

高等学校试用教材

有机化学实验

大连工学院有机化学教研室编

人民教育出版社

高等学校试用教材

有机化学实验

大连工学院有机化学教研室编

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

湖南省新华印刷厂印装

1978年9月第1版 1979年2月第1次印刷

书号13012·0222 定价 0.60元

前 言

本书系根据 1977 年 11 月高等学校工科基础课化学课程教材编写会议所作决定而编写的。

本书以 1964 年周科衍等编的《有机化学实验》一书为基础并选取了近几年大连工学院有机化学实验讲义的一些内容。蛋白质的性质实验系由上海化工学院提供。全书包括有机化学实验一般知识及实验技术,有机化合物的性质实验,有机化合物的合成实验三个部分。对色谱(气相色谱、柱色谱、纸色谱、薄层色谱)及红外吸收光谱等实验技术作了初步介绍。合成实验中增添了催化脱氢等十七个实验。

在色谱和红外吸收光谱部分的编写和实验校核等工作中,大连工学院化工系分析中心和染料及中间体教研室、化工原理实验室等兄弟单位给予了热情帮助与指导。

新增加的实验内容,经过浙江大学和成都工学院进行实验校核,并提出了宝贵意见。

本书经高等学校工科《有机化学实验》教材审稿会审查。主审单位为成都工学院、浙江大学,参加审稿单位有上海化工学院、北京化工学院、华东石油学院、天津大学、广东化工学院、南京化工学院、浙江化工学院、山东化工学院、北京工业学院、天津轻工业学院、河北化工学院、河北工学院等。对审稿会上提出的许多宝贵意见,我们在可能范围内作了修改。

参加本书编写和实验校核工作的有周科衍、吴宝庆、左焕培、

袁云程、陈季曹、吕俊民、何仁、杨从贵、于秀英、汪允懋等同志。书中插图由杨从贵同志绘制。

限于编者水平，加以编写时间仓促，书中错误与不妥之处敬希读者随时指正。

编 者

1978年8月

目 录

前 言	1
第一部分 有机化学实验的一般知识和实验技术	1
一、有机化学实验的一般知识	1
1-1 实验室的一般注意事项、事故预防和急救常识	1
1-2 有机化学实验常用仪器	3
1-3 仪器的洗净和干燥	9
1-4 仪器的装配	11
1-5 塞子的处理	13
1-6 玻璃管的加工	16
1-7 实验前的准备工作、产量的计算方法和实验记录	19
二、有机化学实验技术	23
1-8 加热	23
1-9 冷却	24
1-10 搅拌和振荡	26
1-11 蒸馏	28
1-12 分馏	35
1-13 水蒸气蒸馏	37
1-14 减压蒸馏	41
1-15 干燥及干燥剂	46
1-16 过滤	49
1-17 重结晶	52
1-18 升华	54
1-19 萃取与洗涤	55
1-20 色谱分析	58
气相色谱法	58
柱色谱法	64
纸色谱法	68
薄层色谱法	71
1-21 熔点的测定和温度计的校正	74

1-22 沸点的测定	78
1-23 密度和折射率	79
1-24 红外吸收光谱	84

第二部分 有机化合物的性质实验

2-1 有机化合物的元素定性分析	91
2-2 烃的性质	93
2-3 卤素衍生物的性质	96
2-4 醇的性质	96
2-5 醛和酮的性质	98
2-6 羧酸及其衍生物的性质	100
2-7 脂肪族含氮化合物的性质	102
2-8 碳水化合物的性质	103
2-9 芳胺和重氮盐的性质	105
2-10 酚的性质	106
2-11 蛋白质的性质	108

第三部分 有机化合物的合成实验

一、烯烃的制备	110
3-1 乙烯	110
3-2 环己烯	113
3-3 2-甲基丁烯-2	115
二、卤烃的制备	117
3-4 溴乙烷	118
3-5 碘乙烷	119
3-6 1-溴丁烷	121
3-7 溴苯	123
三、醚的制备	126
3-8 乙醚	127
3-9 苯乙醚	130
四、羧酸衍生物的制备	131
3-10 乙酰氯	133
3-11 乙酐	135
3-12 乙酸乙酯	137
3-13 乙酸丁酯	144

