第一版 开本：787×1092 1/32

1978年10月第一次印刷 印张：10 1/2

印数：0001—119,430 字数：237,000

统一书号：13031·825

本社书号：1179·13—4

定 价：0.85 元

目 录

第一章 实验室基础知识	1
第一节 实验室注意事项	1
一、实验前的准备工作	1
二、实验中的注意事项	2
三、实验后的问题	4
第二节 危险药品的使用与保管	5
一、易燃化学药品	5
二、易爆炸化学药品	7
三、有毒化学药品	9
第三节 常用有机溶剂的纯化	14
1. 环己烷 2. 正己烷 3. 石油醚 4. 苯 5. 甲苯	
6. 甲醇 7. 乙醇 8. 异丙醇 9. 乙醚 10. 1,2-二	
甲氧基乙烷 11. 四氢呋喃 12. 二氧六环 13. 丙酮	
14. 甲乙酮 15. 醋酸乙酯 16. 二氯甲烷 17. 三氯	
甲烷 18. 四氯化碳 19. 1,2-二氯乙烷 20. 1,1,2,2-	
四氯乙烷 21. 硝基甲烷 22. 硝基苯 23. 乙腈 24.	
吡啶 25. 甲酰胺 26. N, N-二甲基甲酰胺 27. 二硫	
化碳 28. 二甲亚砷 29. 乙二醇单醚 30. 二甘醇单醚	
第四节 常用试剂	29
1. 活性炭 2. 铜粉 3. 氯化亚铜 4. 氰化亚铜 5.	
红磷 6. 钠砂 7. 钠汞齐 8. 锌汞齐 9. 氨基钠	
10. 乙醇钠 11. 氢化钠 12. 溴 13. 水合肼 14. 曼	
氏试剂 15. 碘甲烷 16. 硫酸二甲酯 17. 多聚磷酸	
酯 18. 氯化亚砷 19. 氯化氢 20. 溴化氢 21. 光气	
第五节 玻璃工作的基本技术	38
一、吹制玻璃仪器的基础知识	38

二、怎样拉尾管	40
三、玻璃管弯头的烧法	41
四、怎样做套橡皮管的玻璃接头	42
五、圆底如何封闭	42
六、拉毛细管	43
七、玻璃管的对接	45
八、玻璃管的侧接	47
九、玻璃活塞打不开怎么办	49
十、切割玻璃管的基本方法	50
第六节 主要元素的定性试验	51
一、钠熔法	51
(一)硫的检定(二)氮的检定(三)卤素的检定(碘, 溴, 氯的鉴别)	
二、高锰酸银热分解产物氧化法	53
(一)氮的检定(二)硫的检定(三)氟的检定(四)氯的检定	
(五)溴的检定(六)碘的检定	
第二章 分离和纯化	57
第一节 蒸馏、分馏和水蒸气蒸馏	57
一、蒸馏	57
(一)蒸馏的一般操作(二)蒸馏烧瓶和冷凝管的选择(三)加热浴的选择(四)蒸馏过程中的注意事项	
二、分馏	62
(一)分馏的基本原理(二)分馏柱的式样和填充以及分馏设备的安装(三)分馏的操作过程	
三、水蒸气蒸馏	70
(一)水蒸气蒸馏的意义(二)水蒸气蒸馏的基本原理(三)水蒸气蒸馏的装置	
第二节 减压蒸馏	74
一、减压蒸馏的意义	74
二、真空度的划分和获得	75
三、真空度的测量	78
四、真空系统的一些有关问题	80