3-14 苯甲酸乙酯	147
3-15 乙酰苯胺	148
3-16 邻苯二甲酸二正丁酯	151
五、芳香族硝基化合物的制备	153
3-17 硝基苯	154
3-18 间二硝基苯	156
3-19 对硝基苯胺	158
3-20 对硝基苯酚和邻硝基苯酚	161
六、芳胺的制备	163
3-21 苯胺	163
3-22 间硝基苯胺	166
七、芳香族磺酸钠盐的制备	167
3-23 苯磺酸钠	168
3-24 对甲苯磺酸钠	170
3-25 β -萘磺酸钠	172
八、酚的制备	174
3-26 苯酚	175
3-27 β -萘酚	177
九、重氮盐的制备及其反应产物	179
3-28 氯苯	181
3-29 甲基橙	184
3-30 对位红	186
十、氧化反应	188
3-31 己二酸	188
3-32 苯甲酸	193
3-33 对硝基苯甲酸	196
3-34 正丁醛(氧化剂法)	197
十一、缩合反应	199
3-35 异辛烯醛(2-乙基己烯-2-醛)	200
3-36 丁酮-3-酸乙酯	202
3-37 双酚A	204
3-38 肉桂酸	206
3-39 荧光黄	208
3-40 喹啉(钽杂萘)	210
3-41 蒽醌	212

十二、坎尼札罗反应	213
3-42 苯甲醇和苯甲酸	213
十三、傅列德尔-克拉夫茨反应	215
3-43 乙苯	216
3-44 苯乙酮	222
3-45 邻苯甲酰苯甲酸	224
十四、霍夫曼酰胺降级反应	226
3-46 甲胺盐酸盐	227
十五、格利雅反应	229
3-47 2-甲基丁醇-2(叔戊醇)	230
3-48 三苯甲醇	234
十六、脱氢反应	237
3-49 苯乙烯	237
3-50 正丁醛	243
附 录	246
1. 常用元素原子量表	246
2. 常用酸碱溶液密度和百分组成表	247
3. 常用酸碱溶液配制	251
4. 常用的有机化学实验参考书	252

第一部分 有机化学实验的一般知识和实验技术

一、有机化学实验的一般知识

1-1 实验室的一般注意事项、事故预防和急救常识

实验室的一般注意事项

(1) 必须遵守实验室的各项制度，听从教师的指导，尊重实验室工作人员的职权。

(2) 应经常保持实验室的整洁。在整个实验过程中，应保持桌面和仪器的整洁，应使水槽保持干净。任何固体物质不能投入水槽中。废纸和废屑应投入废纸箱内。废酸和废碱液应小心地倒入废液缸内。

(3) 对公用仪器和工具要加以爱护，应在指定地点使用并保持整洁。对公用药品不能任意挪动。要保持药品架的整洁。实验时，应爱护仪器和节约药品。

(4) 实验过程中，非经教师许可，不得擅自离开。

(5) 实验完毕离开实验室时，应把桌上的水门、电门和煤气开关关闭。

事故的预防和处理

(1) 在有机化学实验中，常使用苯、酒精、汽油、乙醚和丙酮等易挥发、易燃烧的溶剂。操作不慎，易引起着火事故。为了防止事故的发生，必须随时注意以下几点：

(i)操作和处理易挥发、易燃烧的溶剂时,应远离火源。

(ii)实验前应仔细检查仪器。要求操作正确、严格。

(iii)实验室里不许贮放大量易燃物。

一旦发生着火事故,应首先关闭煤气开关和电门,然后迅速把周围容易着火的东西移开。向火源撒沙子或用石棉布覆盖火源。有机溶剂燃烧时,在大多数情况下,严禁用水灭火。

衣服着火时,决不要奔跑,应立刻用石棉布覆盖着火处或赶紧把衣服脱下;若火势较大,应一面呼救,同时立刻卧地打滚,决不能用水浇泼。

(2)在有机化学实验中,发生爆炸事故的原因大致如下:

(i)某些化合物容易爆炸。例如,有机过氧化物、芳香族多硝基化合物和硝酸酯等,受热或敲击,均会爆炸。含过氧化物的乙醚蒸馏时,有爆炸的危险,事先必须除去过氧化物。芳香族多硝基化合物不宜在烘箱内干燥。乙醇和浓硝酸混合在一起,会引起极强烈的爆炸。

(ii)仪器装置不正确或操作错误,有时会引起爆炸。若在常压下进行蒸馏和加热回流,仪器装置必须与大气相通。

(3)使用或反应过程中产生氯、溴、氧化氮、卤化氢等有毒气体或液体的实验,都应该在通风橱内进行,有时也可用气体吸收装置吸收产生的有毒气体。

(4)当发现实验室漏煤气时,应立即关闭煤气开关,打开窗户,并通知实验室工作人员进行检查和修理。

急救常识

(1)玻璃割伤: 如果为一般轻伤,应及时挤出污血,用消毒过的镊子取出玻璃碎片,用蒸馏水洗净伤口,涂上碘酒或红汞水,再用绷带包扎;如果为大伤口,应立即用绷带扎紧伤口上部,使伤口

停止出血，急送医疗所。

(2) 火伤：如为轻伤，在伤处涂以苦味酸溶液、玉树油、兰油烃或硼酸油膏；如为重伤，立即送医疗所。

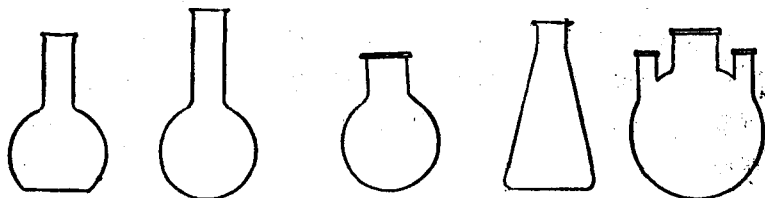
(3) 酸液或碱液溅入眼中：立即先用大量水冲洗。若为酸液，再用1% 碳酸氢钠溶液冲洗；若为碱液，则再用1% 硼酸溶液冲洗。最后用水洗。重伤者经初步处理后，急送医疗所。

(4) 溴液溅入眼中：按酸液溅入眼中事故作急救处理后，立即送医疗所。

(5) 皮肤被酸、碱或溴液灼伤：被酸或碱液灼伤时，伤处首先用大量水冲洗；若为酸液灼伤，再用饱和碳酸氢钠溶液洗；若为碱液灼伤，则再用1% 醋酸洗；最后都用水洗，再涂上药用凡士林。被溴液灼伤时，伤处立刻用石油醚冲洗，再用2% 硫代硫酸钠溶液洗，然后用蘸有甘油的棉花擦，再敷以油膏。

1-2 有机化学实验常用仪器

烧瓶(图1-1)



(a)平底烧瓶 (b)长颈圆底烧瓶 (c)短颈圆底烧瓶 (d)锥形烧瓶 (e)三口烧瓶

图1-1 烧瓶

(1) 平底烧瓶(a)适用于配制和贮存溶液，但不能用于减压实验。

(2) 圆底烧瓶能耐热和反应物(或溶液)沸腾以后所发生的冲击震动。短颈圆底烧瓶(c)，瓶口结构坚实，在有机化合物的合成

实验中最常使用。水蒸气蒸馏实验通常使用长颈圆底烧瓶(b)。

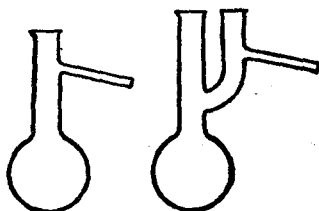
(3)锥形烧瓶(简称锥形瓶)(d)常用于用有机溶剂进行重结晶的操作,因为生成的结晶物容易从锥形烧瓶中取出来,通常也用作常压蒸馏实验的接受器,但不能用作减压蒸馏实验的接受器。