五、真空系统的装置及注意事项	82
六、减压蒸馏装置及操作的注意事项	85
七、分子蒸馏	88
第三节 结晶与升华	90
一、结晶	90
(一) 结晶的意义及其基本原理(二)溶剂的选择(三)热溶 液的制备及热过滤(四)结晶析出及滤集(五)小量及微量 物质的结晶	
二、升华	100
(一) 升华的意义及其基本原理(二)升华装置	
第四节 提取	104
一、从溶液中提取物质的方法	105
(一) 基本原理(二)提取方法(三)提取溶剂的选择	
二、从固体中提取物质的方法	111
第五节 干燥	112
一、干燥的意义	112
二、液体的干燥	113
三、固体的干燥	121
四、气体的干燥	124
五、分子筛应用的一般介绍	126
第六节 色谱分离	128
一、色谱分离的基本原理及其应用	128
二、柱色谱	130
三、薄膜塑料柱色谱	135
四、薄层色谱	138
五、纸色谱	145
第七节 气相色谱和高速液相色谱	147
一、气相色谱	147
(一) 气相色谱的意义(二)仪器及其主要部件(三)基本原 理及其在有机合成中的应用	
二、高速液相色谱	154
(一) 高速液相色谱的意义(二)仪器及其主要部件(三)基 本原理及其在有机合成中的应用	
第三章 物理性质的测定及应用	161

第一节 熔点和沸点的测定	161
一、熔点的测定	161
(一) 熔点的意义(二)熔点的测定(三)熔点测定中的反常现象	
二、沸点的测定	170
(一) 沸点的意义(二)沸点的半微量测定(三)影响沸点测定的几点因素	
三、温度计的标化及校正	172
(一) 全部浸入法(二)部分浸入法	
第二节 折光率和旋光度的测定	174
一、折光率的测定	174
(一) 折光率的意义(二)阿培折射计及其操作方法(三)基本原理	
二、旋光度的测定	179
(一) 旋光度的意义(二)旋光计及其基本原理(三)操作方法	
第三节 红外吸收光谱	183
一、分子的跃迁类型与吸收电磁波范围的关系	183
二、基本原理	184
三、仪器及一般操作情况	187
四、特征吸收带与化学结构的关系	189
五、对红外吸收光谱的解析	193
六、红外吸收光谱在有机化学中的应用	201
第四节 紫外吸收光谱	202
一、基本原理	202
二、仪器及一般操作情况	206
三、有机化合物的紫外吸收光谱与化学结构的关系	207
四、紫外吸收光谱在有机化学中的应用	219
第五节 核磁共振谱	221
一、仪器及其基本原理	222
二、化学位移与化学结构的关系	227
三、自旋裂分	233
四、核磁共振谱的解析及其在有机化学中的应用	240
第六节 质谱	248

一、基本原理及仪器	248
二、质谱中离子的类型	252
三、主要化合物类型的裂解方式	261
四、质谱解析及其在有机化学中的应用	271
第七节 应用物理方法测定有机化合物结构的二例	276
一、一个有机化合物结构的鉴定	277
二、一个新化合物结构的测定	283
第四章 催化氢化	289
一、催化氢化的应用范围	290
二、催化剂的制备及性质	293
三、氢化设备	299
四、催化氢化操作时的安全问题	303
五、高压氢化的操作过程	305
附录	310
1. 常见元素的原子量表	310
2. 盐酸溶液密度及百分组成表	311
3. 硫酸溶液密度及百分组成表	311
4. 硝酸溶液密度及百分组成表	312
5. 醋酸溶液密度及百分组成表	312
6. 氢溴酸溶液密度及百分组成表	313
7. 氢碘酸溶液密度及百分组成表	313
8. 发烟硫酸密度及百分组成表	313
9. 氢氧化铵溶液密度及百分组成表	314
10. 氢氧化钠溶液密度及百分组成表	314
11. 氢氧化钾溶液密度及百分组成表	315
12. 碳酸钠溶液密度及百分组成表	315
13. 乙醇水溶液密度及百分组成表	316
14. 重氢溶剂中残留氢的化学位移	317
15. 质谱中部分常见碎片离子的质量和和可能的组成	317
16. 四位对数表	322

第一章 实验室基础知识

第一节 实验室注意事项

关于这个问题,将分为实验前的准备工作,实验中的注意事项和实验后的问题三个方面来叙述。

一、实验前的准备工作

实验做得好不好,与实验前的准备有关。

(一)科学实验是认识客观,改造客观的实践。在进行每一项实验之前,首先应对所进行的实验方法做周密的调查,根据具体情况,制定实验设计。

(二)一个化合物的合成,往往要经过几个中间产品的制备,才能得到。为了多快好省地进行实验,凡没有亲自实践过、对反应情况不熟悉以及合成未知化合物的,均应从少量试制开始,待熟悉和掌握反应情况后,再进行大量制备。

(三)每次实验开始前,要事先根据实验的具体操作步骤和条件,做好提纲,全盘考虑,准备好适当的玻璃仪器和适当规格的原料药品。对可能发生危险的实验,应做好预防事故的措施。同时,还要计划和安排好当天的工作,尽量有效地利用工作时间,提高工作效率。

(四)玻璃仪器要事先洗涤干净,以备随时应用。一般都是应用去污粉或合成洗衣粉洗刷干净后(如用标准磨口仪器,注意不用去污粉洗刷磨口,以免影响磨口质量,可用合成洗衣粉洗刷),用水冲洗。如有必要可用洗液洗涤,再用水冲洗;需

要时可用少量蒸馏水漂洗。洗后放于晾干架上晾干。

(五)有些实验在无水条件下操作,要事先准备无水溶剂。使用的玻璃仪器必须干燥,否则影响实验结果。应将在室温已经晾干的玻璃仪器放入烘箱内,在 $100-110^{\circ}\text{C}$ 烘干 1—2 小时。取出后放入干燥器内冷却,或即装置,并加以防潮措施。如玻璃仪器过长或过大,不能放入烘箱内干燥,可用少量乙醇、乙醚依次洗涤后,用电吹风机吹干后立即应用。在空气湿度较大时,更要注意玻璃仪器的干燥。

二、实验中的注意事项

(一)认识来源于实践。在实验过程中,必须注意实验条件的掌握,因为化学反应与温度、压力、时间、各种原料和溶剂用量的比例,以及原料加入先后次序有关。同时,还必须注意观察反应情况,并把所观察到的一切现象详细记录下来。

(二)目前,国内已有不少实验室采用标准磨口玻璃仪器,为合成工作提供了很大的方便。但还不能完全代替软木塞或橡皮塞。在有机化学实验室中,一般应尽量用软木塞,其优点是不被某些有机溶剂所溶胀,但在要求封闭严密的实验,如减压蒸馏,必须使用橡皮塞。

塞子的大小应恰与玻璃瓶口或冷凝管口相适合。塞进瓶口或管口部分,不能少于本身高度的 $1/3$,也不能多于 $2/3$ 。软木塞在钻孔前要在压塞机内压紧,防止钻孔时破裂。橡皮塞钻孔时,可涂少量润滑剂(如甘油,水等),以减少摩擦。

(三)有些实验需要回流搅拌,电动搅拌器应垂直装置,注意减少摩擦。应根据实验的要求,或是依据反应溶液的粘度,调节搅拌器的速度。对非均相反应的混合物,更应给予良好的搅拌。如要使用温度计,应装置在搅拌棒的转动范围以外,以防破损。应先搅拌,后加热回流。使用玻璃仪器,应先检查

是否完整无损。装置时铁夹要夹得松紧适宜，过紧易于夹坏仪器，过松则仪器易于脱落。如需使用氯化钙干燥管，应注意通气是否良好。使用磨口玻璃仪器，要用润滑剂如凡士林，在磨口上涂上薄薄一层，使磨口之间接触紧密。

(四)根据实验的要求，计算用量。称量前要检查药品瓶签是否与所需药品及其规格相符。称时不得使药品污染天平盘，随时记下使用砝码的重量，称毕加以复核。称量应在天平的最大负重量以下。有的液体药品可从它的比重折算成体积后用量筒量取。