(4)三口烧瓶(e)最常使用于需要进行搅拌的实验中。中间瓶口装搅拌器,两个侧口装回流冷凝管和滴液漏斗或温度计等。

蒸馏烧瓶(图1-2)

(1)蒸馏烧瓶(a)是在蒸馏时最常使用的仪器。

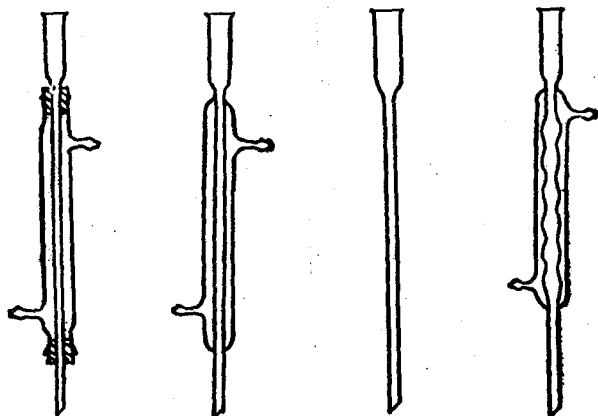
(2)克莱森(Claisen)蒸馏烧瓶(简称克氏蒸馏烧瓶)(b)最常用于减压蒸馏实验,正口安装毛细管,带支管的瓶口插温度计;容易发生泡沫或暴沸的蒸馏,也常使用它。



(a)蒸馏烧瓶 (b)克氏蒸馏烧瓶

图1-2 蒸馏烧瓶

冷凝管(图1-3)



(a)直形冷凝管 (b)直形冷凝管 (c)空气冷凝管 (d)球形冷凝管

图1-3 冷凝管

(1)直形冷凝管：(a)式冷凝管的内管和套管是用橡皮塞连接起来的，(b)式的内管和套管是玻璃熔接的。蒸馏物质的沸点在 140°C 以下时，要在套管内通水冷却；但超过 140°C 时，(b)式冷凝管往往会在内管和套管的接合处炸裂。

(2)空气冷凝管(c)：当蒸馏物质的沸点高于 140°C 时，常用它代替通冷却水的直形冷凝管。

(3)球形冷凝管(d)其内管的冷却面积较大，对蒸气的冷凝有较好的效果，适用于加热回流的实验。

漏斗(图1-4)

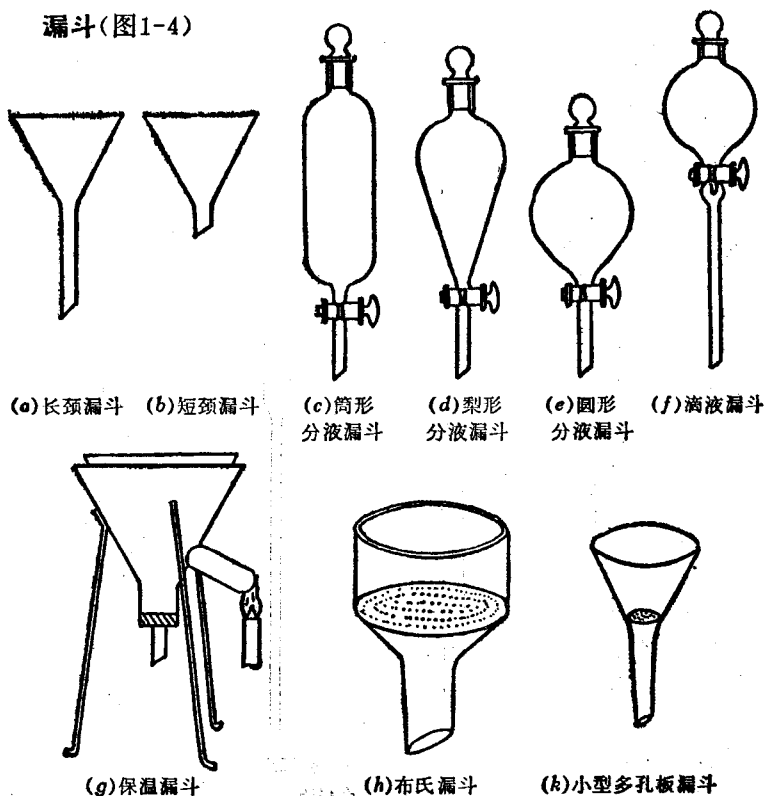


图1-4 漏斗

(1)漏斗(a)和(b)在普通过滤时使用。

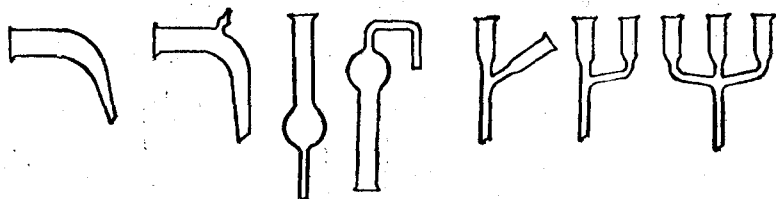
(2)分液漏斗(c)、(d)和(e),用于液体的萃取、洗涤和分离;有时也可用于滴加试剂。

(3)滴液漏斗(f)能把液体一滴一滴地加入反应器中。即使漏斗的下端浸没在液面下,也能够明显地看到滴加的速度。

(4)保温漏斗(g),也称热滤漏斗,用于需要保温的过滤。它是在普通漏斗的外面装上一个铜质的外壳,外壳与漏斗之间装水,用煤气灯加热侧面的支管,以保持所需要的温度。

(5)布氏(Büchner)漏斗(h)是瓷质的多孔板漏斗,在减压过滤时使用。小型多孔板漏斗用于减压过滤少量物质。

其他仪器(图1-5)



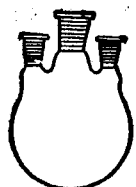
(a)接引管 (b)带支管的接引管 (c)(d)干燥管 (e)(f)二通连接管 (g)三通连接管

图1-5 常用的配件

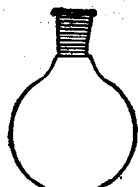
标准磨口仪器

有机化学实验中还常用带有标准磨口的玻璃仪器,总称标准磨口仪器。相同编号的标准磨口可以相互连接。这样,既可免去配塞子及钻孔等手续,又能避免反应物或产物被软木塞(或橡皮塞)所沾污。常用的一些标准磨口仪器见图1-6。

由于仪器容量大小及用途不一,故有不同的编号,通常标准磨口有10,14,19,24,29,34,40,50等种。这些数字编号系指磨口最大端直径的毫米数,相同编号的内外磨口可以紧密相接。也有用两



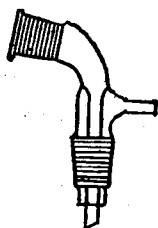
(a)三口烧瓶



(b)圆底烧瓶



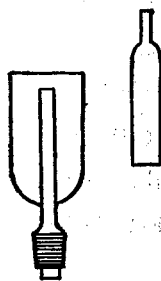
(c)锥形瓶



(d)接引管



(e)干燥管



(f)搅拌封管



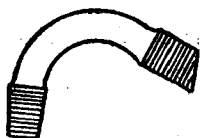
(g)顶塞



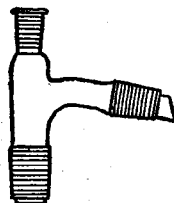
(h)大小接头



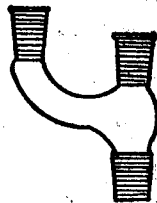
(i)温度计套管



(j)75°弯管



(k)蒸馏接头



(l)Y形管

图1-8 常用的标准磨口仪器(一)