(五)使用金属钠时应戴眼镜和使用镊子。金属钠外层的氧化钠应该完全切除。切时要尽量地薄，直至出现金属钠光泽为止。切好后放入液体石蜡内称量，擦干使用。凡与金属钠接触过的用具或纸等，均应仔细检查有无金属钠残留，残留的金属钠屑均应及时用乙醇处理，俟反应完毕后，再用水处理。切除下来的废钠片仍放在液体石蜡内，集中处理。

(六)实验室经常使用玻管和玻棒制成各种弯管和搅拌棒。割断时，要用布裹住，割断以后两端要烧圆滑，以免损伤仪器和手。若将玻管插入软木塞或橡皮塞中，也要用布裹住，不断旋转而入。有时可在塞孔中涂些甘油助滑。注意不可用力过猛，手握的地方尽可能靠近塞子，不要把弯管玻璃的弯角处当作旋柄来用力，以防折断而受伤。

(七)搬运气体钢筒时要轻轻移动，开启阀门要轻。气体通入溶液以前，要先试好气体的流速，再通入溶液，根据实验的要求，装置洗涤或干燥系统。气体钢筒应放于墙角阴凉处，并防止倒翻。

(八)实验室内仪器和药品应分类登记保管，特别是易燃、易爆和剧毒药品必须妥善保管。使用时应注意安全操作（详见第二节）。

(九)经常注意实验室内空气流畅。凡发生有害气体的实验应在通风橱内操作。实验完毕后,要及时整理,经常保持实验台面、地面、仪器、水槽等的整洁。实验台上尽量不放与本实验无关的仪器药品。下班前或离开实验室前都要洗手。

(十)在工作时间内必须严肃认真,重视实验室的安全。实验进行时如需离开,要有人代管,交待清楚。使用剧毒药品时,一般都应在通风橱内操作,并根据其毒理特性,或戴上眼镜、防护面罩,或戴上防护手套等。使用易燃、易爆药品时,应远离火源。蒸馏或回流易燃溶剂时,仪器装置要严密,保持冷凝管内流水畅通。蒸馏易爆试剂时,例如无水肼、含过氧化物醚类,不能蒸干,以免发生爆炸。减压蒸馏时,要仔细检查仪器有无裂痕,能否耐压。要用圆底烧瓶,切不可选用三角瓶作为受器。用水泵抽气时,要经常留意水压的变化,以免水倒吸。如用真空干燥器抽气,还需用布包裹好,以防干燥器炸裂。下班前或离开实验室前应检查水、电、煤气是否关闭。有机合成实验室虽容易发生各种事故,但只要思想上重视安全,加强政治责任心,严格遵守必要的操作规程,预防或避免事故的发生,是完全可能的。

三、实验后的问题

(一)要及时整理实验记录。实验记录的内容,大体上应包括实验日期,化合物名称或结构式,反应方程式,原料规格及用量,具体操作程序和条件,操作中观察到的现象,分离纯化方法,产物产率和物理常数以及其它应该注意的事项等等。

(二)要及时总结经验。将实验过程中所得的第一手材料(包括正常和反常两个方面),要加以去粗取精、去伪存真、由此及彼、由表及里的思索,从而引出正确的结论来。特别是实

验失败后,不要盲目地重复,要养成分析的习惯,学会分析的方法,提出解决的办法。

(三)要及时清洗仪器。使用过的仪器,特别是磨口仪器在实验完毕后应及时拆开清洗。不要放置过长时间,以防磨口拆不开。凡合成有毒物质用过的仪器,或盛过有毒试剂的瓶子,应先消毒后再清洗。对实验室三废处理的基本原则是:不腐蚀或堵塞下水管道,不影响环境保护,不造成着火、爆炸事故。

(四)要及时回收溶剂。对一切可以回收的溶剂应及时处理,回收再用。对剩余的中间产品要登记、保管好,以利交流,互通有无。

第二节 危险药品的使用与保管

化学工作者每天都要使用各种各样的化学药品进行工作,而化学药品很多是有毒的、可燃的或具有爆炸性的。同时我们还经常合成各种各样的新化合物,它们的性质我们还不能事先全面掌握,因此,很容易造成不同程度的危险,但只要我们思想上重视和正确地使用和保管,是完全可以驯服它们为人民服务的。

根据常用的一些化学药品的危险性质,可以大略分为易燃、易爆炸和有毒三类,现分述如下:

一、易燃化学药品

可燃气体:氨、乙胺、氯乙烷、乙烯、煤气、氢、硫化氢、甲烷、氯甲烷、氧、二氧化硫等。

易燃液体:汽油、乙醚、乙醛、二硫化碳、石油醚、苯、醇、丙酮、甲苯、二甲苯、苯胺、乙酸乙酯、氯苯、氯甲醛等。

易燃固体: 红磷、三硫化二磷、萘、镁、铝粉等。

自燃物质: 黄磷等。

从以上可以看出大部分有机溶剂都是易燃物质。而我们又经常使用它们, 如果偶一不慎, 使用或保管不当, 就极易造成燃烧事故, 使工作遭到损失, 甚至造成人身事故或火灾。故必需特别注意下列各项:

(一) 实验室内不要保存大量易燃溶剂, 少量的也须密塞, 切不可放在开口容器内, 须放在阴凉处, 并远离火, 不能近电源及暖气等。对橡皮腐蚀者不得用橡皮塞。

(二) 可燃性溶剂均不能直火加热, 必须用水浴, 油浴或可调节电压的加热包。蒸馏乙醚或二硫化碳时, 更应特别注意。最好用预先加热的或通水蒸气加热的热水浴, 必须远离火源。

(三) 蒸馏、回流易燃液体时, 防止迸沸及局部过热, 瓶内液体不得超过 $1/2$ — $2/3$ 量, 加热中途不得加入浮石或活性炭, 以免暴沸冲出着火。

(四) 注意冷凝管水流是否流畅, 干燥管是否阻塞不通, 仪器连接处塞子是否紧密, 以免蒸气逸出着火。

(五) 易燃蒸气大都比空气重 (如乙醚较空气重 2.6 倍), 能在工作台面流动, 故虽在较远处火焰, 亦能使其着火, 尤其处理较大量乙醚时, 必须在没有火源而通风的实验室中进行。

(六) 用过的溶剂不得倒入下水道, 必须设法回收。含有有机溶剂的滤渣不能丢入敞口的废物缸内, 燃着的火柴头切不能丢入废物缸内。

(七) 金属钠、钾遇水易起火, 故须保存在煤油或液体石蜡中, 不能露置空气中。如遇着火, 可用沙或石棉布扑灭。不能用四氯化碳灭火器, 因其与钠或钾易起爆炸反应。二氧化碳泡沫灭火器能加强钠或钾火势, 亦不能用。

(八)某些易燃物质,在空气中能自燃,如黄磷,必须保存在盛水玻璃瓶中,再放在金属筒中,但不得直接放在金属筒中,以免腐蚀。自水中取出后,立即使用,不得露置空气中过久。用过后必须采取适当方法销毁残余部分,并仔细检查有否散失在桌上或地面。

如实验室发生燃烧事故,首先关闭火源(煤气灯)、电源,速将可燃物移开。必须保持镇静,不要慌乱。

1. 容器内着火,可用湿布或木板盖灭。

2. 溶剂泼倒后着火,用沙、麻袋或灭火器扑灭,不要用水冲,因大多数有机溶剂不溶于水,浮于水面,会因水流而扩大燃烧面。

3. 衣服着火,可用麻袋裹灭,或赶快卧倒在地上滚灭,切勿跑跳。如实验室有淋浴设备,可用水扑灭。

4. 烧伤处理,轻伤涂甘油、鸡蛋清或烧伤油膏(麻油或花生油与石灰水配成)。如受伤较重,速送医院治疗。

二、易爆炸化学药品

(一)许多放热反应一开始之后,就以较高速率进行,生成大量的气体,而引起猛烈的爆炸,造成事故,有时伴随着发生燃烧。

气体混合物反应速度随成分而异,当反应速度达到一定时,即将引起爆炸,如氢气与空气或氧气混合达一定比例,遇到火焰就会发生爆炸。乙炔与空气亦可成爆炸混合物。汽油、二硫化碳、乙醚的蒸气与空气相混,亦可因一小火花或电火花导致爆炸。