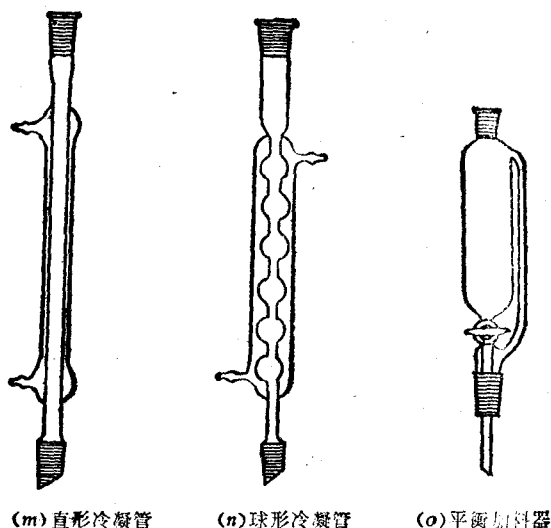


图 1-6 常用的标准磨口仪器(二)

个数字表示磨口大小的,例如: $\frac{14}{30}$ 表示此磨口最大直径为14毫米,磨口长度为30毫米。

使用标准磨口玻璃仪器时必须注意以下事项:

(1) 磨口处必须洁净,若粘有固体物质,则使磨口对接不紧密,导致漏气,甚至损坏磨口。

(2) 用后应拆卸、洗净,否则,长期放置后磨口的连接处常会粘牢,难以拆开。

(3) 一般使用时磨口无需涂润滑剂,以免沾污反应物或产物,若反应物中有强碱,则应涂润滑剂,以免磨口连接处因碱腐蚀而粘牢,无法拆开。

(4) 安装时,应注意正确、整齐,使磨口连接处不受应力,否则仪器易拆断,特别在受热时,应力更大。

1-3 仪器的洗净和干燥

仪器的洗净

仪器必须经常保持洁净。应该养成仪器用毕后即洗净的习惯。仪器用毕后即洗刷，不但容易洗净，而且由于了解残渣的成因和性质，也便于找出处理残渣的方法。例如，碱性残渣和酸性残渣分别用酸和碱液处理，就可能将残渣洗去。日子久了，就会给洗刷带来很多困难。

洗刷仪器的最简易方法是用毛刷和去污粉擦洗。有时在肥皂里掺入一些去污粉或硅藻土，洗刷的效果更好。洗刷后，要用清水把仪器冲洗干净。应该注意，洗刷时，不能用秃顶的毛刷，也不能用力过猛，否则会戳破仪器。焦油状物质和碳化残渣，用去污粉、肥皂、强酸或强碱液常常洗刷不掉，这时需用铬酸洗液。

铬酸洗液的配制方法如下：在一个 250 毫升烧杯内，把 5 克重铬酸钠溶于 5 毫升水中，然后在搅拌下慢慢加入 100 毫升浓硫酸。加硫酸过程中，混合液的温度将升高到 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。待混合液冷却到 40°C 左右时，把它倒入干燥的磨口严密的细口试剂瓶中保存起来。铬酸洗液呈红棕色，经长期使用变成绿色时，即告失效。铬酸洗液是强酸和强氧化剂，具腐蚀性，使用时应注意安全。

在使用铬酸洗液前，应把仪器上的污物，特别是还原性物质，尽量洗净。尽量把仪器内的水倒净，然后缓缓倒入洗液，让洗液充分地润湿未洗净的地方，放置几分钟后，不断地转动仪器，使洗液能够充分地浸润有残渣的地方，把多余的洗液倒回原来的瓶中。然后加入少量水，摇荡后，把洗液倒入废液缸内。然后用清水把仪器冲洗干净。若污物为碳化残渣，则需加入少量洗液或浓硝酸，把残渣浸泡几分钟，再用游动小火焰均匀地加热该处，到洗液开始冒气