我们经常使用的乙醚,不但其蒸气能与空气或氧混合,形成爆炸混合物,同时由于光线或氧的影响,可被氧化成过氧化物,其沸点较乙醚高。在蒸馏乙醚时,其浓度渐高,最后发生

爆炸。所以无论是什么规格乙醚，取用时均须先检定其中是否已有过氧化物。一般可用碘化钾或低铁盐与硫氰化钾试验，如证明有过氧化物存在，必须用硫酸亚铁酸性溶液处理后再用。过氧化物存在不但发生爆炸，亦将影响实验，产生副反应。此外如二氧六环、四氢呋喃及某些不饱和碳氢化合物，如丁二烯，亦可因产生过氧化物，而引起爆炸。

一般说来，易爆炸物质的组成中，大多含有以下原子团：

$-\text{O}-\text{O}-$	臭氧、过氧化物
$-\text{O}-\text{Cl}$	氯酸盐、高氯酸盐
$-\text{N}-\text{Cl}$	氮的氯化物
$-\text{N}=\text{O}$	亚硝基化合物
$-\text{N}=\text{N}-$	重氮及叠氮化合物
$-\text{N}=\text{O}$	雷酸盐
$-\text{NO}_2$	硝基化合物(三硝基甲苯、苦味酸盐)
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	乙炔化合物(乙炔金属盐)

单独自行爆炸的有：高氯酸铵、硝酸铵、浓高氯酸、雷酸汞、三硝基甲苯……。

混合发生爆炸的有：

1. 高氯酸+酒精或其它有机物；
2. 高锰酸钾+甘油或其它有机物；
3. 高锰酸钾+硫酸或硫；
4. 硝酸+镁或碘化氢；
5. 硝酸铵+酯类或其它有机物；
6. 硝酸铵+锌粉+水滴；
7. 硝酸盐+氯化亚锡；
8. 过氧化物+铝+水；
9. 硫+氧化汞；

10. 金属钠或钾+水.

氧化物与有机物接触,极易引起爆炸. 在使用浓硝酸、高氯酸、过氧化氢等时,必须特别注意.

(二)工作中须注意之点:

1. 进行可能发生爆炸的实验,必须在特殊设计的防爆炸地方进行. 使用可能发生爆炸的化学药品,必须做好个人防护——戴面罩,在不碎玻璃通风橱中进行操作,并设法减少药品用量,或减低浓度(如 40% 过氧化氢易爆炸, 95% 肼易爆炸,浓度低危险性小),进行小量试验. 不了解性能的实验,必须先了解清楚,然后动手,切不可大意.

2. 乙醚应放置在阴凉远火处,取用前必须检查有否过氧化物.

3. 苦味酸须保存在水中.

4. 易燃易爆有机溶剂不许倒入下水道,否则有燃烧爆炸危险.

5. 易爆炸残渣必须妥善处理,不得任意乱丢. 卤氮化物可用氨使成碱性销毁,叠氮化物及雷酸银可经酸化销毁,过氧化物用还原方法销毁. 总之实验后必须妥善处理,防止事故,保证安全.

除以上化学药品引起爆炸外,亦可因温度突变发生爆炸. 如:加水入硫酸.

锌加硫酸制氢时,如气体发生瓶中温度骤降,集气槽内水很易倒入,可能引起爆炸.

三、有毒化学药品

我们日常接触的化学药品,有个别的是剧毒药,使用时必须十分谨慎;有的药品经长期接触或接触过多后,也会产生急性或慢性中毒,影响健康,也必须十分注意. 但在提高警惕,